

XPS und AES

– oberflächensensitive analytische Methoden –

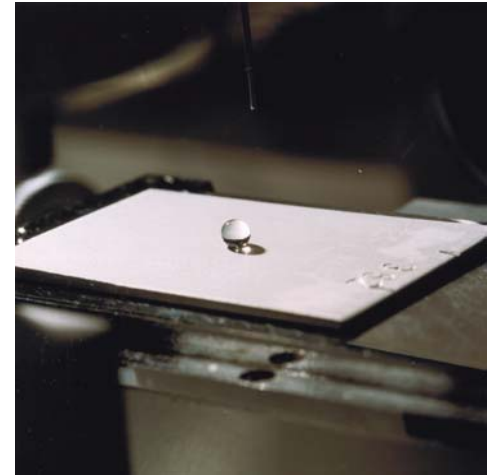
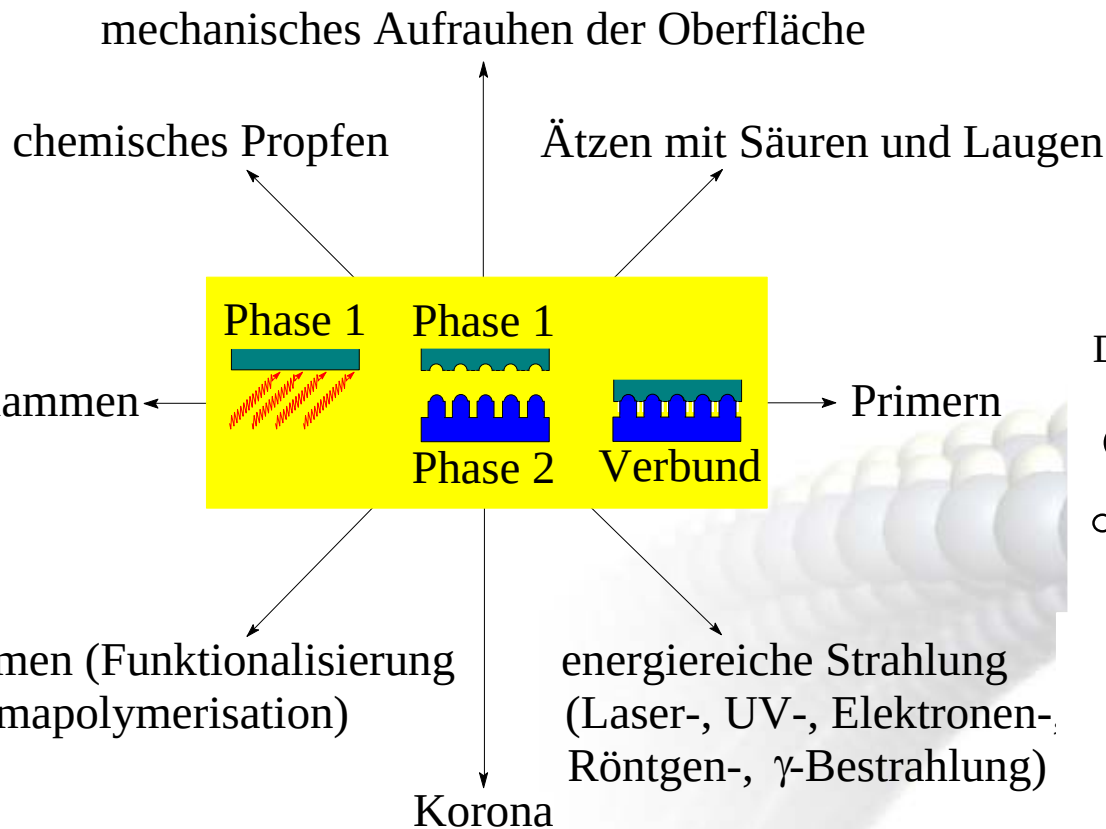
Dieter Pleul und Frank Simon

Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V.
Hohe Straße 6, 01069 Dresden

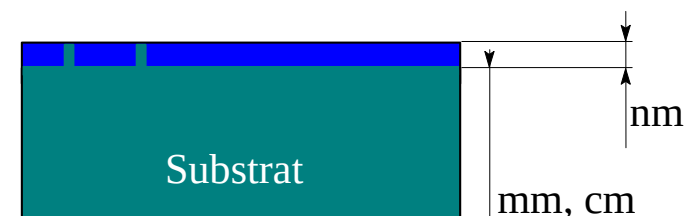
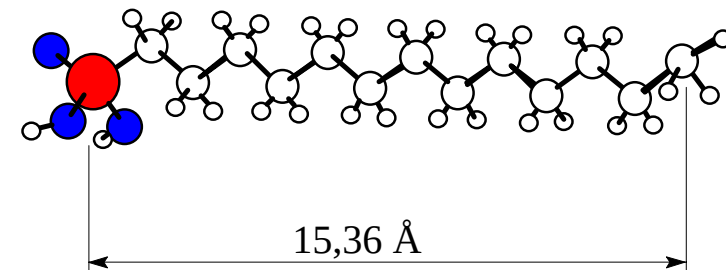
www.ipfdd.de; frsimon@ipfdd.de



Möglichkeiten zur Oberflächenmodifizierung von Polymeren



Dodecanphosphonsäure



Oberflächensensitive analytische Verfahren

Molekülspektroskopie

- Fourier-Transform Infrarot-Spektroskopie
Attenuated Total Reflectance (ATR-FT-IR)
Diffuse Reflection Infrared Fourier-Transform
Spektroskopie (DRIFT)
- Surface Enhanced Raman Spectroscopy
(SERS)
- Infrared Reflection Absorption Spectroscopy
(IRRAS auch IRAS)
- Photoakustische Spektroskopie(PAS)
- High-Resolution Electron Energy Loss Spec-
troscopy (HREEL)
- Plasmonenresonanz-Spektroskopie
- (Spektroskopische) Ellipsometrie

Elektronenspektroskopie

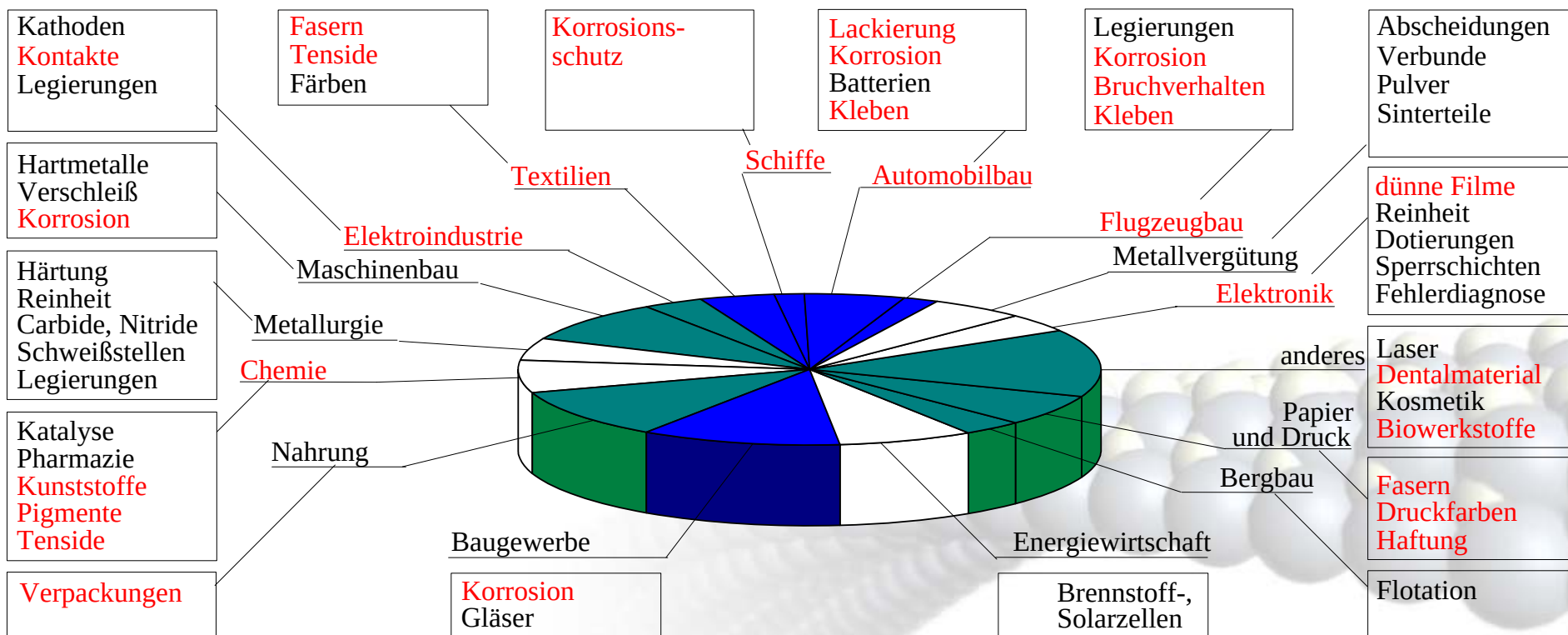
- Röntgen-Photoelektronenspektroskopie
X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) bzw.
Electron Spectroscopy for Chemical Analysis
(ESCA)
- Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie
(UPS)
- Auger Electron Spectroscopy (AES)

Oberflächenmassenspektrometrie

- Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS)
- Dynamic Secondary Ion Mass Spectrometry
Static Secondary Ion Mass Spectrometry
(SSIMS)
Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectro-
metry (ToF-SIMS)
- Sputtered Neutral Mass Spectrometry (SNMS)
- Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry
(FAB)

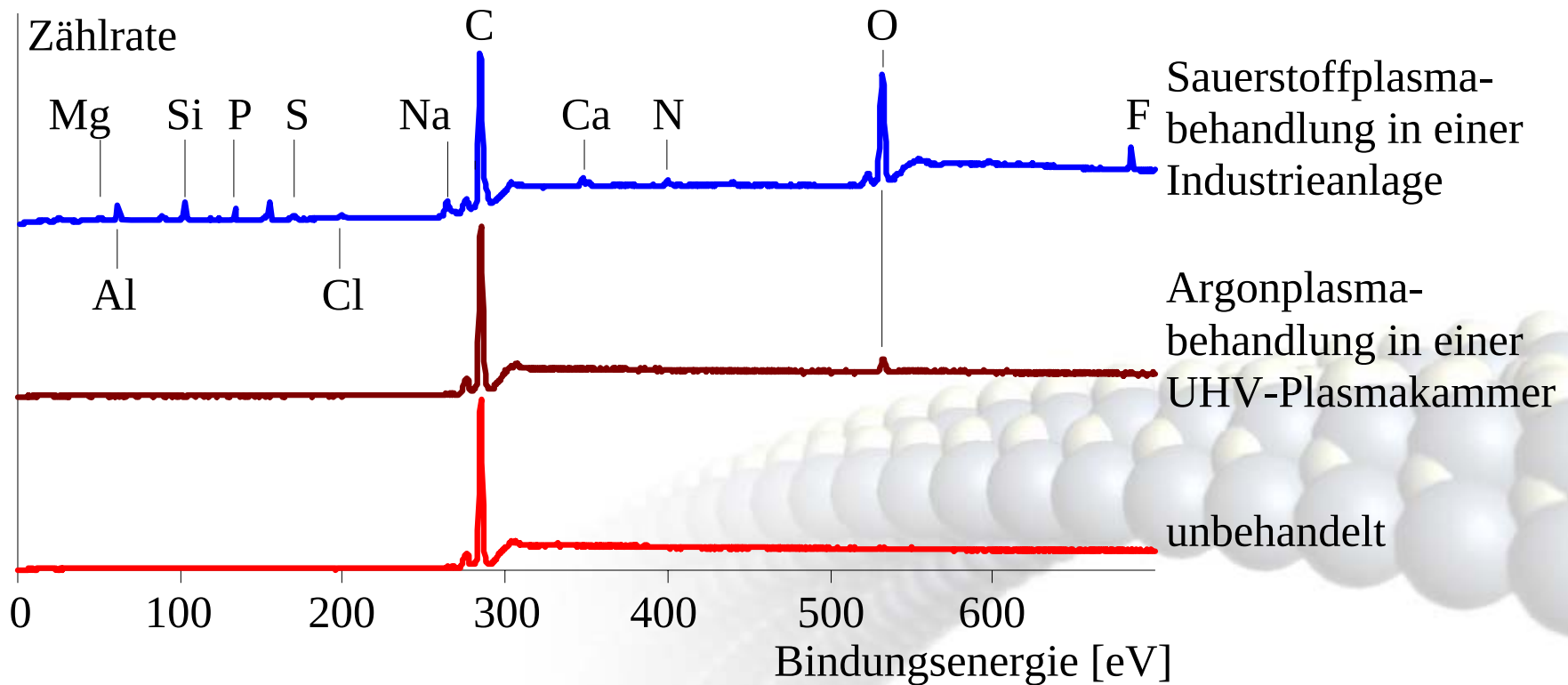
...und viele andere.

Modifizierte Oberflächen in allen Bereichen der Wirtschaft – Oberflächenspektroskopie überall –



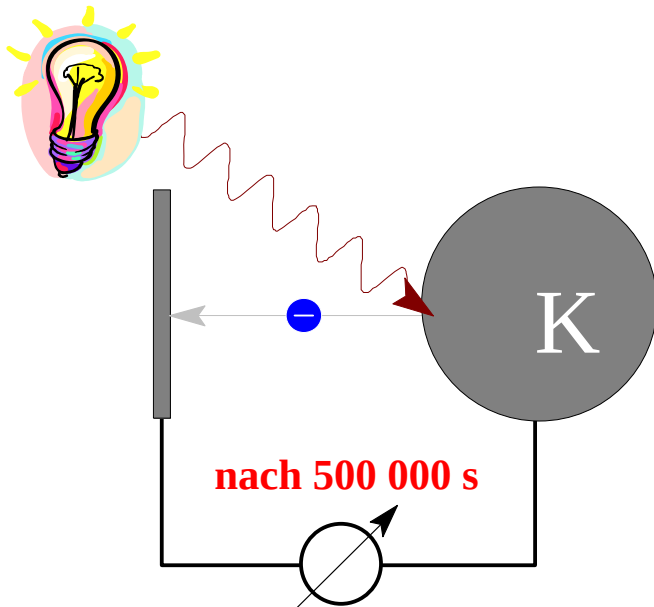
Anwendungsgebiete modifizierter Oberflächen im Vergleich mit der industriellen Produktion Großbritanniens
(M.P. Seah: Surf. Interface Anal. 2, 222 1980)

Photoelektronenspektren von plasmabehandelten Polypropylen-Folien



Photoelektronenspektroskopie - Der photoelektrische Effekt

– Heinrich Hertz (1886) und Wilhelm Hallwachs (1900) –



Wilhelm Hallwachs und Philipp Lenard, um 1900:

Strahlenflußdichte: $D = 10^{-5} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$

Strahlenflußdichte je K-Atom: $D \cdot A_K = 10^{-5} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot 8,6 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$
 $= 8,6 \cdot 10^{-25} \text{ W}$

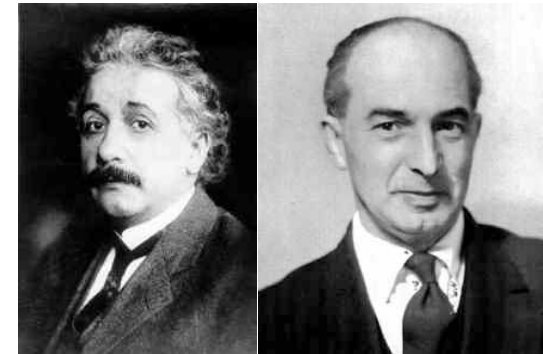
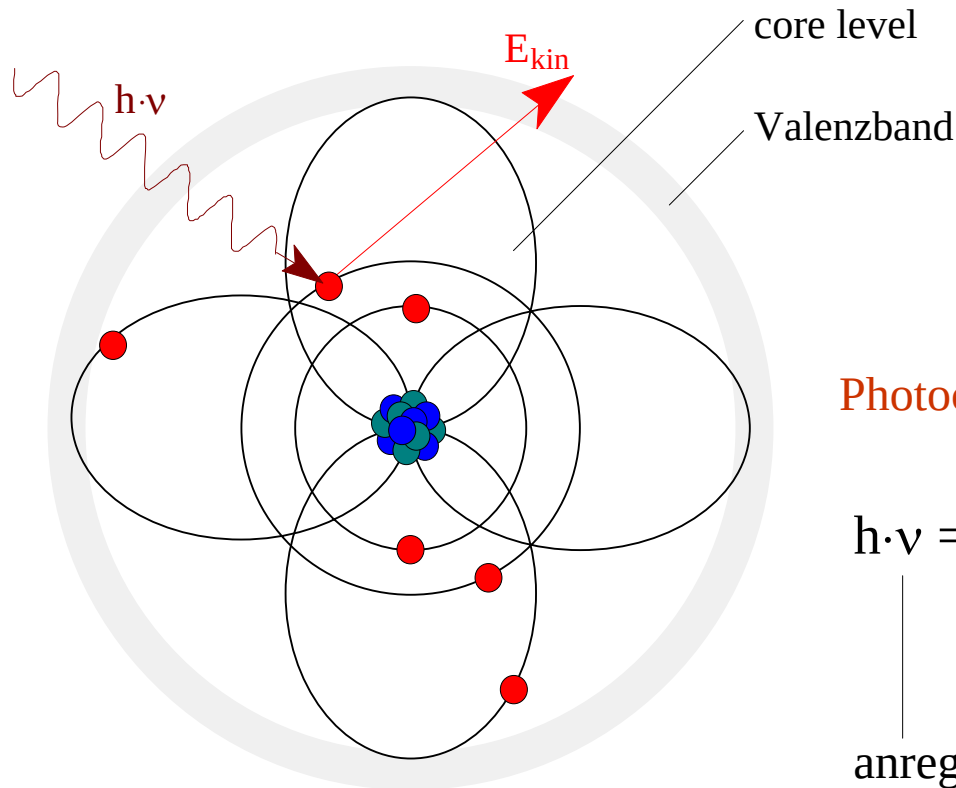
Energie bei 1 s Bestrahlung: $E_{\text{prim}} = 8,6 \cdot 10^{-25} \text{ W} \cdot \text{s}$

Ablösearbeit für ein Elektron: $E_{\text{ablöse}} = 2,24 \text{ eV} = 3,6 \cdot 10^{-19} \text{ W} \cdot \text{s}$

Bei der Bestrahlung wird nur ein Zweimillionstel der Energie zugeführt, die zum Ablösen eines Elektrons benötigt wird.

Photoelektronenspektroskopie - Der photoelektrische Effekt

– Wilhelm Hallwachs (1886), Albert Einstein (1905) und Ernest Rutherford (1914) –



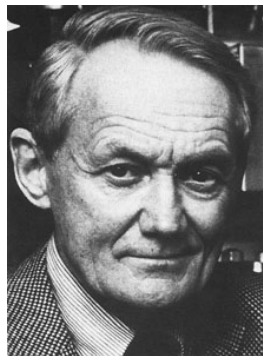
Photochemisches Quantenäquivalent-Gesetz

$$h \cdot \nu = E_{\text{bind}} + E_{\text{kin}} \quad [\text{eV}]$$

$h \cdot \nu$ | E_{bind} | E_{kin}
 | | |
 anregende Energie | elementspezifische Größe | experimentell zu bestimmen

Das Röntgen-Photoelektronenspektrometer

– Kai Manne Börje Siegbahn (1954 / 1955) – Das erste Spektrum von Kochsalz –



Geboren am 20.04.1918 in Lund

Sohn von K.M.G. Siegbahn

Studium Univ. of Uppsala

1944: Promotion (Univ. of Stockholm)

1951: Physik-Professor in Stockholm am
Royal Institute of Technology

ab 1954: University of Uppsala

$$h \cdot \nu = E_{\text{bind}} + E_{\text{kin}}$$

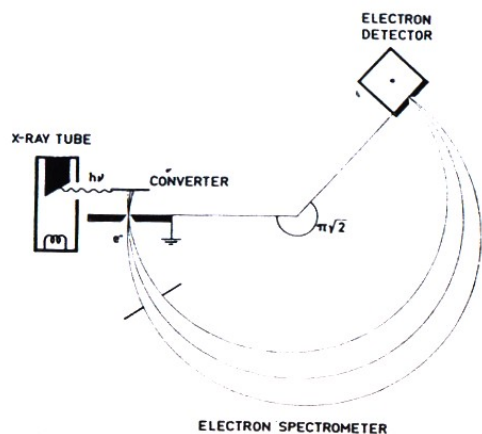


Fig. I:2. Schematic view of an ESCA arrangement for the study of electrons expelled by X-rays.

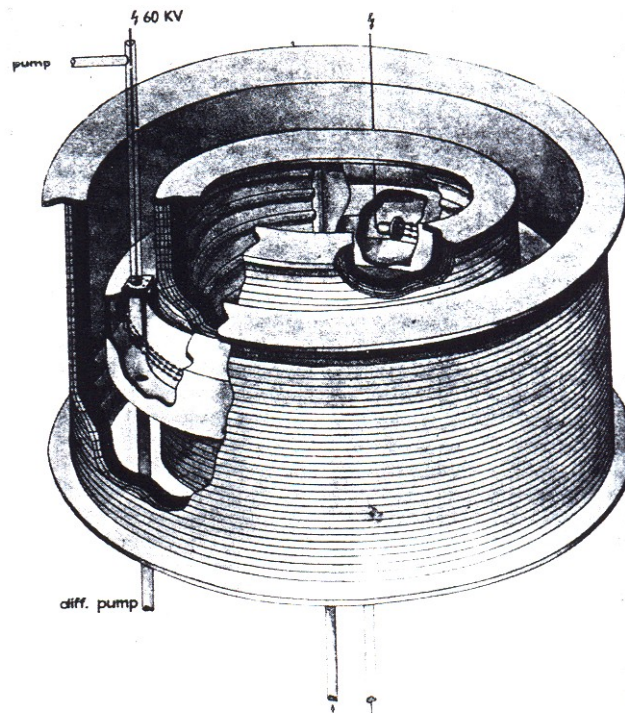
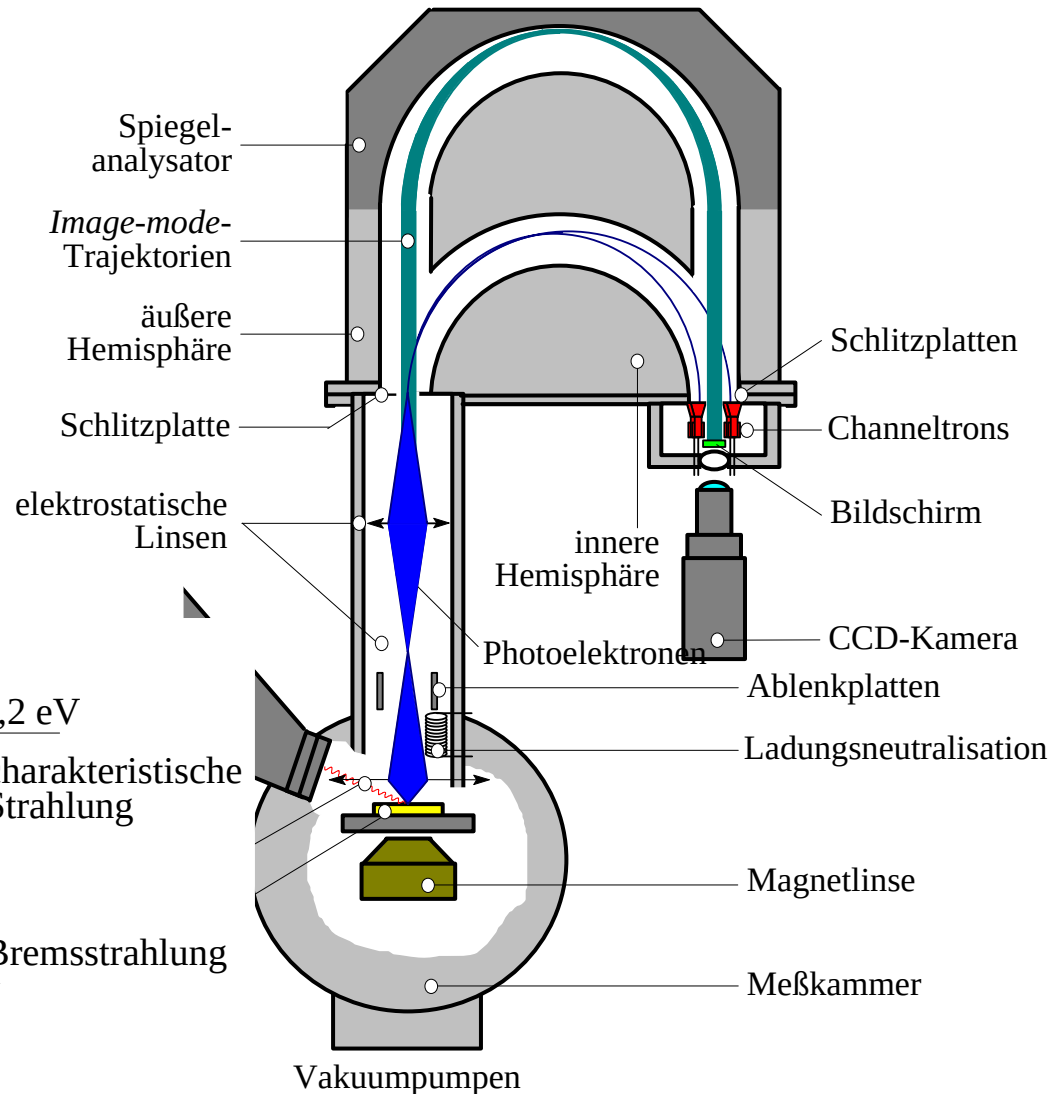
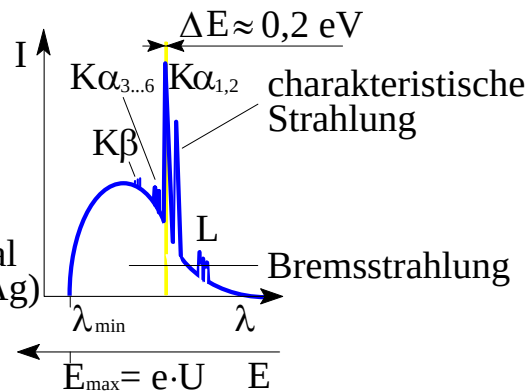
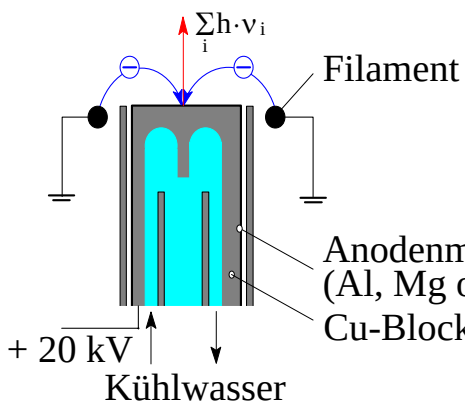


Fig. I:3. First iron-free double focussing spectrometer adapted for ESCA. The magnetic field is obtained from two co-axial coils with radii 24 cm and 36 cm, and height 48 cm.³

Siegbahn, K.: Beta-ray-spectrometer theory and design. High resolution spectroscopy. *In: Beta- and gamma-ray spectroscopy.* (ed. by K. Siegbahn). Nort-Holland Publ. Co., Amsterdam (1955), S. 52

Das Röntgen-Photoelektronenspektrometer – Prinzipieller Aufbau –

$$h \cdot \nu = E_{\text{bind}} + E_{\text{kin}}$$

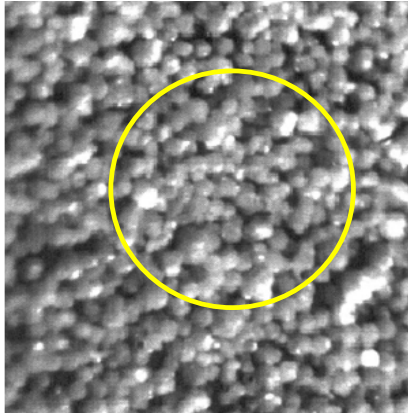


Röntgen-Photoelektronenspektrometer – Axis Ultra (Kratos Analytical, Manchester, Großbritannien) –

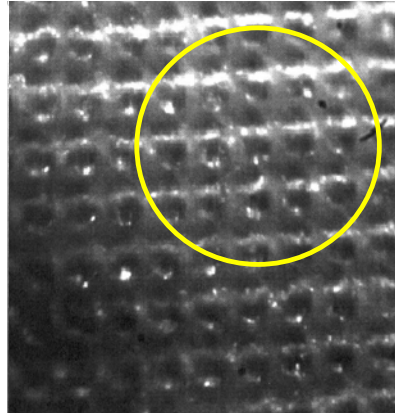


Vakuum: ca. 10^{-12} mbar, bei 20 °C **ein Stoß/30 Jahre** (bei Normaldruck 10^9 Stöße/s)

Beliebige Probenformen



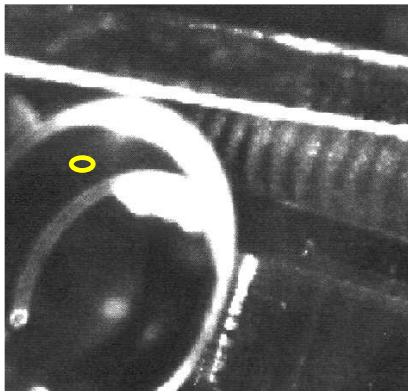
0,5 mm
 Pulver (Aluminiumoxid)



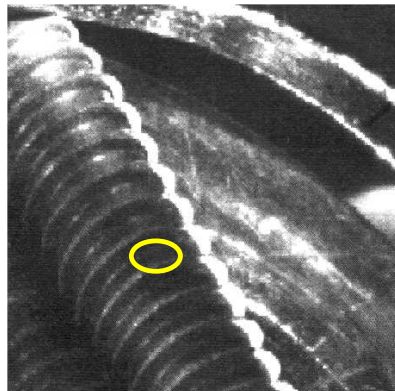
0,5 mm
 Gewebe (Polyester)



0,5 mm
 Schaum (amingeh. Epoxid)



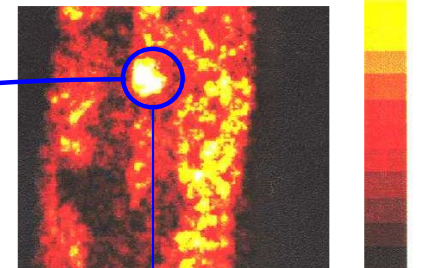
5 mm
 Formteil (Ti-Schraubenkopf)



2 mm
 Formteil (Gewinde)



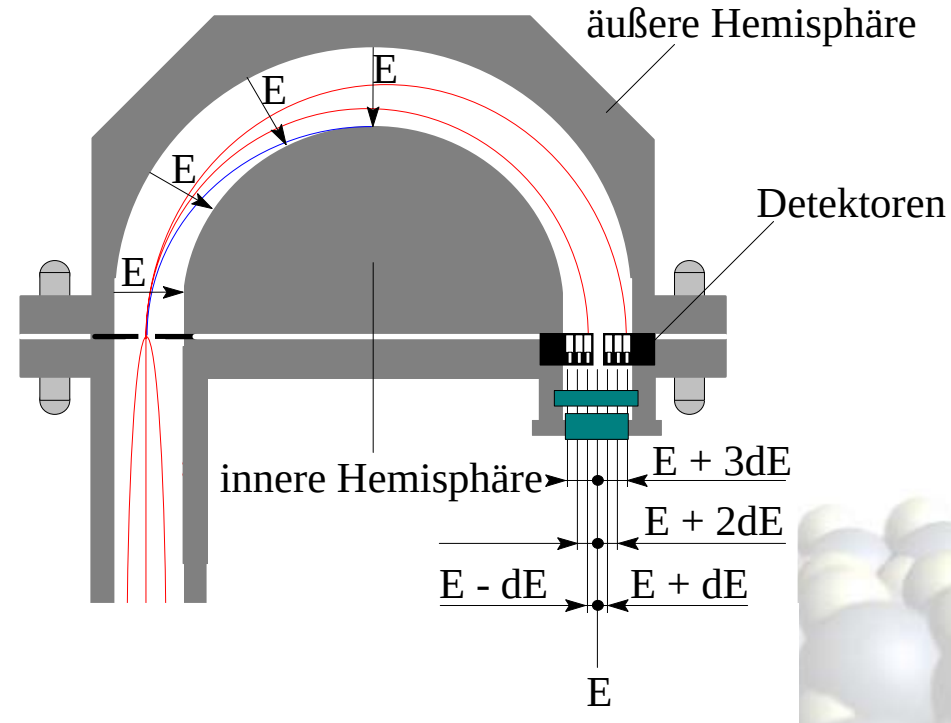
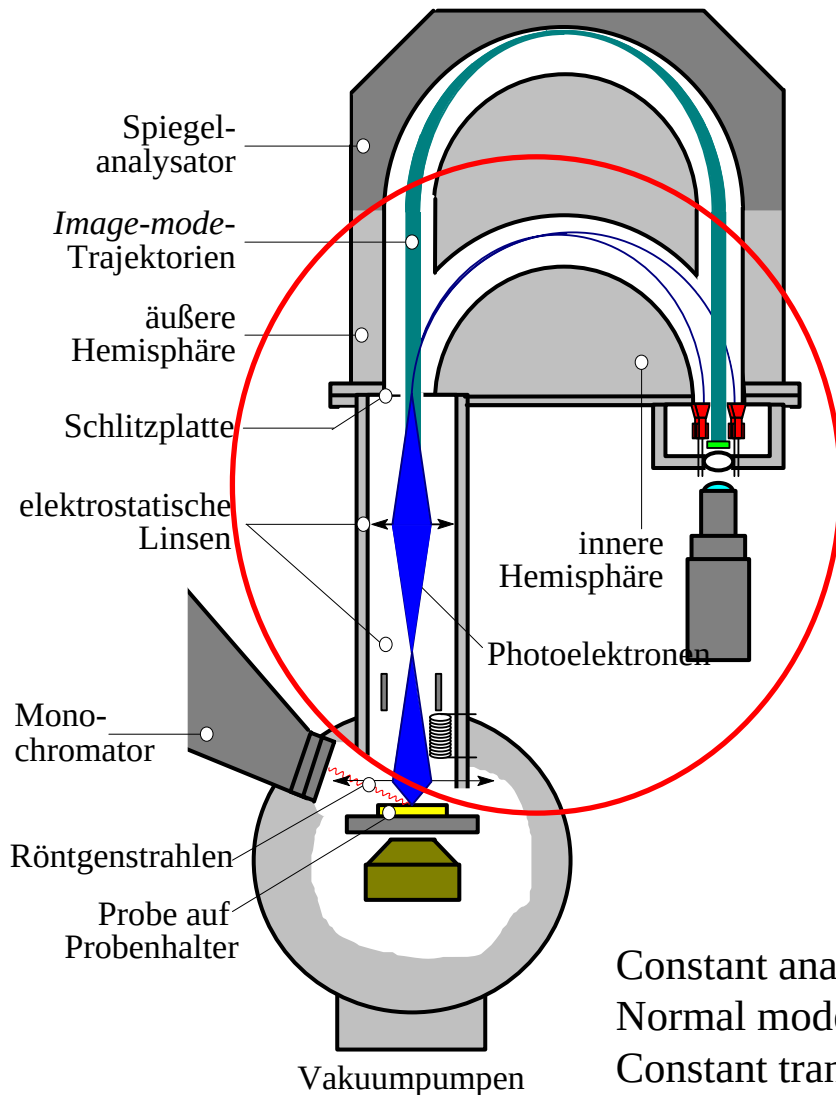
60 μ m
 aufgeschnittene Hohl-
faser (Polyethersulfon)



27 μ m Spot



Energieanalysator zur Bestimmung von E_{kin} – 180° hemisphärischer Analysator –



Constant analyzer mode (CAE):

$$E_{\text{pass}} = \text{const.} \quad T(E_{\text{kin}}) \sim 1/E_{\text{pass}}$$

Normal mode:

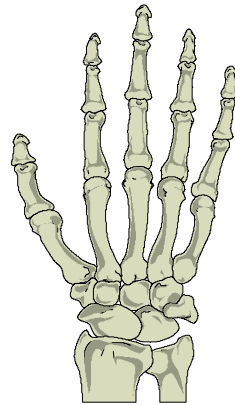
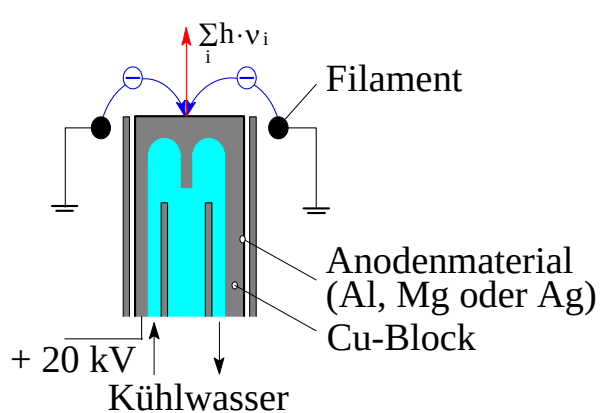
$$E_{\text{pass}} = E_{\text{kin}} \quad T(E_{\text{kin}}) \sim E_{\text{pass}}$$

Constant transmission mode (CRR): $E_{\text{pass}}/E_{\text{kin}} = \text{const.} \quad T(E_{\text{kin}}) = \text{const.}$

XPS – Eine oberflächensensitive Technik

– Wie tief schaut man in die Probe rein? –

Hohe Oberflächenempfindlichkeit vs. Röntgenstrahlung



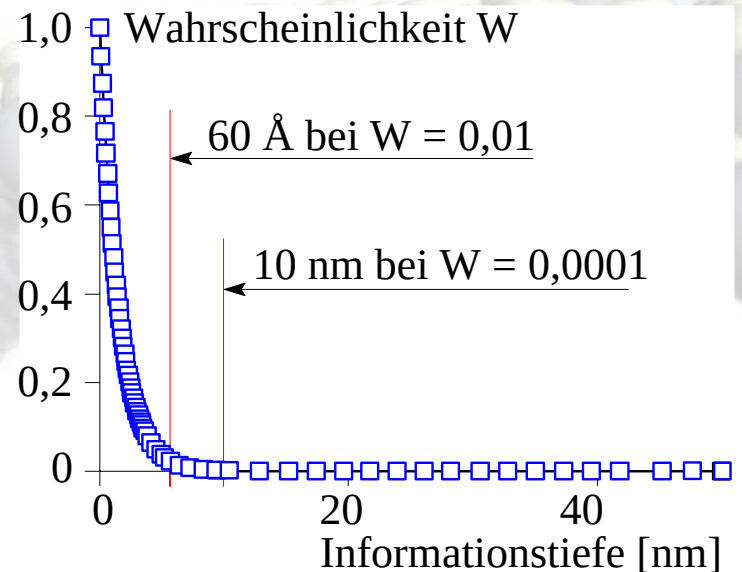
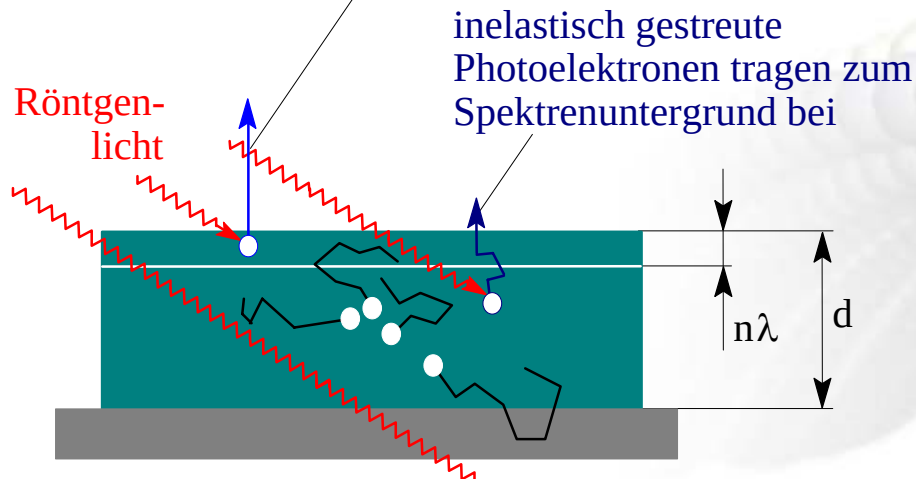
$$dI = A \cdot N \cdot \exp\left[-\frac{x}{\lambda}\right] dx$$

mittlere freie Weglänge der
Photoelektronen im Material

λ (C 1s, Al α) = 1,2 nm

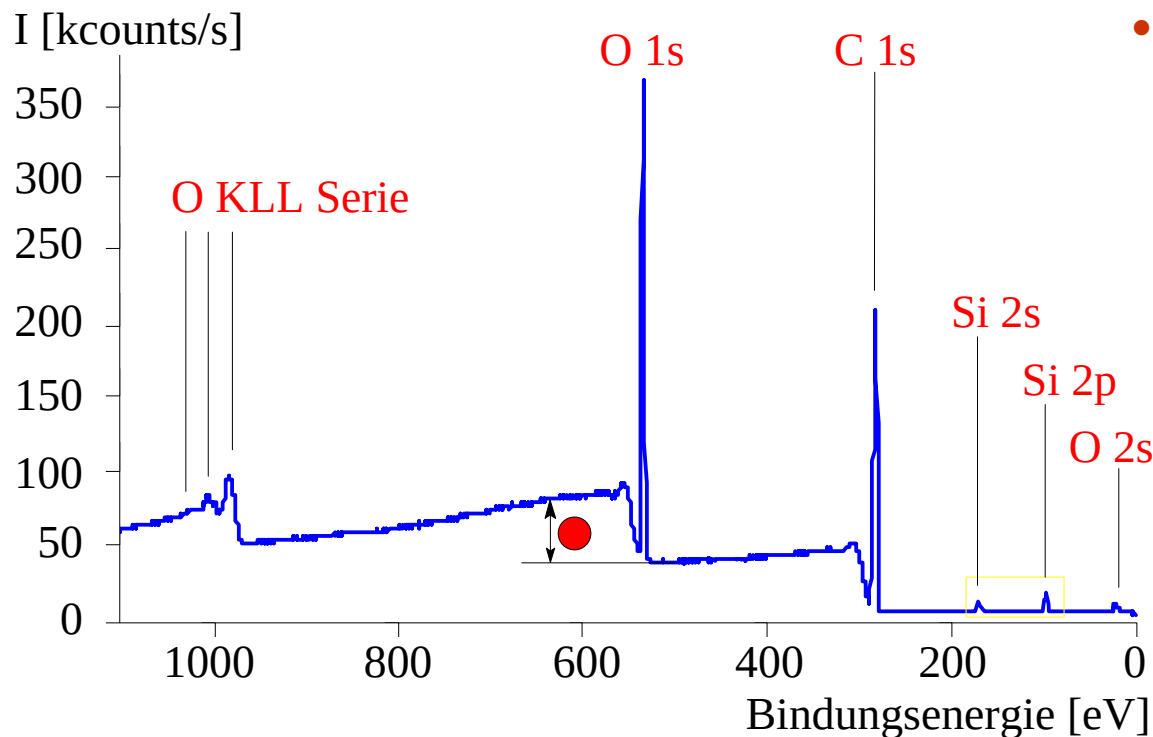
$$I_d = I_\infty \cdot \left(1 - \exp\left[-\frac{d}{\lambda}\right]\right)$$

Photoelektron liefert Beitrag für Spektrum

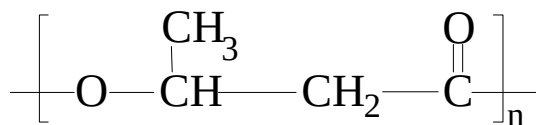
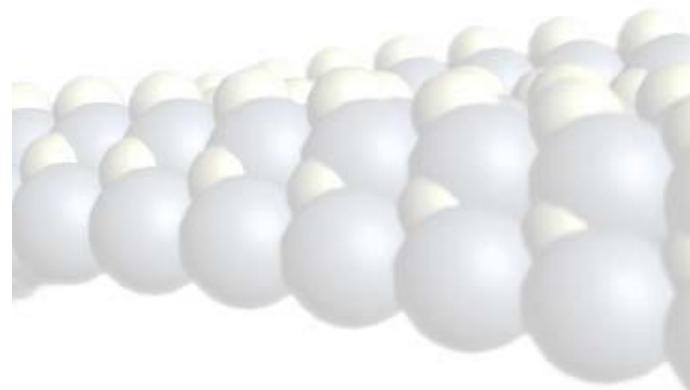


Interpretation von Röntgen-Photoelektronenspektren

– z.B. Poly(3-hydroxybuttersäure) –



- qualitative Oberflächenanalyse (elementspezifisch)
alle Elemente außer Wasserstoff und Helium
Elemente höherer Ordnungszahlen zeigen mehrere Peaks.



Interpretation von Röntgen-Photoelektronenspektren – Bezeichnung der Peaks –

Cu 2p_{3/2}

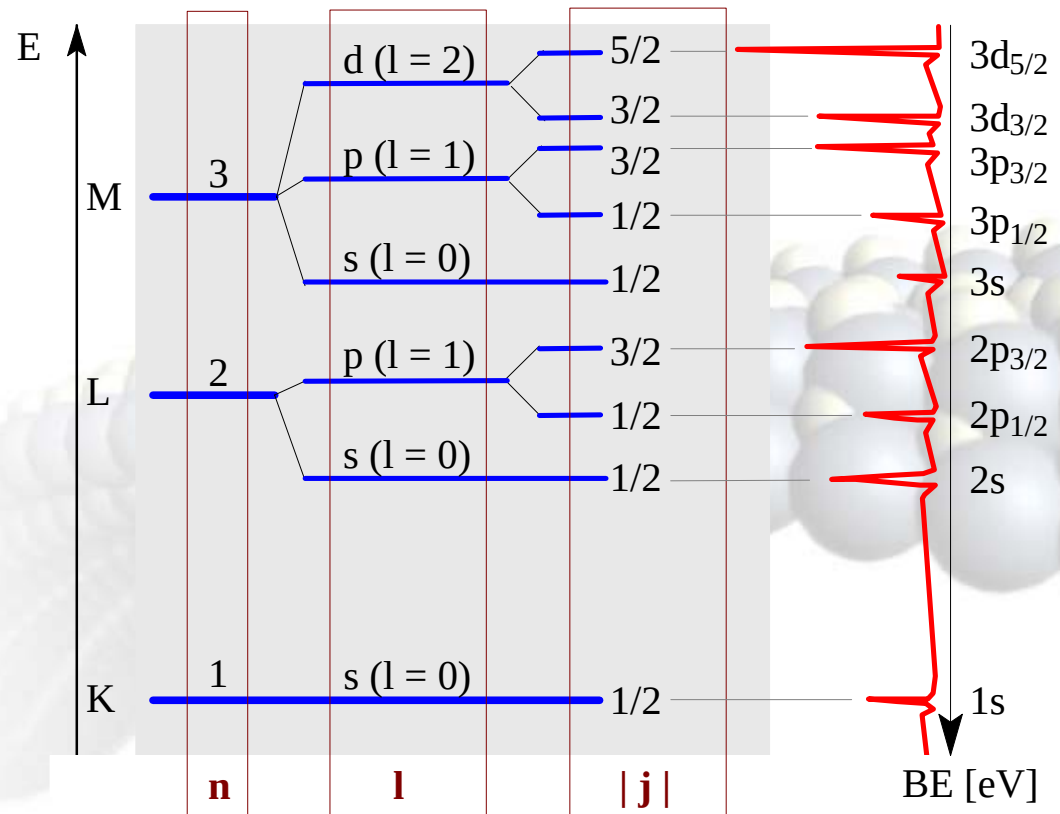
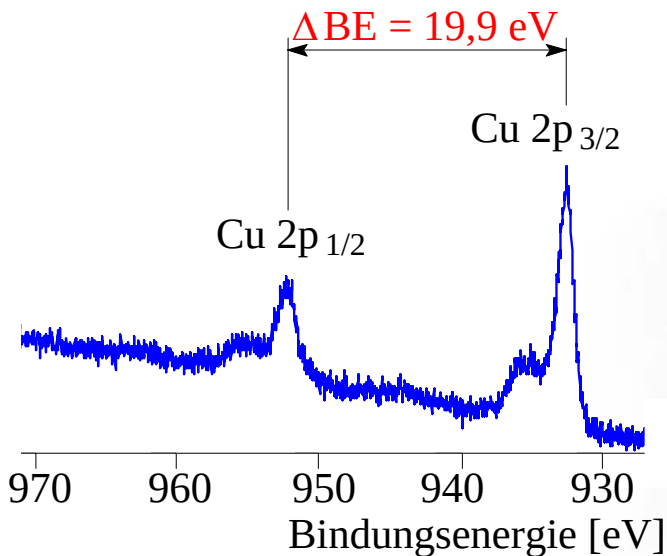
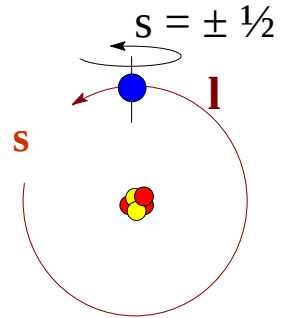
Gesamtbahndrehimpulsquantenzahl **j**

Nebenquantenzahl **l**

Hauptquantenzahl **s**

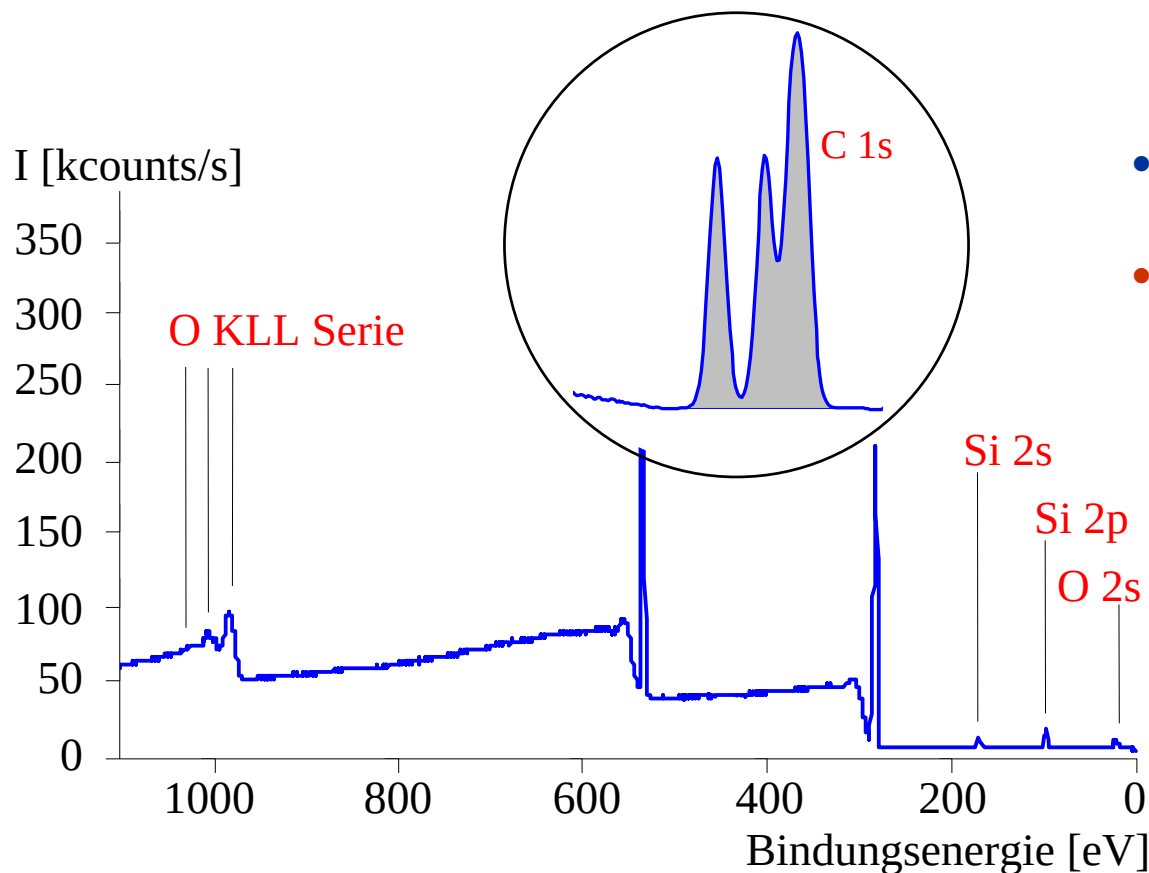
Chemisches Symbol

Kopplung Bahndrehimpuls-Spin: $|\mathbf{j}| = \mathbf{l} + \mathbf{s}$

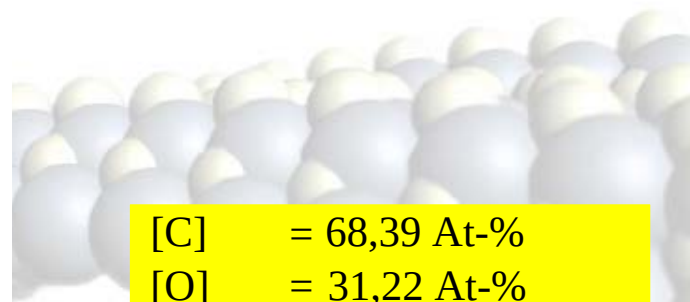


Quantifizierung von Röntgen-Photoelektronenspektren

– z.B. Poly(3-hydroxybuttersäure) –

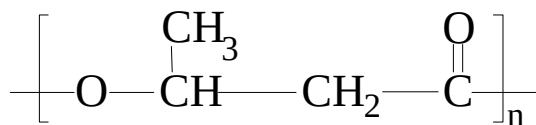


- qualitative Oberflächenanalyse (elementspezifisch),
- quantitative Oberflächenanalyse



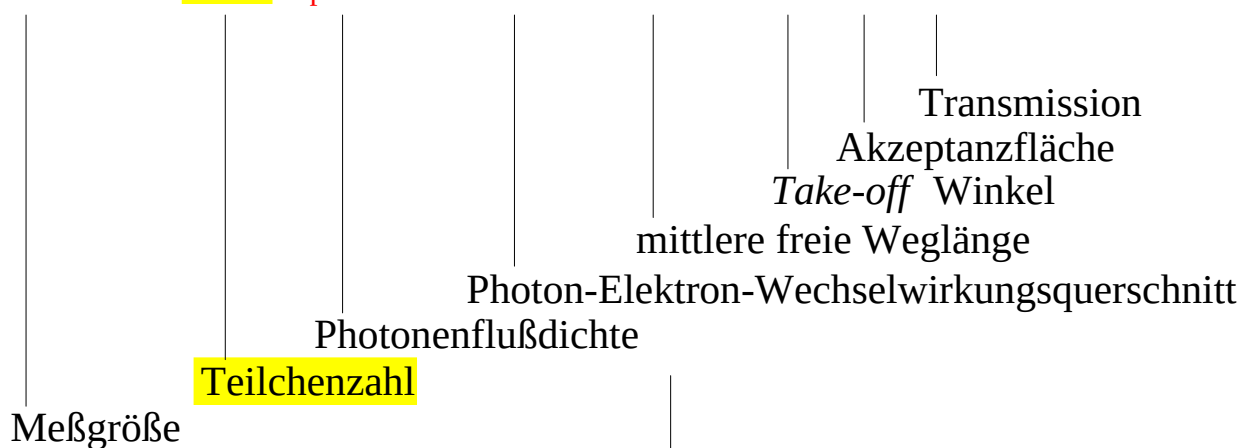
[C] = 68,39 At-%
[O] = 31,22 At-%
[Si] = 0,39 At-%

[O]:[C] = 0,456 (soll: 0,5)
[Si]:[C] = 0,005



Quantifizierung von Röntgen-Photoelektronenspektren

$$I(X) = F [n(X), \eta_{\text{photon}}, \sigma(X, i, h \cdot \nu), \lambda(E_{\text{kin}}), \cos \theta, A, T(E_{\text{kin}})]$$



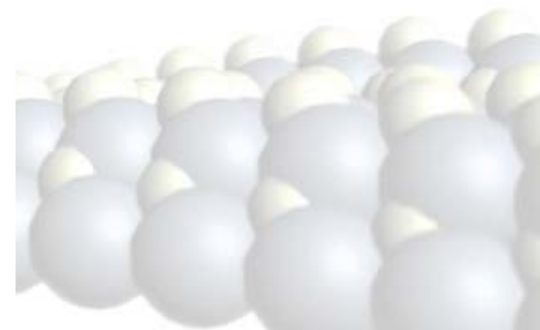
Im allgemeinen interessieren nur **relative** Angaben. z.B. SiO_2 entspricht einem Atomverhältnis $[\text{Si}]:[\text{O}] = 1:2$



Angaben in **Atomprozent** [At-%]

$$\frac{I(X_1)}{I(X_2)} = \frac{n(X_1)}{n(X_2)} \cdot \frac{\sigma(X_1)}{\sigma(X_2)} \cdot \frac{\lambda(E_{\text{kin}}[X_1])}{\lambda(E_{\text{kin}}[X_2])} \cdot \frac{T(E_{\text{kin}}[X_1])}{T(E_{\text{kin}}[X_2])} = \frac{c(X_1)}{c(X_2)} \cdot \frac{T(E_{\text{kin}}[X_1])}{T(E_{\text{kin}}[X_2])} \cdot \frac{SF(X_1)}{SF(X_2)}$$

relativer Empfindlichkeitsfaktor wird experimentell bestimmt

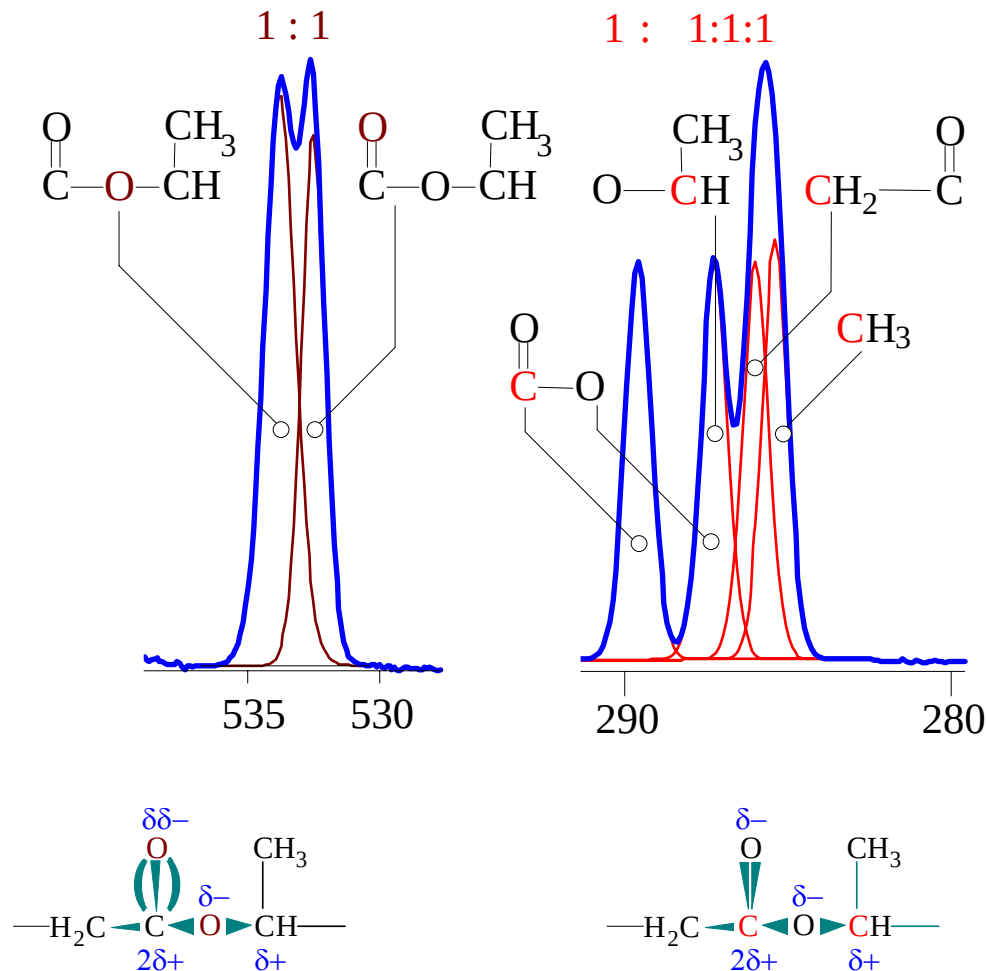


Verschiedene Elemente lassen sich mit unterschiedlicher Empfindlichkeit und daher auch mit **unterschiedlichen Nachweisgrenzen** bestimmen.

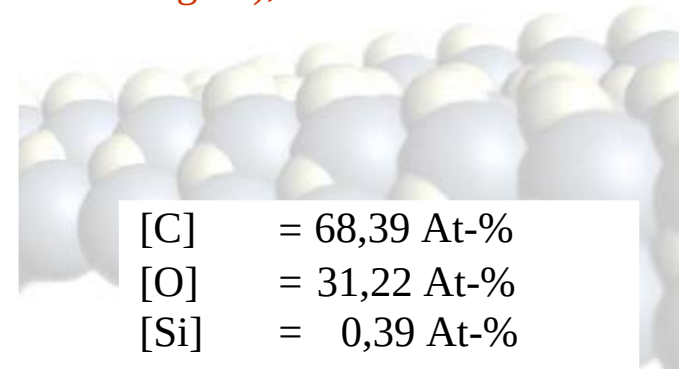
Im allgemeinen können einzelne Elementgehalte mit etwa **0,1 At-%** sicher nachgewiesen werden.

Elementpeak	SF
C 1s	0,278
F 1s	1,000
O 1s	0,549
O 2s	0,033
Ag 3d _{5/2}	3,592

Chemische Verschiebung – Strukturaufklärung – z.B. Poly(3-hydroxybuttersäure) –



- qualitative Oberflächenanalyse (elementspezifisch),
- quantitative Oberflächenanalyse
- chemische Umgebung eines Elements (Art der funktionellen Gruppen, Oxidationsgrad),

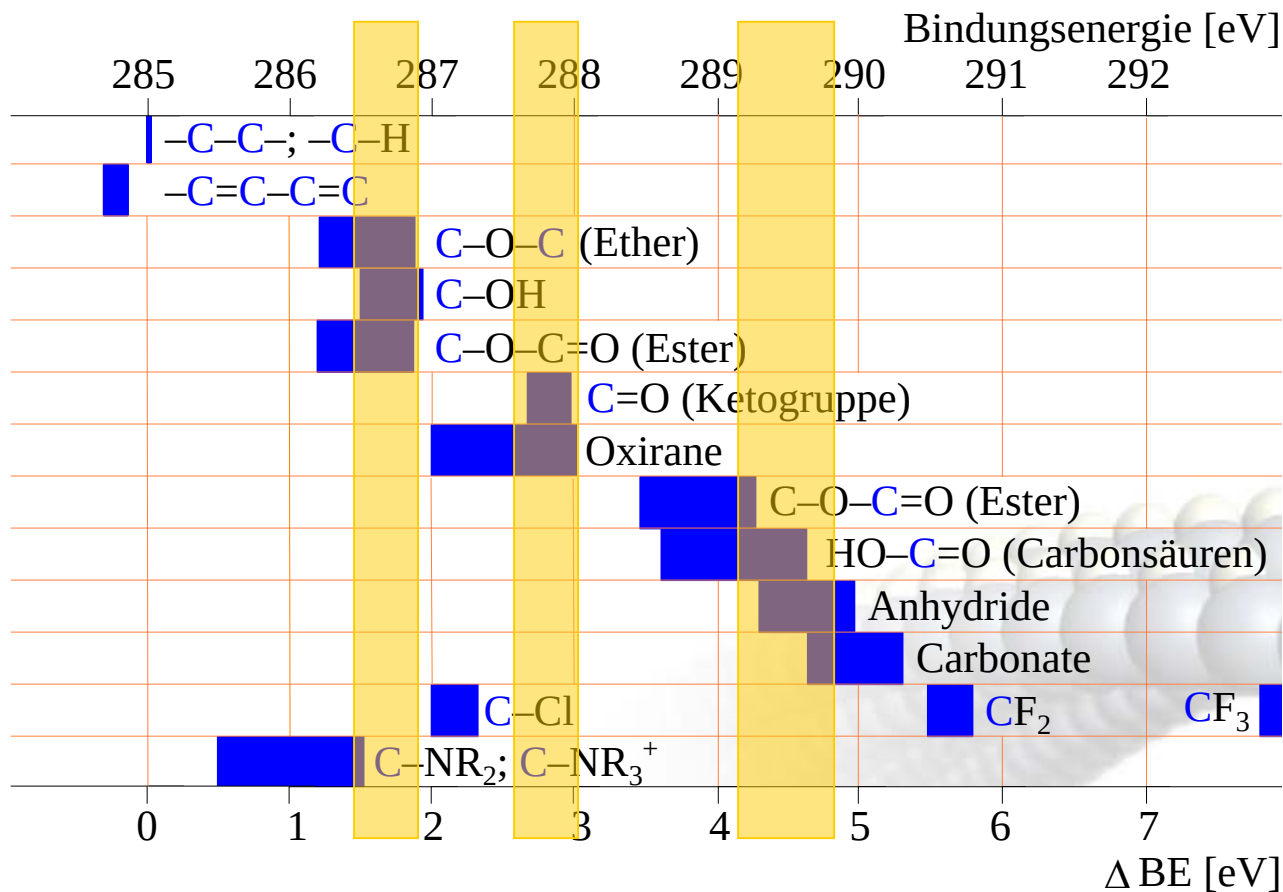


[C] = 68,39 At-%
[O] = 31,22 At-%
[Si] = 0,39 At-%

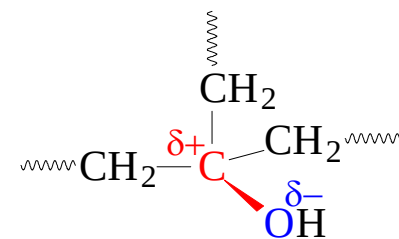
[O]:[C] = 0,456 (soll: 0,5)
[Si]:[C] = 0,005

Chemische Verschiebung und Bindungszustände

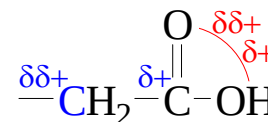
– Qualitativer und quantitativer Nachweis von funktionellen Gruppen –



primärer Shift

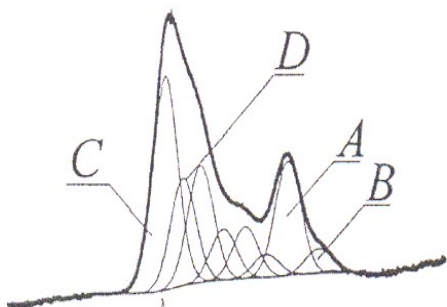


β-Shift durch stark elektronegative Gruppen

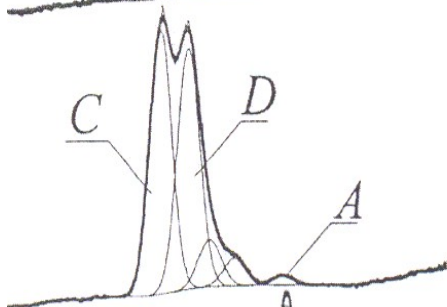


	ΔBE
HO-C-C-	0,05...0,2 eV
O-C(O)-C-	0,4 ...0,6 eV
F-C-C-	0,5...0,7 eV
Cl-C-C-	0,4 eV

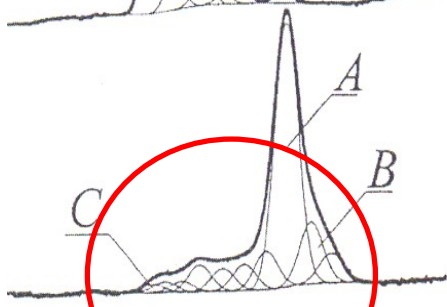
Energieaufgelöste Röntgen-Photoelektronenspektren zum Nachweis von Oberflächenreaktionen



PEO-Dimethacrylat
(400 g/mol) UV-gepropft
auf O₂-plasmabehandelten
CF-Film

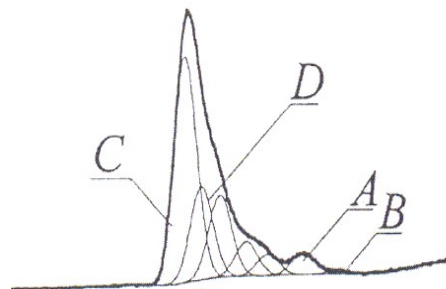


CF-Film mit im Ar-
Plasma vernetztem
PEO-PPO-PEO

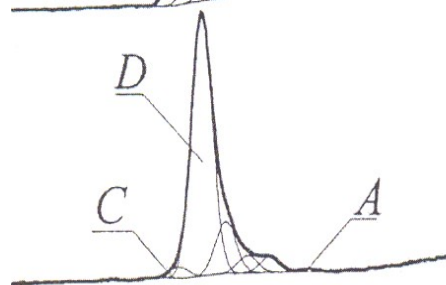


unmodifizierter Fluor
carbonfilm (CF-Film)

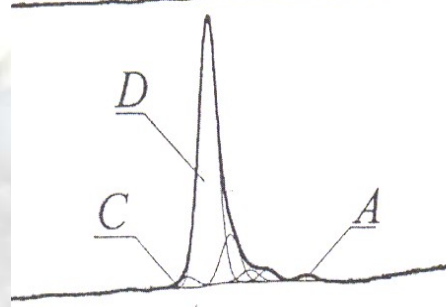
280 290 300
Binding Energy [eV]



PEO-Monoacrylat-
Schmelze (1000 g/mol)
gepropft auf O₂-plasma-
behandelten CF-Film



PEO-Monoacrylat
(1000 g/mol) UV-gepropft
auf O₂-plasmabehandelten
CF-Film

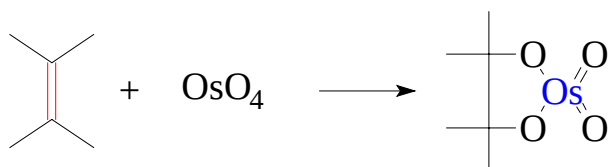
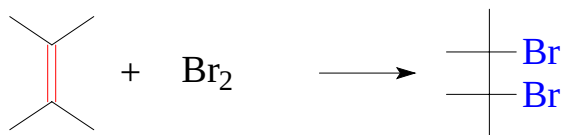


PEO-Monoacrylat
(1000 g/mol) gepropft
auf O₂-plasmabehandelten
CF-Film

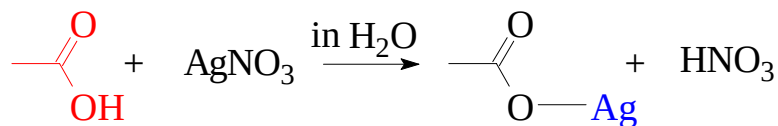
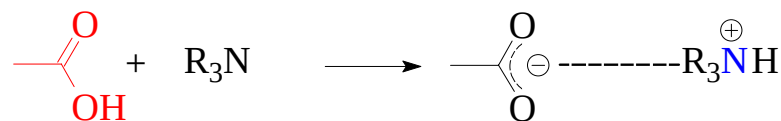
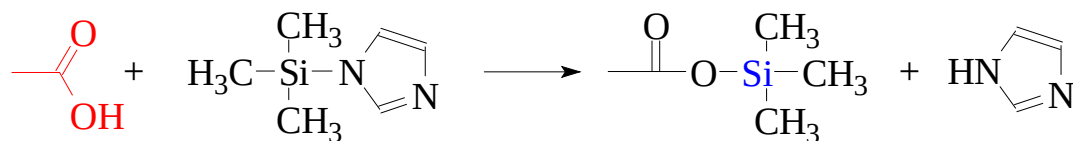
280 290 300
Binding Energy [eV]

Derivatisierung funktioneller Gruppen – Doppelbindungen und Carbonsäuren –

Doppelbindungen



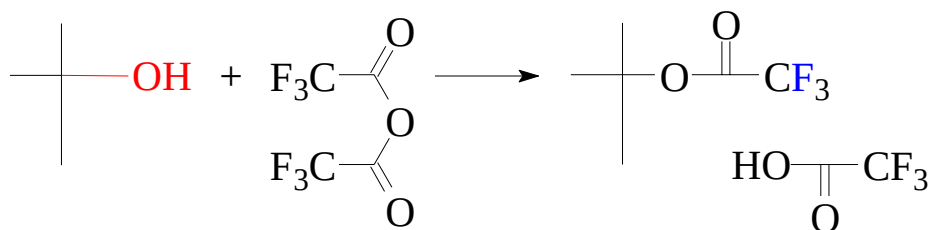
Carbonsäuren



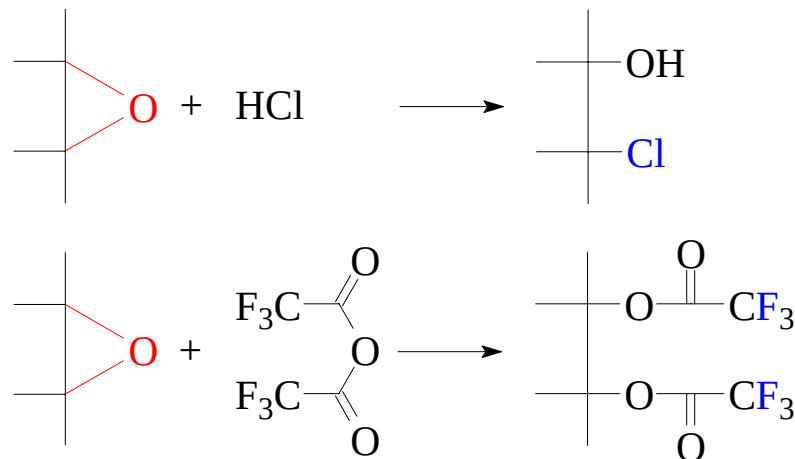
Derivatisierung funktioneller Gruppen

– Alkohole, Oxirane und Amine –

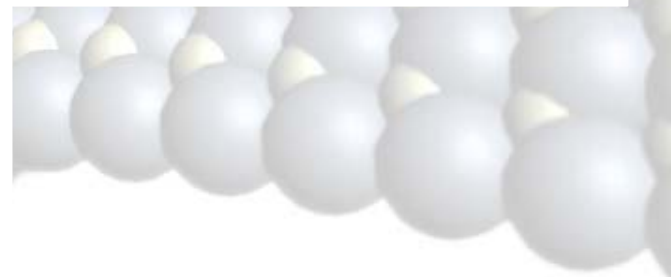
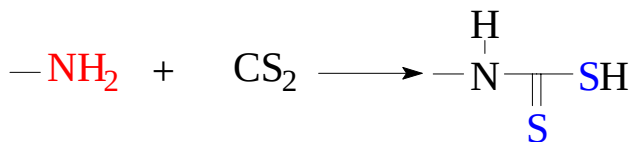
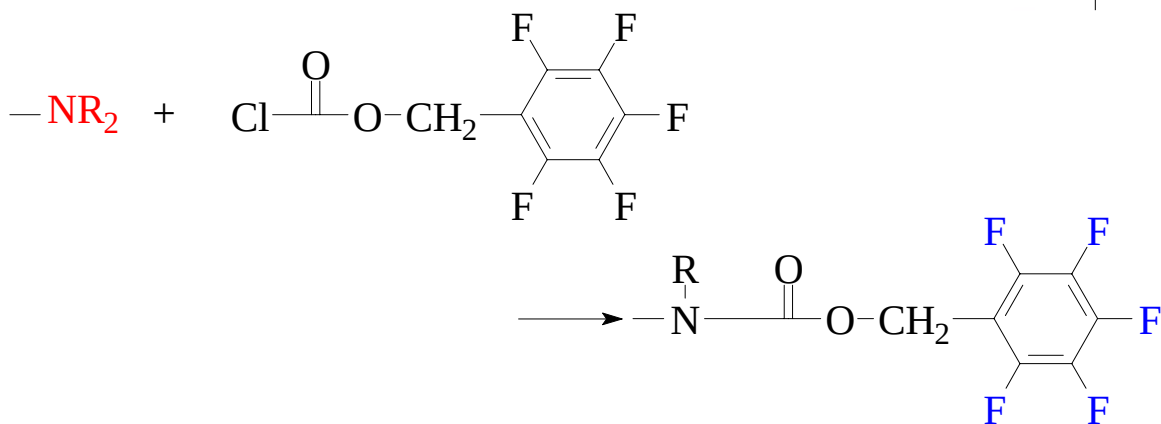
Alkohole



Oxirane



Amine

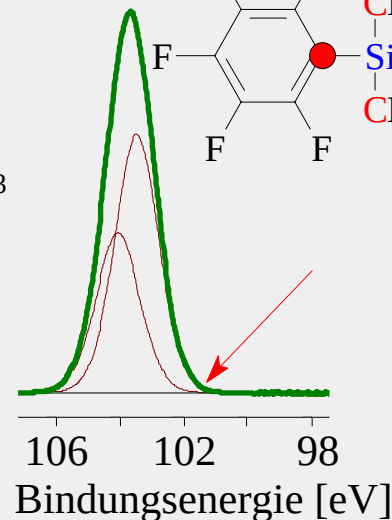
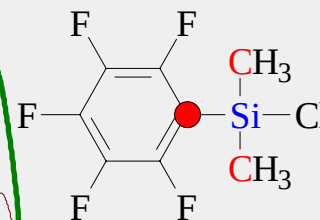
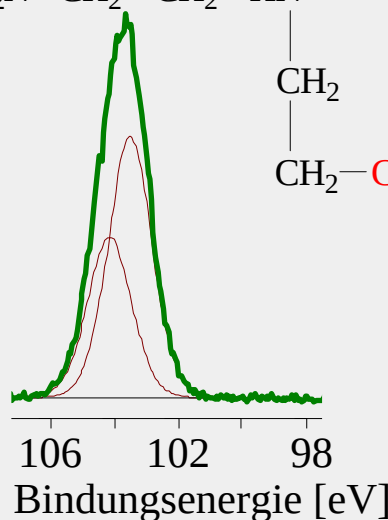
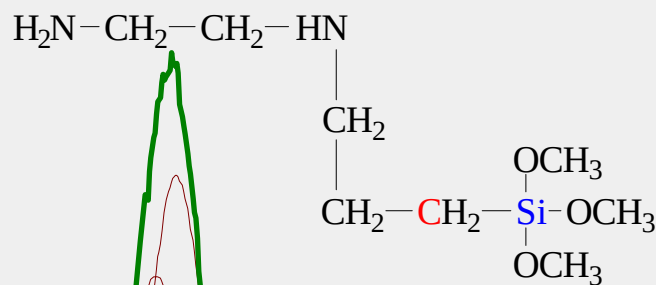
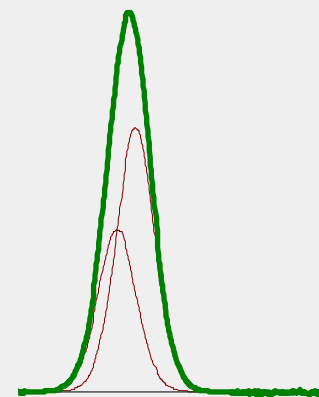
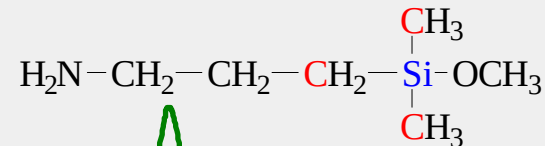
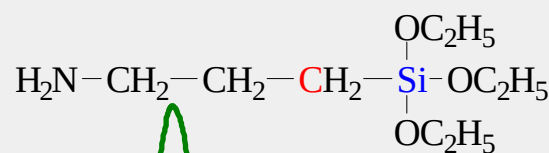
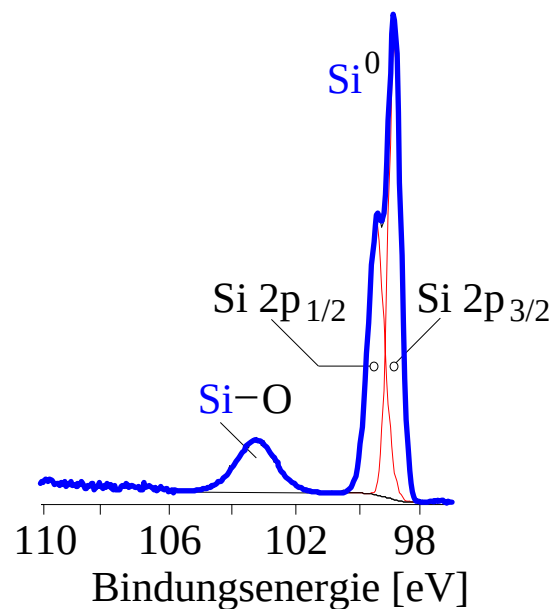


Chemische Verschiebung im Si 2p Spektrum

– Zum Nachweis von Silanolgruppen und die Kondensation von Silanen auf Glassubstraten –

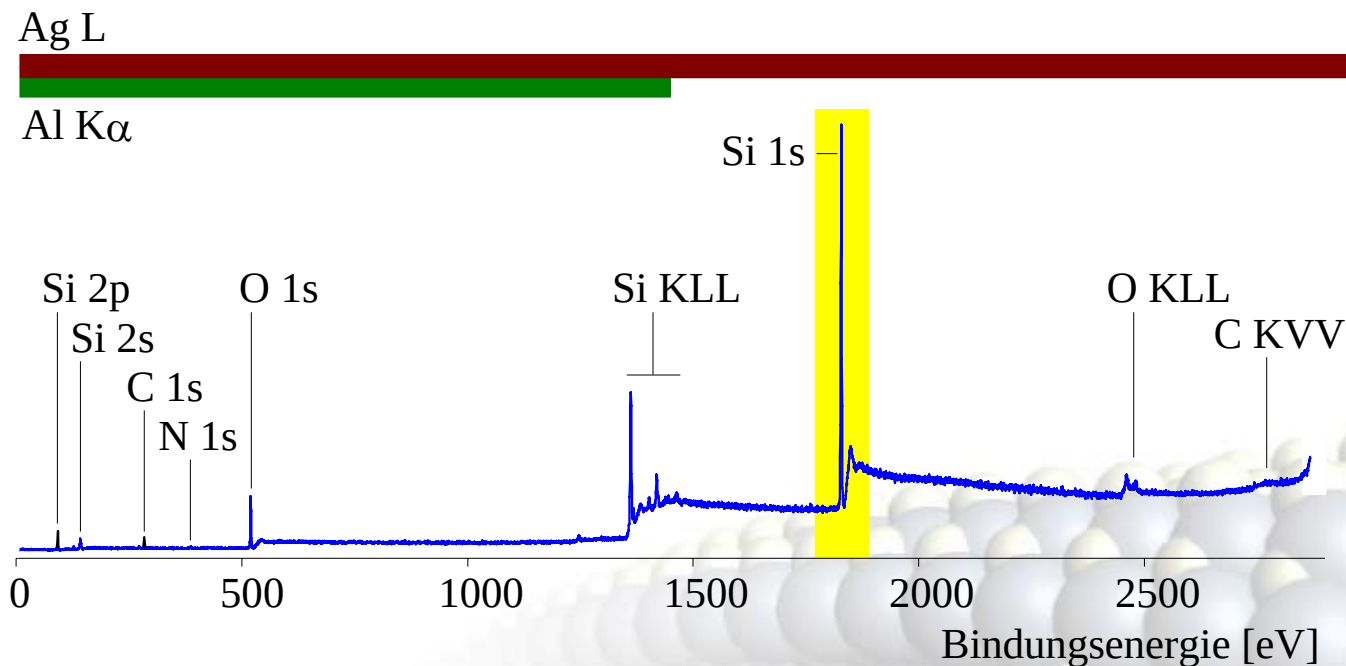
Keine ausreichende chemische Verschiebung bei BE ca. 102 eV.

Keine Separation von O-Si(-O)₃, Si-OH und Si-C.



XPS mit höherenergetischer Primärstrahlung

– Zum Nachweis von Silanolgruppen und die Kondensation von Silanen auf Glassubstraten –



Pleul, D.; Frenzel, R.; Eschner, M.; Simon, F.:

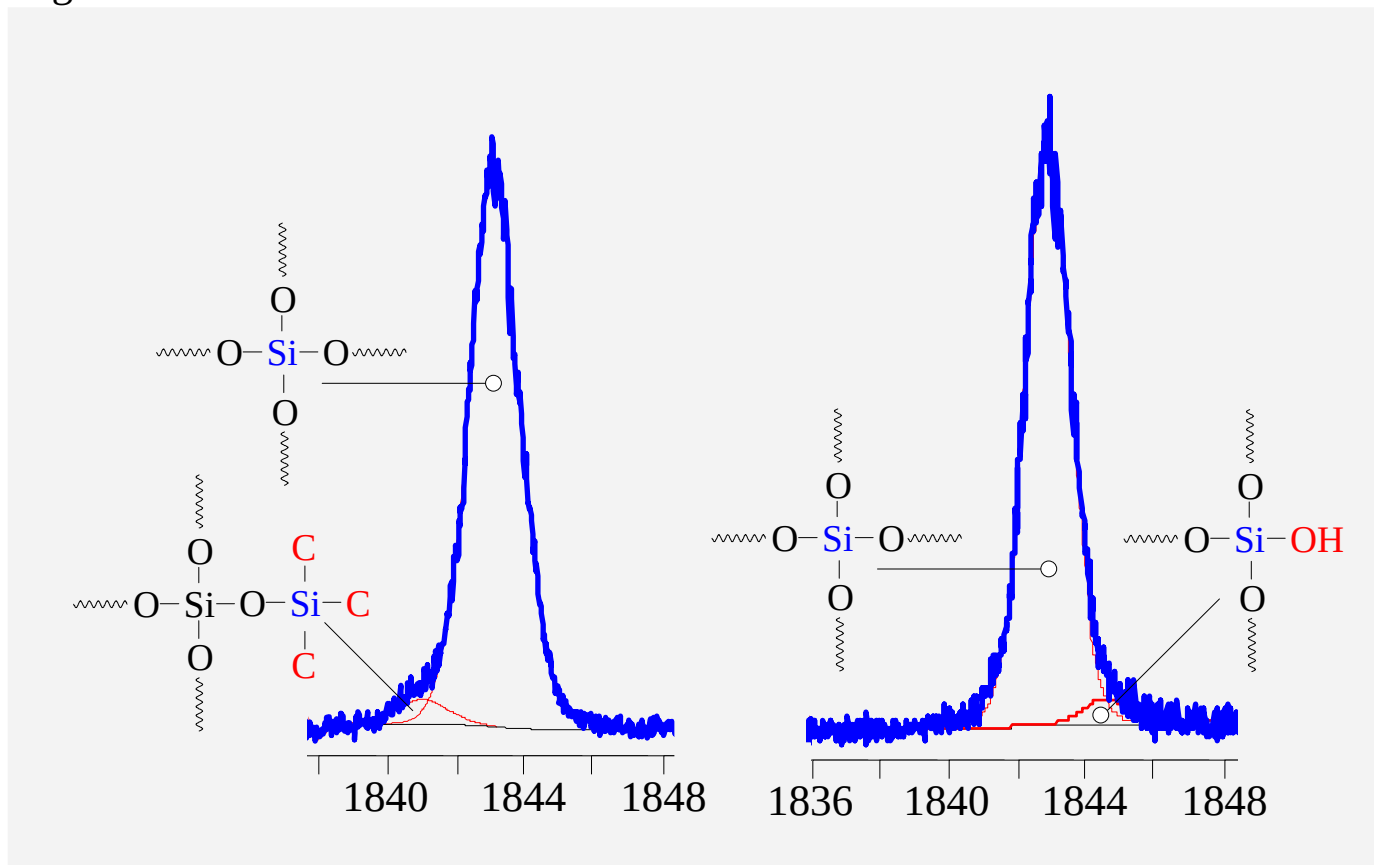
X-ray photoelectron spectroscopy for the detection of different Si–O bonding states of silicon.

Analytical and Bioanalytical Chemistry, 375 (2003) 1276-1281.

XPS mit höherenergetischer Primärstrahlung

– Zum Nachweis von Silanolgruppen und die Kondensation von Silanen auf Glassubstraten –

Ag L

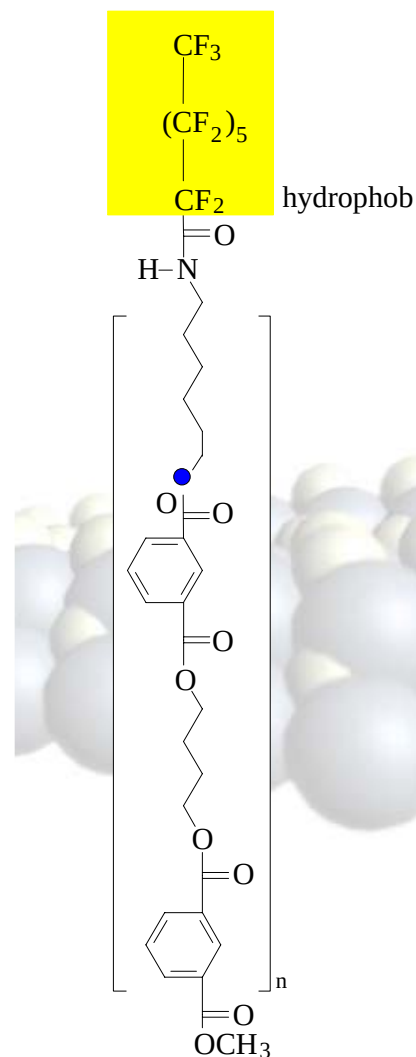
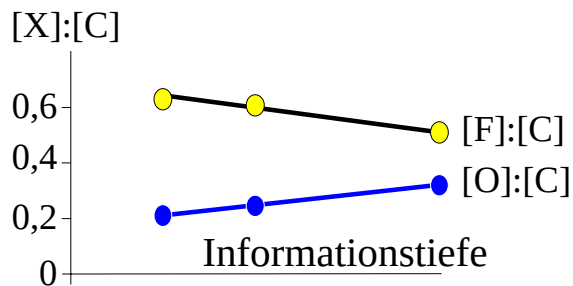
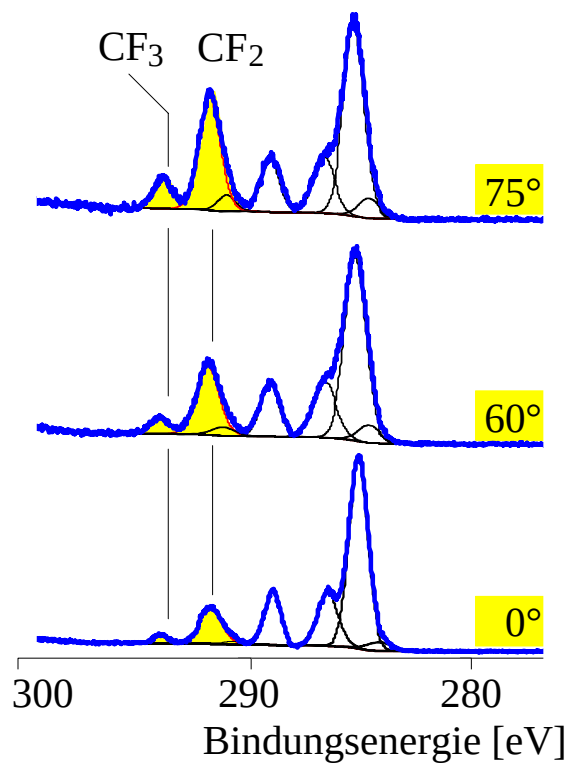
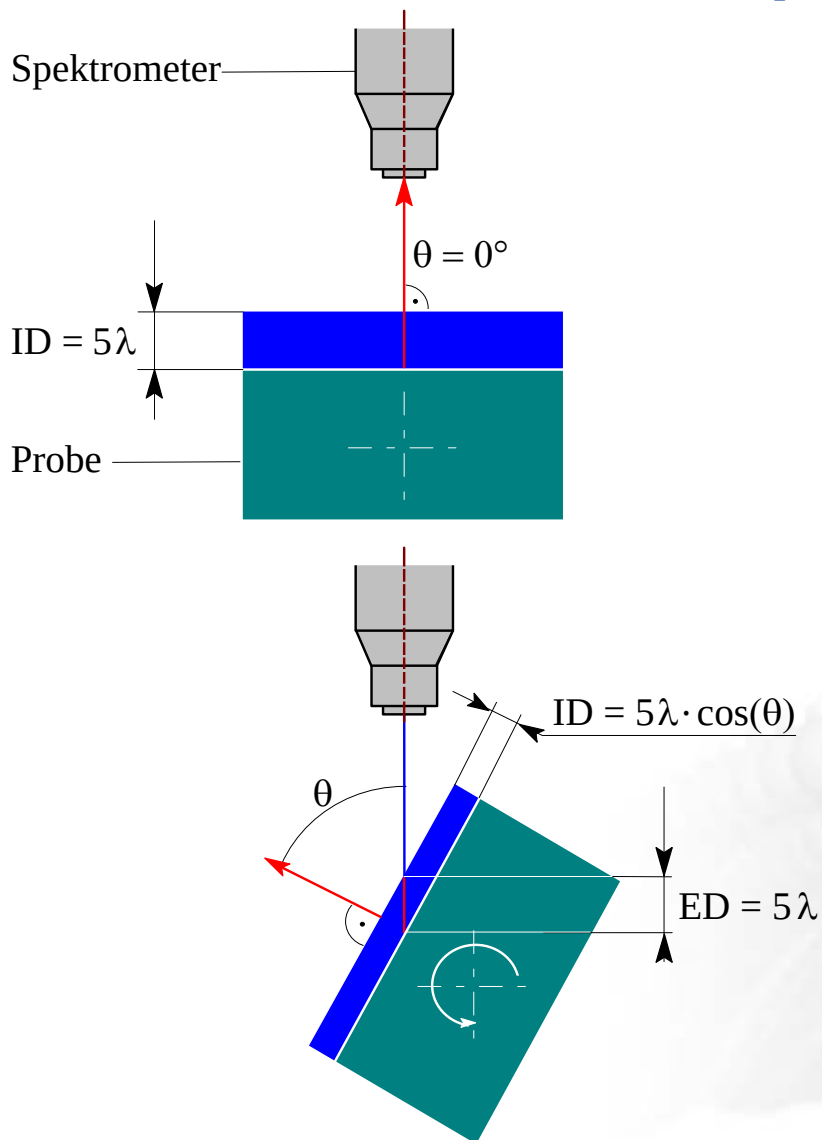


Pleul, D.; Frenzel, R.; Eschner, M.; Simon, F.:

X-ray photoelectron spectroscopy for the detection of different Si–O bonding states of silicon.

Analytical and Bioanalytical Chemistry, 375 (2003) 1276-1281.

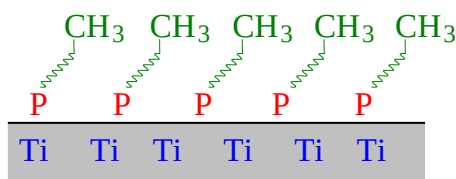
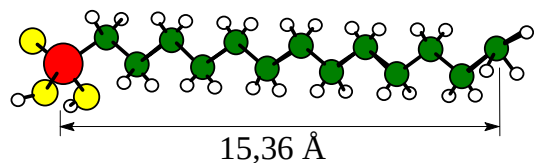
Winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie (AR-XPS) – Tiefenprofile im nm-Bereich –



Winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie (AR-XPS)

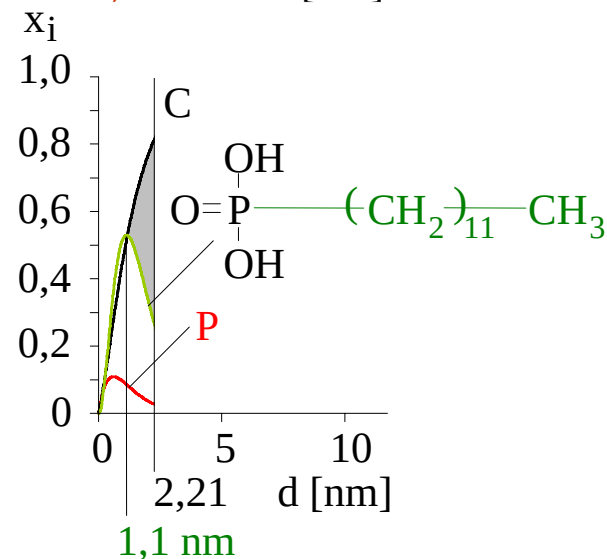
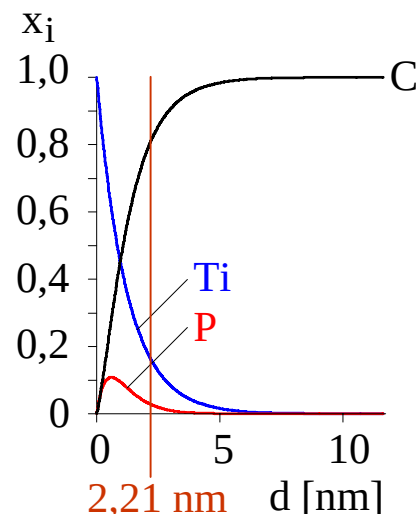
– Untersuchungen zum Aufbau molekular dünner Schichten –

Dodecanphosphonsäure



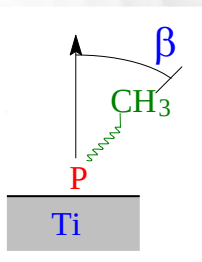
Element	take-off 0°	take-off 60°	take-off 75°
x [Ti]	0,1610	0,1249	0,1243
x [C]	0,7973	0,8326	0,8336
x [P]	0,0417	0,0424	0,0421
[P]:[C] _{theo} = 0.0833		[P]:[C] _{realii} = 0.051	

$$x_i = \frac{[i]}{\sum_i [j]}$$



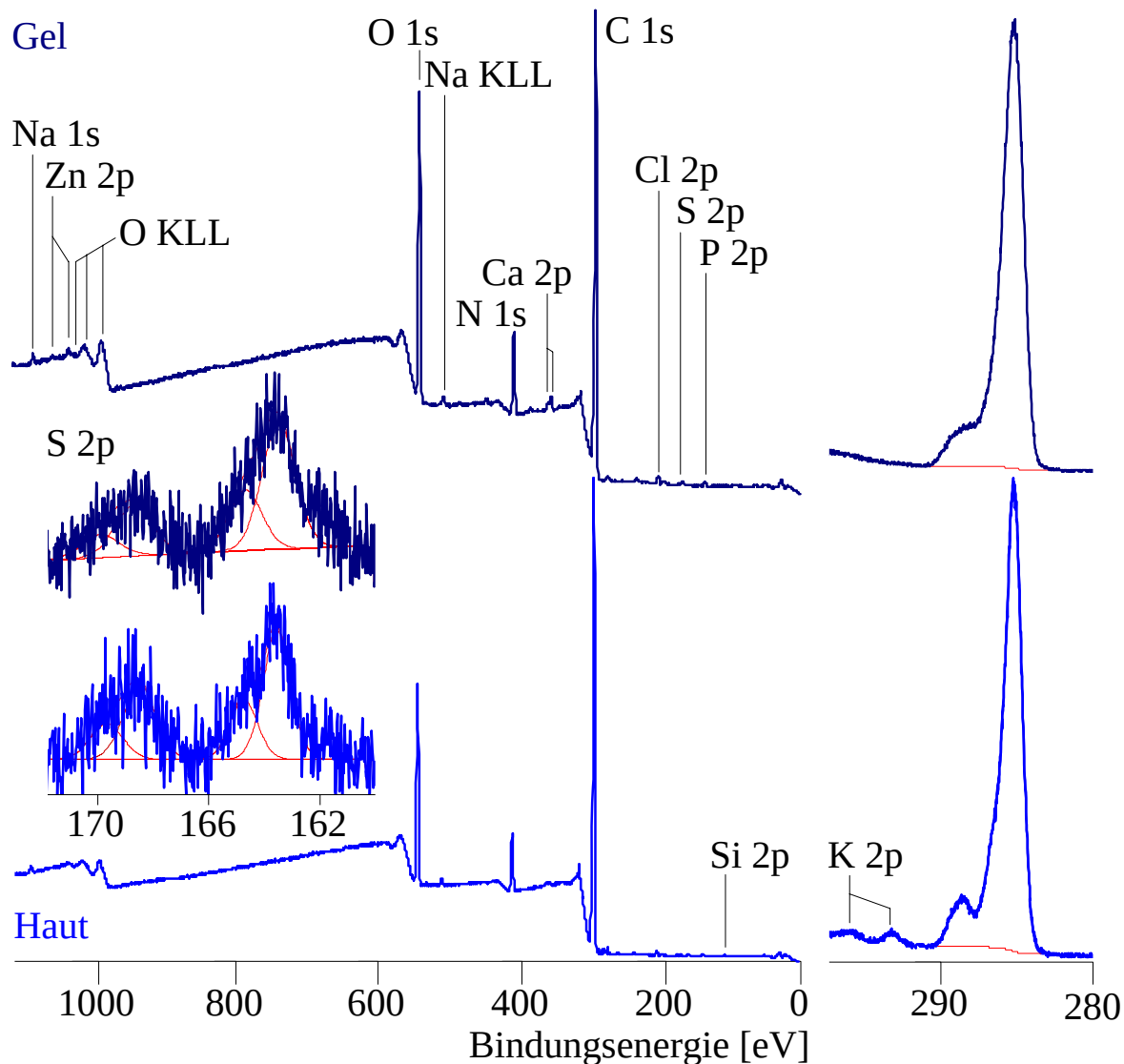
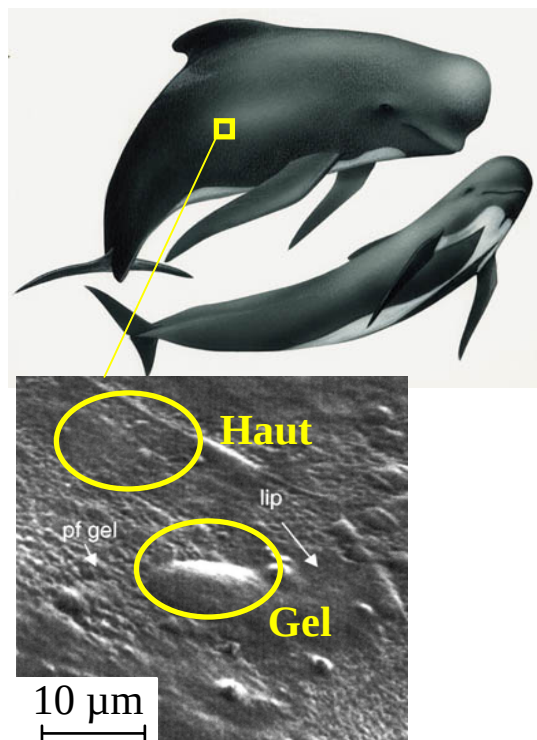
$$\cos \beta = \frac{\text{eff. Schichtdicke}}{\text{Moleküllänge}} = \frac{1,1 \text{ nm}}{1,54 \text{ nm}}$$

$$\beta \approx 44^\circ$$



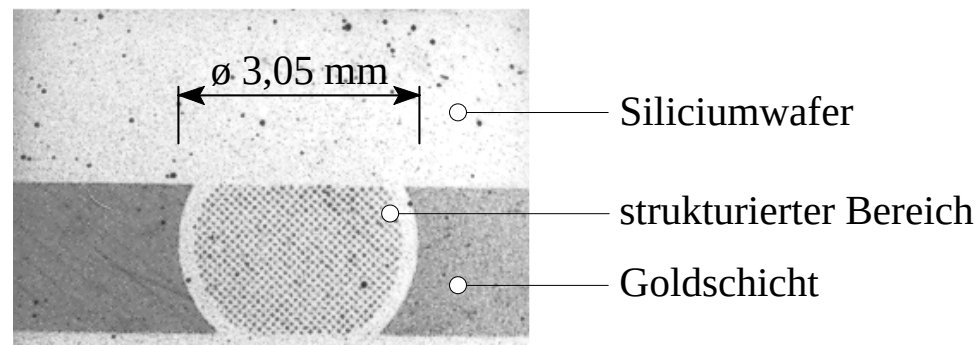
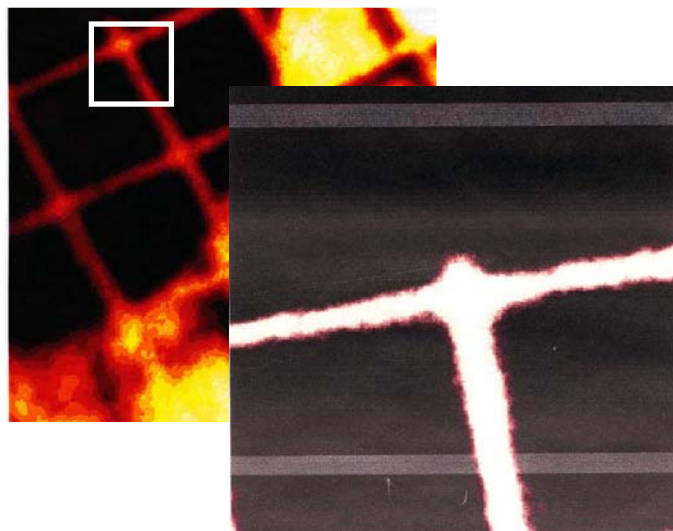
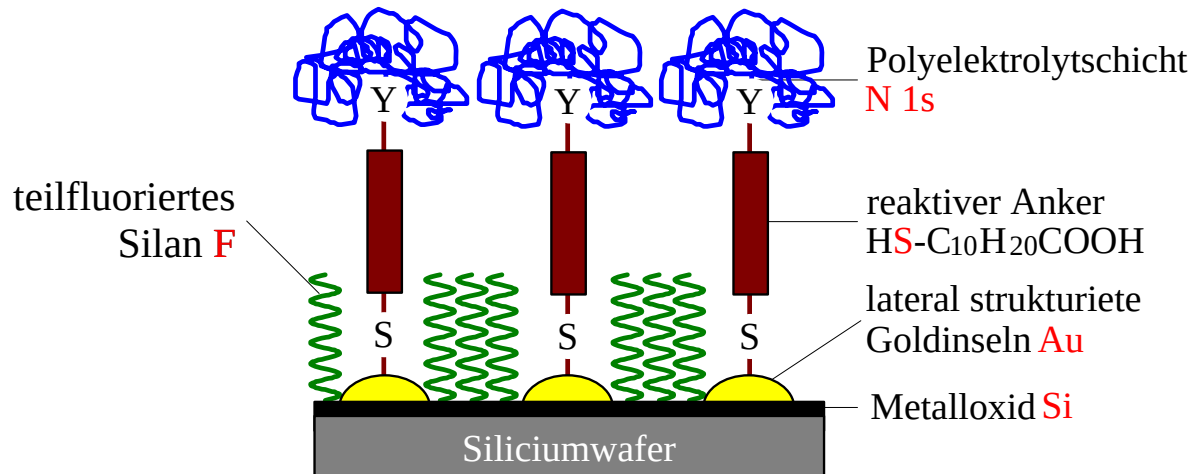
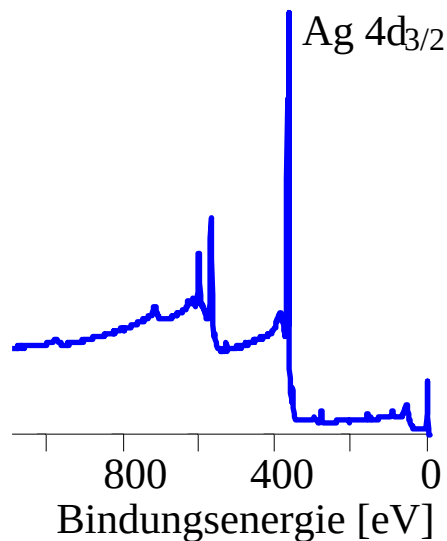
XPS an biologischen Substraten

– Photoelektronenspektroskopie bei tiefen Temperaturen (Kryo-XPS) –



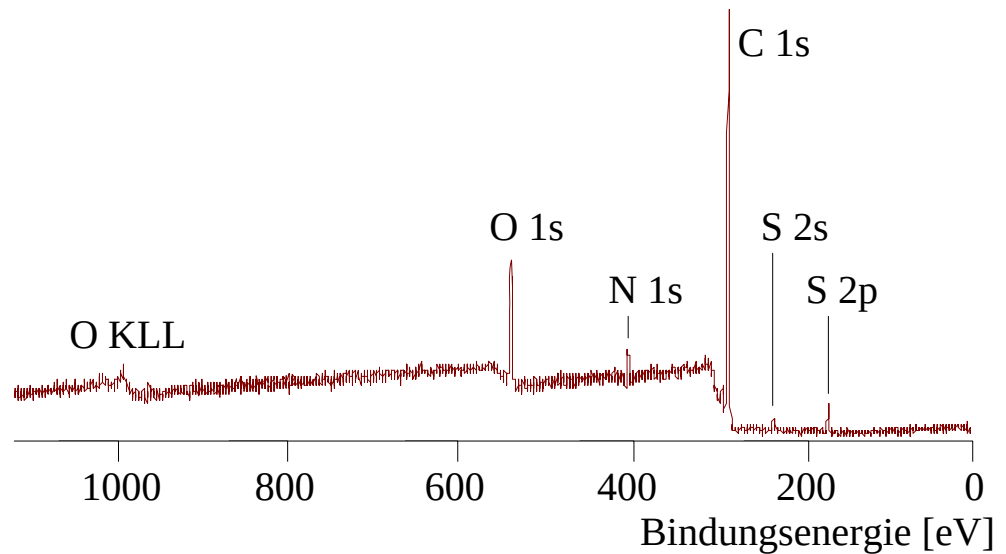
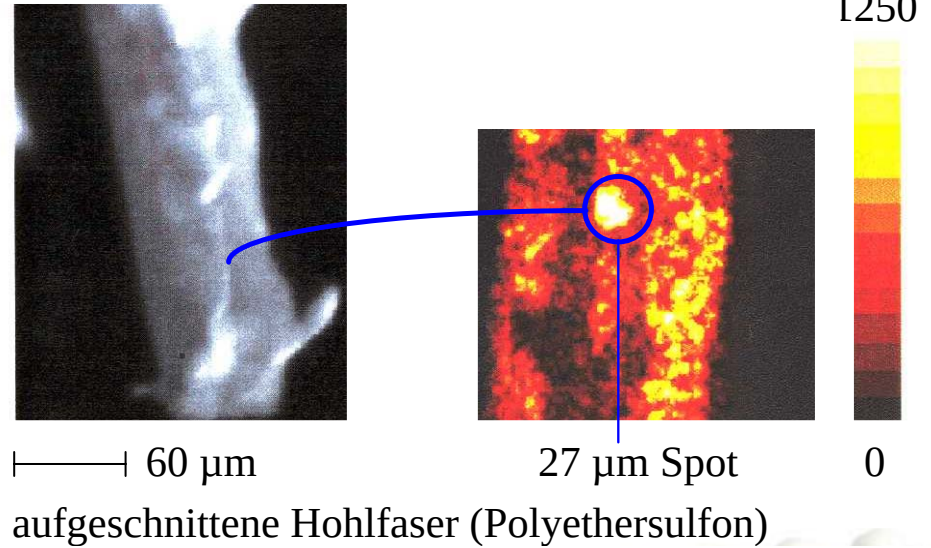
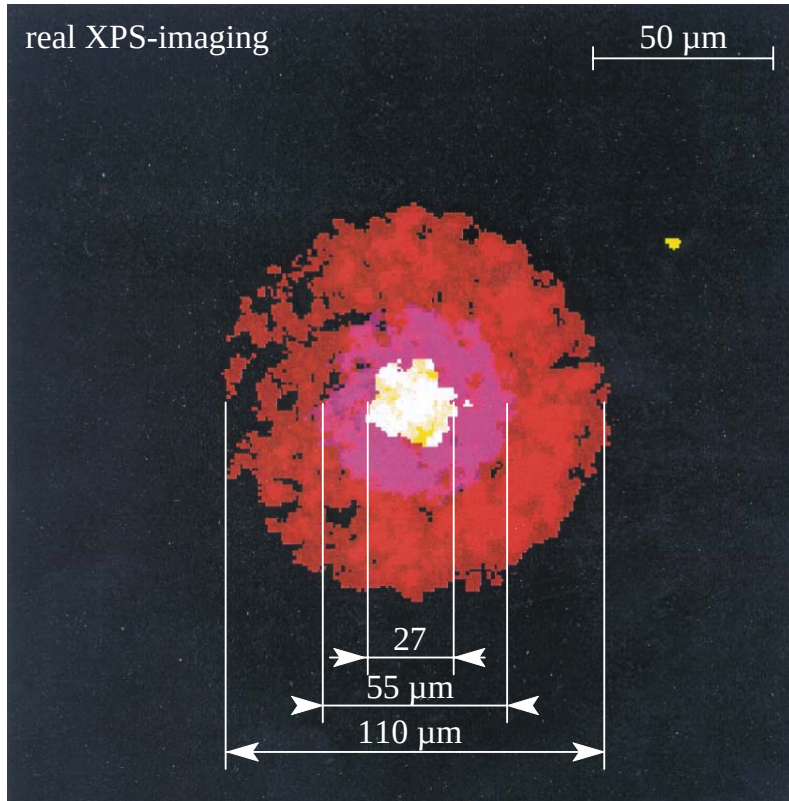
Baum, C.; Simon, F.; Meyer, W.;
Fleischer, L.G.; Siebers, D.:
Surface properties of the skin of
Delphinids. Biofouling 19 (2003)
181-186

Abbildende Photoelektronenspektroskopie – Imaging-XPS –



Eschner, M.; Simon, F.; Pleul, D.; Spange, S.: In: "Dresdener Beiträge zur Sensorik", Band 16, w.e.b. Universitätsverlag, Dresden (2002) 149-153, ISBN 3-935712-71-5

Small-Spot-Photoelektronenspektroskopie



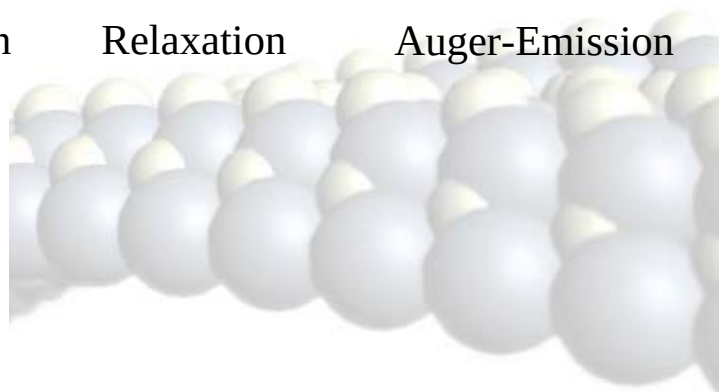
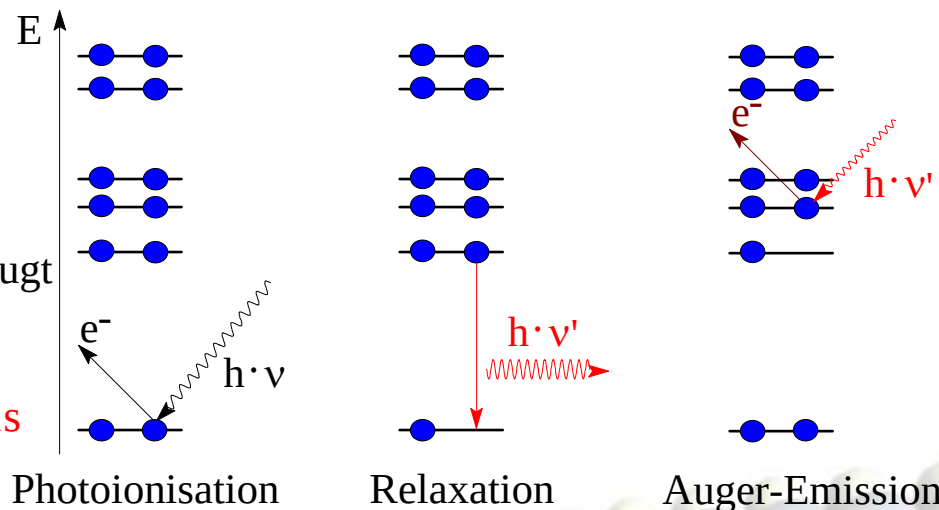
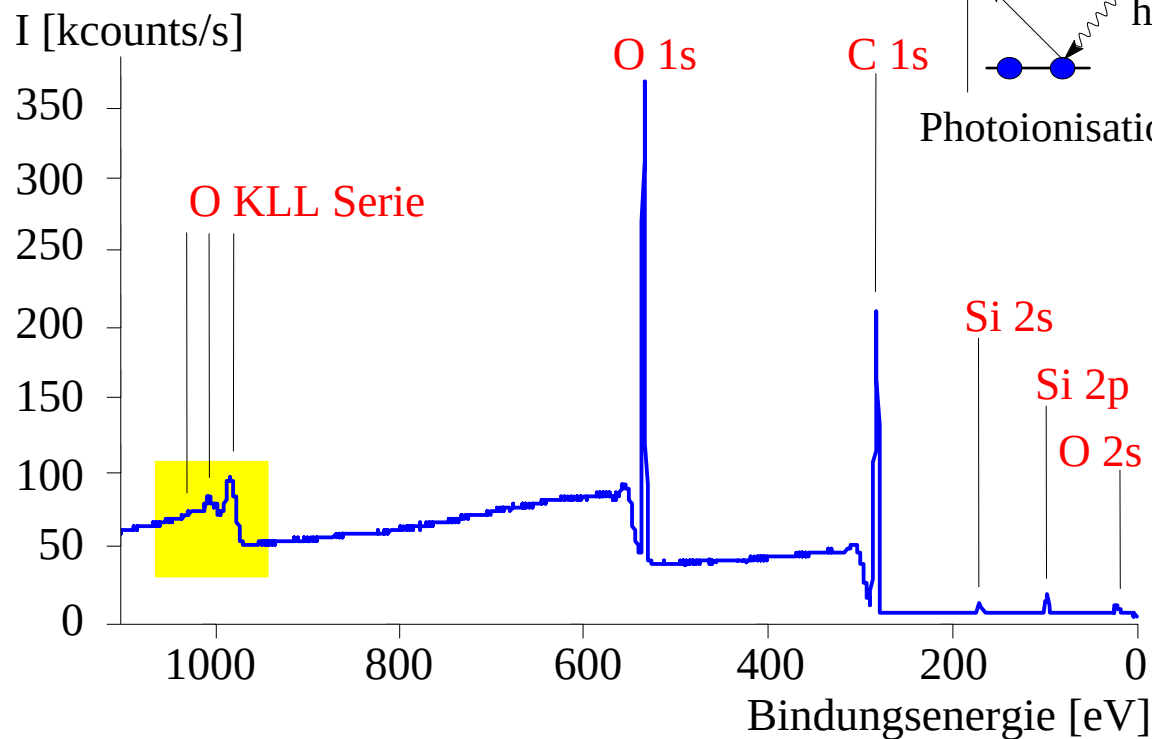
Auger-Elektronenspektroskopie (AES)

– Relaxation: In Konkurrenz Auger-Prozeß und Röntgenfluoreszenz –

$$E_{\text{Auger}} = h \cdot \nu' - E_{\text{kin}}$$

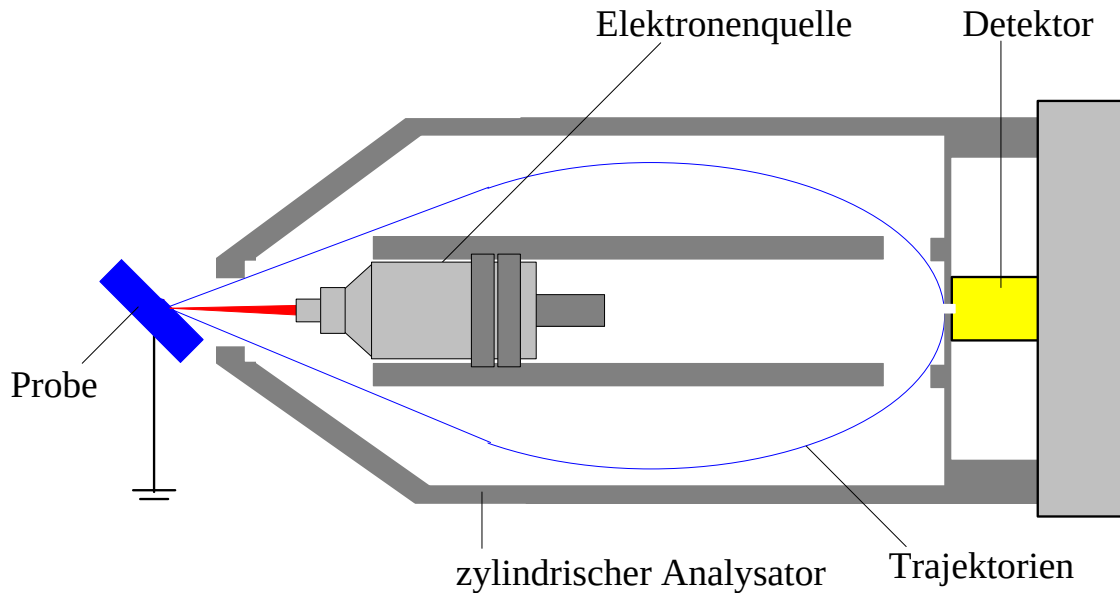
Kleine Ordnungszahlen: **Auger-Prozeß bevorzugt**

Höhere Ordnungszahlen: Röntgenfluoreszenz bevorzugt



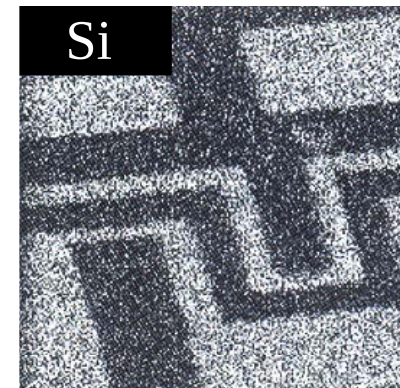
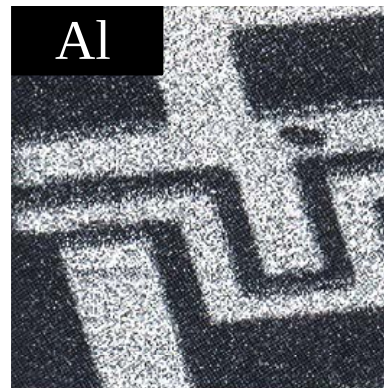
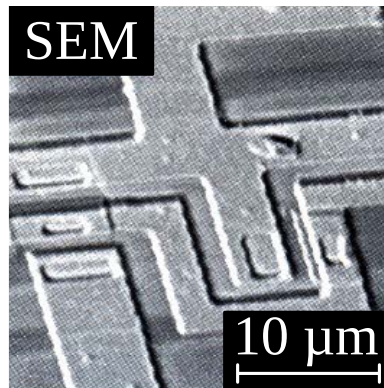
Auger-Elektronenspektroskopie (AES)

– Auger-Elektronenspektrometer –



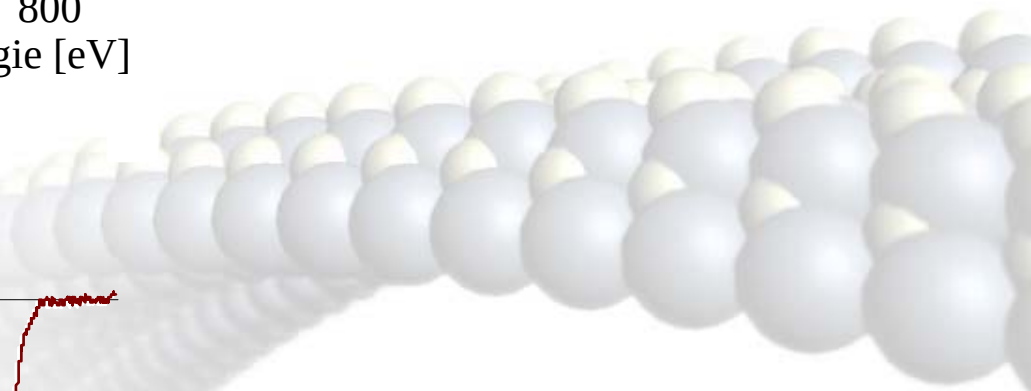
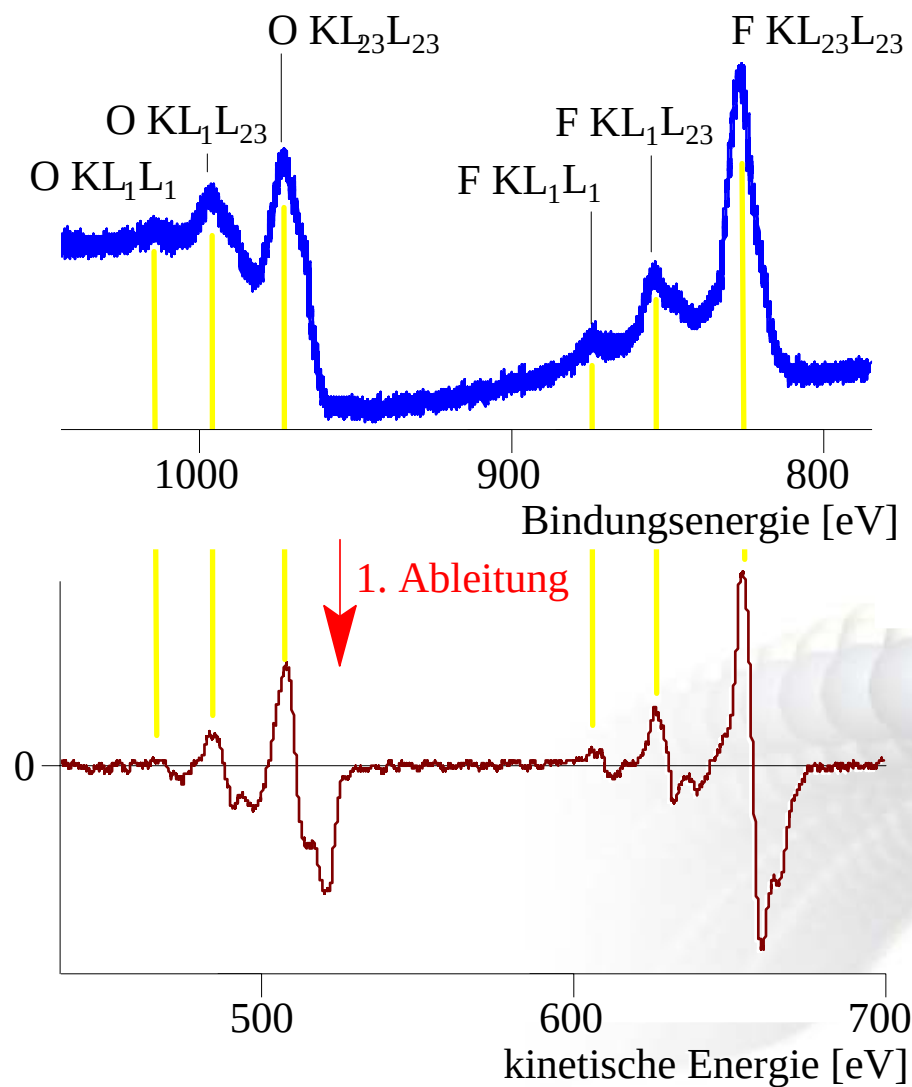
- qualitative Oberflächenanalyse (elementspezifisch),
- quantitative Oberflächenanalyse
- chemische Umgebung eines Elements (Art der funktionellen Gruppen, Oxidationsgrad),
- Tiefenprofilanalyse, insbesondere in Verbindung mit *Sputtern*,
- abbildende Auger-Elektronenspektroskopie (*Imaging-AES*).

Elektronenstrahlquelle ermöglicht
Extrem **hohe Ortsauflösung**
(bis ca. 5 nm)



Auger-Elektronenspektroskopie (AES)

– Auger-Spektren – Nomenklatur nach L-S-Kopplung –



Zusammenfassung Elektronenspektroskopie

Elementspezifische Methoden

- qualitative Oberflächenanalyse (elementspezifisch),
- quantitative Oberflächenanalyse,
- chemische Umgebung eines Elements (Art der funktionellen Gruppen, Oxidationsgrad),
- zerstörende und zerstörungsfreie (auf molekularen Längenskalen) Tiefenprofilanalyse
- abbildende spektroskopische Methoden (*Imaging*).

