

## **TEMA 8: Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS)**

- 8.1 Descripción de la técnica.
- 8.2 Interacción de la radiación X sobre la materia.
- 8.3 Energía de enlace y ajuste químico.
- 8.4 Características de los espectros.
- 8.5 Instrumentación.

### **8.1 Descripción de la técnica.**

- La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X , **XPS** ó **ESCA** (Espectroscopía Electrónica para Análisis Químico), es el método de caracterización de superficies más ampliamente utilizado hoy en día.
- La popularidad de esta técnica deriva del alto contenido de información que suministra y la flexibilidad para ser utilizada en una gran variedad de muestras.
- La técnica XPS se cataloga dentro de las técnicas analíticas de espectroscopías electrónicas, denominadas de este modo porque se miden electrones.
- El más básico análisis XPS de una superficie puede proporcionar información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes, excepto H y He. Con aplicaciones más sofisticadas de la técnica se obtiene información detallada de la química, organización y morfología de la superficie.
- La gran potencia de esta herramienta de trabajo se vislumbra en las siguientes aplicaciones, realizadas en los primeros 10 nm de una superficie:
  - Identificación de todos los elementos presentes (excepto H, He) en concentraciones mayores al 0.1%.
  - Determinación semicuantitativa de la composición elemental de la superficie (error  $< \pm 10 \%$ ).
  - Información acerca del entorno molecular: estado de oxidación, átomos enlazantes, orbitales moleculares, etc.
  - Información sobre estructuras aromáticas o insaturadas a partir de las transiciones  $\Pi^* \rightarrow \Pi$ .
  - Información de grupos orgánicos utilizando reacciones de derivatización.

- Perfiles de profundidad de 10 nm no-destructivos y destructivos de profundidades de varios cientos de nanómetros.
- Variaciones laterales en la composición de la superficie.
- Estudio sobre superficies hidratadas (congeladas).

## 8.2 Interacción de la radiación X sobre la materia.

- Para conocer la técnica XPS se ha de comprender el efecto fotoeléctrico y de fotoemisión.
- Cuando un fotón se encuentra con un átomo puede ocurrir:
  - i) que pueda atravesarlo sin interacción alguna
  - ii) que sea dispersado por un electrón de un orbital atómico con lo que ocurre una pérdida de energía.
  - iii) que el fotón interaccione con electrón de un orbital atómico con una transferencia total de la energía del fotón hacia el electrón, ocurriendo la emisión del electrón del átomo.
- El segundo proceso es conocido como *Compton scattering* y puede ser importante en procesos de alta energía, mientras que el tercer proceso resulta ser básico para la técnica XPS.
- Cuando ningún electrón ha sido emitido por el átomo, se debe a que la frecuencia de excitación del fotón es demasiado baja. Cuando aumentamos gradualmente la energía del fotón se comienza a observar la fotoemisión de electrones del átomo.
- Una vez superada la frecuencia umbral, el número de electrones emitidos será proporcional a la intensidad de iluminación (mayor número de fotones de alta frecuencia de excitación).

- Por otra parte, la energía cinética de los electrones emitidos es linealmente proporcional a la frecuencia de los fotones excitantes, si se utiliza fotones de energía muy superior a la umbral, el exceso de energía es transmitido al electrón que se emite.
- El proceso de fotoemisión resulta ser extremadamente rápido,  $10^{-16}$  s, y su física básica se describe mediante la ecuación de Einstein:

$$E_B = h\nu - KE$$

donde  $E_B$  es la energía de enlace del electrón en el átomo,  $h\nu$  es la energía de la fuente de rayos X, y  $KE$  es la energía cinética del electrón detectado que es medida por el espectrómetro del XPS.

- Un electrón cargado negativamente se unirá al átomo por atracción con su núcleo positivo. Cuanto más interno es el electrón, más fuerte será su enlace. La energía de enlace de un electrón variará según el tipo de átomo (valor absoluto de su carga nuclear) y de los átomos que a él se unan (los cuales pueden alterar la distribución electrónica). En el caso de los isótopos, estos poseen distinto número de neutrones pero igual carga nuclear, por tanto no varía la energía de enlace.
- Las interacciones débiles entre átomos, como fuerzas de cristalización o enlace de hidrógeno, no alteran suficientemente la distribución electrónica como para que se pueda observar un cambio en la energía de enlace medible.
- La energía de enlace que se mide por XPS se asocia siempre a enlaces de tipo iónico o covalente entre átomos.

- Para los gases, la energía de enlace de un electrón es igual a su energía de ionización. En cambio, en los sólidos existe una influencia por parte de la superficie, y una energía adicional es necesaria para remover un electrón de la misma, esta energía extra es denominada función de trabajo.
- Cuando un sólido es irradiado por rayos X, también puede ocurrir la emisión de **electrones Auger**. Estos electrones se diferencian de los fotoelectrones, y se caracterizan porque su energía es independiente de la energía de irradiación.

### 8.3 Energía de enlace y ajuste químico.

- La energía de enlace de un fotoelectrón emitido es simplemente la diferencia de energía entre el electrón  $n - 1$  del estado final y el electrón  $n$  del estado inicial de energía:

$$E_B = E_F(n-1) - E_i(n)$$

- Si durante el proceso de fotoemisión no ocurre un reordenamiento de electrones en el átomo o molécula, entonces la energía de enlace será la igual al valor negativo de la energía orbital,  $-\varepsilon_k$ , para el electrón fotoemitido:

$$E_B \approx -\varepsilon_k$$

- Pero durante el proceso de fotoemisión otros electrones en la muestra no han de permanecer imperturbables, sino que pueden responder a la creación del hueco electrónico mediante un reordenamiento de las capas internas, o minimizando la energía del átomo ionizado.

- La reducción de energía que se produce de esta manera se conoce como **energía de relajación**, y ocurre tanto para electrones del átomo que contiene el hueco electrónico (relajación atómica), como para electrones de átomos vecinos (relajación extra-atómica).
- De este modo la energía de enlace queda definida:

$$E_B = -\varepsilon_k - E_r(k)$$

- El estado inicial de energía es el estado fundamental de energía del átomo antes de ser sometido a un proceso de fotoemisión.
- El cambio de energía de enlace es lo que se conoce como **ajuste químico**, y en principio este ajuste químico será el mismo para todos los niveles electrónicos de un elemento.
- Los efectos de relajación (atómica y extra-atómica) pueden tener una significativa importancia en la energía de enlace medida. En todos los casos, el reordenamiento de electrones que ocurre durante el proceso de fotoemisión resulta en una disminución de  $E_B$ .
- La mayoría de las componentes de la relajación atómica derivan del reordenamiento de los electrones de las capas más externas, los cuales poseen una  $E_B$  menor que el fotoelectrón emitido.
- Los electrones más internos y con  $E_B$  mayor que la del electrón fotoemitido, realizan una pequeña contribución a la energía de relajación atómica y se puede considerar despreciable.
- La contribución de la relajación extra-atómica depende del material que se está examinando. La magnitud de reducción de la  $E_B$  por relajación extra-atómica es superior en muestras metálicas que en sólidos iónicos.
- Otros tipos de efectos sobre el estado final de energía y que contribuyen a la  $E_B$  son el desdoblamiento en multipletes y la

aparición de picos satélites. El primero se origina por la interacción del hueco electrónico con electrones desapareados de orbitales más externos, mientras que el segundo surge cuando el fotoelectrón emitido pierde parte de su energía cinética para excitar a un electrón de valencia hacia un orbital desocupado (transición  $\Pi \rightarrow \Pi^*$ ).

### Energía de enlace de referencia.

- Dado que la  $E_B$  se determina midiendo la energía cinética del fotoelectrón emitido, esto se ha de realizar de un modo riguroso, por lo que se requiere que el espectrometro XPS sea calibrado y referenciado.
- Se utilizan metales conductores que son colocados en contacto con el espectrometro, uniéndose ambos, muestra e instrumento, a una toma de tierra. Esta operación coloca el nivel de Fermi ( $E_f$ ), el nivel más alto de energía ocupado, de ambos al mismo nivel de energía.
- La suma de la energía cinética y la de enlace no es igual a la energía de la radiación X. La diferencia es la *función de trabajo* del espectrómetro,  $\Phi_{sp}$ . La función de trabajo se relaciona con el nivel de

$$\Phi = E_f - E_{vac}$$

Fermi y el nivel al vacío ( $E_{vac}$ ) en la forma:

- La función de trabajo es la energía mínima requerida para impulsar un electrón hacia el más alto nivel ocupado en el vacío. De este modo  $E_B$  queda:

$$E_B^f = h\nu - KE - \Phi_{sp}$$

- Se necesita medir la energía cinética y conocer la función de trabajo del espectrómetro, siendo  $E_B^f$  la energía de enlace referenciada al nivel de Fermi.
- Para muestras conductoras se ajusta el espectrómetro mediante el empleo de Au estándar, conociendo que los valores de su energía de enlace son  $E_f = 0.0 \text{ eV}$ ,  $4f_{7/2} = 83.98 \text{ eV}$ .
- Para conseguir una linealidad en la escala de la energía de enlace se ajusta la diferencia de energía entre líneas bastante separadas de una muestra, por ejemplo los picos  $3s$  y  $2p_{3/2}$  del Cu.
- La calibración se realiza por medidas reiteradas y al ultra alto vacío, que nos asegure que las superficies de las muestras no tienen contaminación alguna.
- Decir que la técnica XPS es sensible a la superficie. Esto se debe a que los electrones poseen menos habilidad para atravesar sólidos que los rayos X. Así, una radiación X de  $1 \text{ KeV}$  puede penetrar más de  $1000 \text{ nm}$  en un sólido, mientras que electrones de esta energía sólo penetran unos  $10 \text{ nm}$ . Por tanto los electrones que son emitidos por los rayos X que han penetrado más allá de las primeras capas de la superficie, no pueden escapar de la muestra y alcanzar el detector.

#### **8.4 Características de los espectros.**

- Para realizar el análisis de un espectro de XPS se requiere conocer la características del mismo.
- En un análisis de XPS se ha de realizar un amplio barrido del espectro, cubriendo un rango de unos  $1000 \text{ eV}$ , y posteriormente se ha de mirar con más detalle rangos más pequeños, de unos  $20 \text{ eV}$ .



- En el eje horizontal se muestran valores de energía de enlace. El eje vertical representa la intensidad o cuentas medidas.
- Existe un aumento del ruido de fondo cuando se incrementa la energía de enlace. Esto es debido a que después de cada fenómeno de fotoemisión, existe una señal acumulativa de ruido de fondo asociada con fotoelectrones que han perdido energía debido a colisiones inelásticas en el sólido, pero que todavía tienen energía suficiente para escapar.
- Sobre el ruido de fondo de este espectro se observan: picos de fotoemisión asociados con sucesos de fotoionización en niveles electrónicos del átomo, y picos correspondientes a rayos-X inducidos por emisión de electrones Auger.
- Las emisiones Auger también se suelen encontrar tabuladas. Además se pueden distinguir de las líneas de fotoemisión cambiando la fuente de rayos X, ya que la energía cinética de las líneas Auger es la misma, mientras que las líneas de fotoemisión varían con la energía de la radiación X.
- Las líneas de poca intensidad que aparecen a bajas energías de enlace, 0 – 30 eV, son originadas por la fotoemisión de los electrones de valencia (orbitales más externos).
- Como regla general, un espectro XPS se estudia realizando espectros locales de alta resolución sobre cada una de las zonas características encontradas en un primer espectro de barrido amplio, corroborando toda la información que sea obtenida y procurando que no existan contradicciones.
- Los registros XPS aportan gran información tanto en el análisis de sistemas orgánicos como inorgánicos. En estos últimos suelen aparecer más características sobresalientes en los espectros, como

es la aparición de dobletes spin-orbital, desdoblamiento de multipletes y pérdidas plasmón.

- Los análisis cuantitativos se realizan mediante estudio de la relación de áreas encerradas bajo cada pico para los diferentes elementos. Introduciendo los apropiados factores de corrección se puede determinar el porcentaje de cada elemento presente (siempre en los primeros 10 nm de la superficie y exceptuando H y He). Para estos cálculos se utiliza la ecuación:

$$I_{ij} = KT(KE) L_{ij}(\gamma) \sigma_{ij} \int n_i(z) e^{-z/\lambda(KE)\cos\theta} dz$$

Donde:

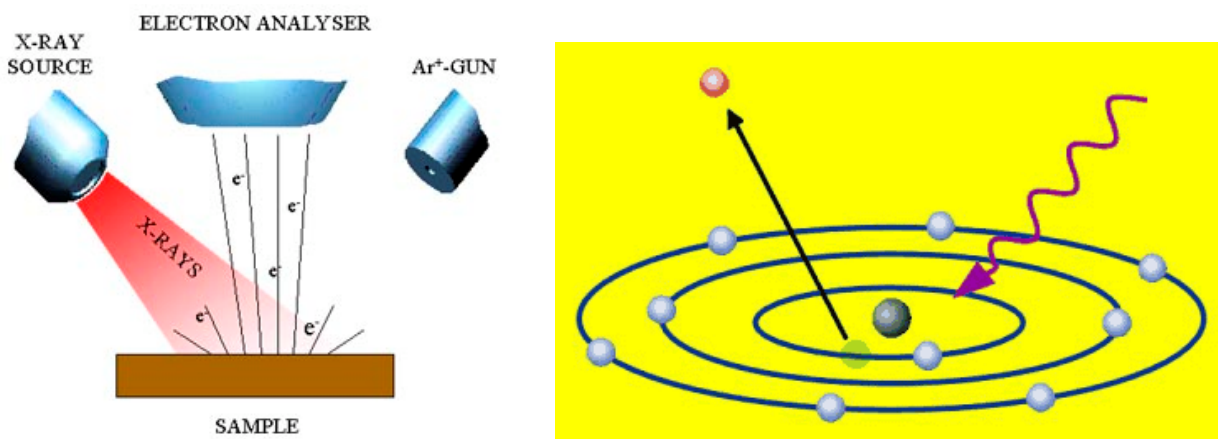
- $I_{ij}$  es el área del pico  $j$  para el elemento  $i$ .
- $K$  es una constante instrumental que contiene magnitudes como el flujo de rayos X, el área de muestra irradiada, y el ángulo sólido de fotoelectrones aceptado por el analizador.
- $T(KE)$  es la función de transmisión del analizador, que incluye la eficiencia de captación de las lentes, y la energía de analizador y eficiencia del detector.
- $L_{ij}(\gamma)$  representa el factor de asimetría angular para un orbital  $j$  de un elemento  $i$ . Tiene en cuenta el tipo de orbital desde el cual un electrón es emitido, y el ángulo existente entre la radiación X incidente y los electrones fotoemitidos.
- $\sigma_{ij}$ , es la sección transversal de fotoionización, e indica la probabilidad en que la radiación X creará un fotoelectrón a partir de un orbital  $j$  de un elemento  $i$ .
- $n_i(z)$  indica la concentración de un elemento  $i$  a una distancia  $z$  por debajo de la superficie.
- $\lambda(KE)$  es la longitud promedio de camino libre inelástico.

- $\theta$  es el ángulo que forman los fotoelectrones medidos respecto a la normal de la superficie.
- Para evaluar la validez de la ecuación de cuantificación se ha de trabajar con muestras estándar, las cuales se caracterizan por tener una composición conocida, ser homogéneas a diferentes profundidades de capas, ser relativamente estables y estar libres de contaminantes. Estos requisitos los cumplen los polímeros politetrafluoretileno (PTFE) y polietilenglicol (PGE).

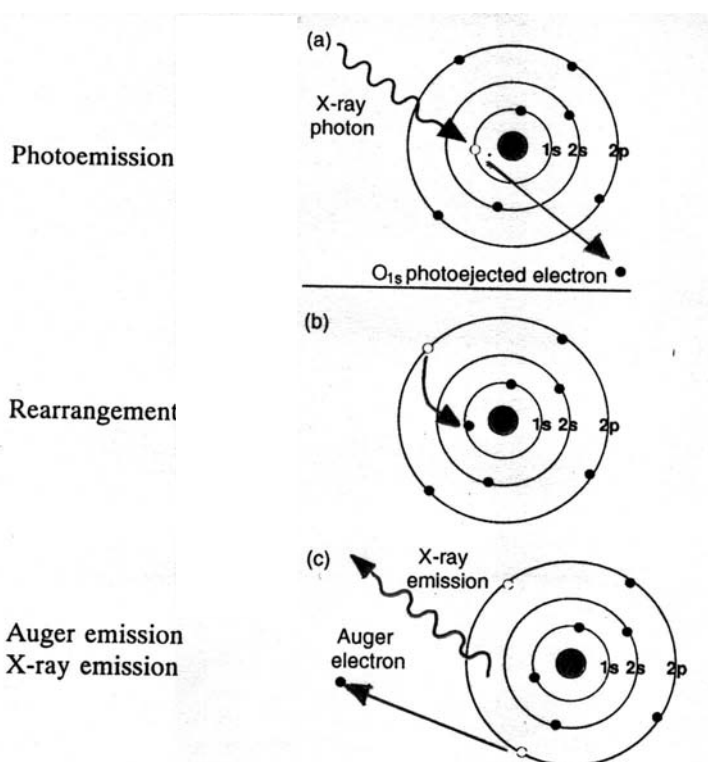
## 8.5 Instrumentación.

- Los componentes primarios de un instrumento XPS son el sistema de vacío, la fuente de rayos X, un analizador de energía del electrón y un sistema de datos.
- La parte central del equipo lo constituye la cámara principal de vacío en la que la muestra es analizada. La realización del experimento en condiciones de vacío se debe a:
  - Los fotoelectrones han de viajar desde la muestra hasta el detector sin colisionar con ninguna partícula de fase gaseosa
  - Algunos componentes tales como la fuente de rayos X requieren condiciones de vacío para mantener la operatividad.
  - La composición superficial de la muestra ha de permanecer invariable durante el experimento.
- Las muestras son introducidas en una primera cámara donde se procede a vaciar la atmósfera existente y acercarse a un vacío de  $10^{-7}$

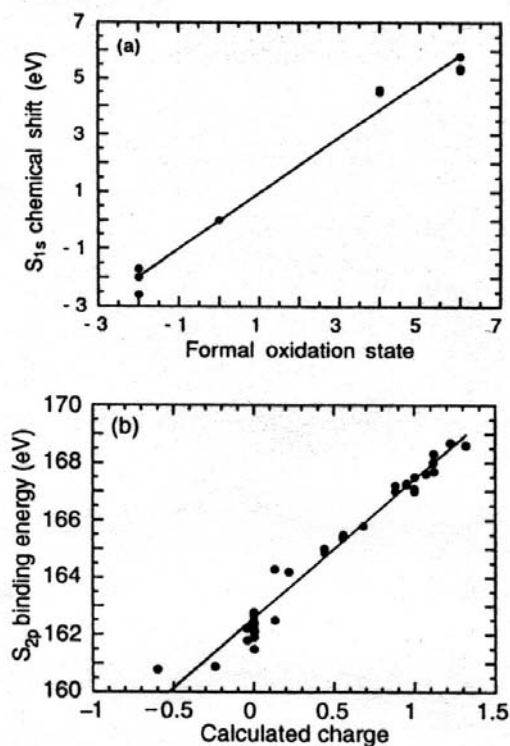
- <sup>6</sup> torr. Alcanzar el ultra-alto vacío es una operación lenta, cuya duración oscila entre varios minutos y horas.
- La colocación de la muestra en el interior de la cámara se realiza mediante una barra unida a un portamuestras. Dentro de la cámara principal, la muestra puede ser orientada en distintas posiciones y se puede elegir la zona de la superficie a trabajar, todo ello es controlado mediante una cámara de vídeo.
  - La fuentes de rayos X más utilizadas son las que emplean ánodos de Al o Mg, otros ánodos son Si, Zr, Ag, Ti, Cr. La radiación X es monocromatizada antes de llegar a la muestra mediante el uso de un cristal de cuarzo. Esto permite aprovechar el rango de energía en que la intensidad de la radiación X es máxima (normalmente un ancho de 1 – 2 eV), evitar los picos satélites de fluorescencia de rayos X, y impedir que electrones de alta energía provoquen golpes de calor a la muestra y la degraden.
  - El área de muestra que puede ser irradiada por los rayos X varía entre zonas circulares de unos pocos centímetros de diámetro hasta unas 50 micras. Esta focalización depende de la geometría de la fuente y del tipo de cañón de electrones utilizado para estimular la emisión de rayos X.
  - La utilización de un monocromador disminuye la intensidad de rayos X que alcanzan a la muestra. Esta disminución en el flujo energético es compensada en el sistema analizador, constituido por lentes eficaces de captación de radiación, un analizador de energía y un sistema detector multicanal.



**Figura 8.1:** (Izquierda) Superficie irradiada con una fuente de fotones de alta energía que provoca la emisión de electrones. (Derecha) El fotón imparte su energía a un electrón de un nivel electrónico interior, y este es emitido.



**Figura 8.2:** (a) Un fotón transfiere su energía a un electrón, el cual es emitido. (b) El exceso de energía en el átomo se compensa con la ocupación del hueco de baja energía por un electrón de un nivel energético superior. (c) Otra forma para liberar el exceso de energía de átomo resulta en la emisión de un electrón Auger o emitiendo un fotón de rayos X.

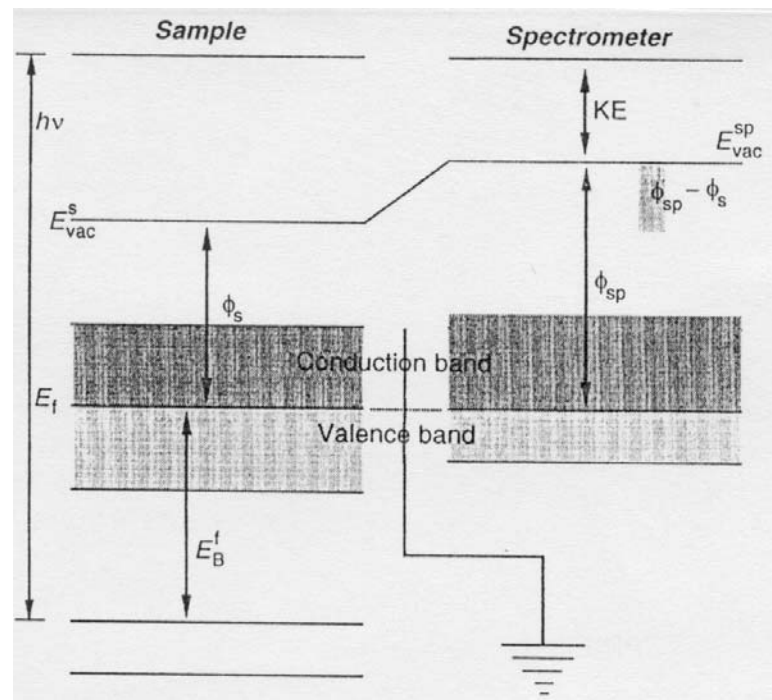


**Figura 8.3:** (a) Ajuste químico para el orbital  $1s$  del S vs estado de oxidación en especies inorgánicas. (b) Energía de enlace del orbital  $2p$  del S vs. carga calculada en especies inorgánicas y orgánicas de azufre.

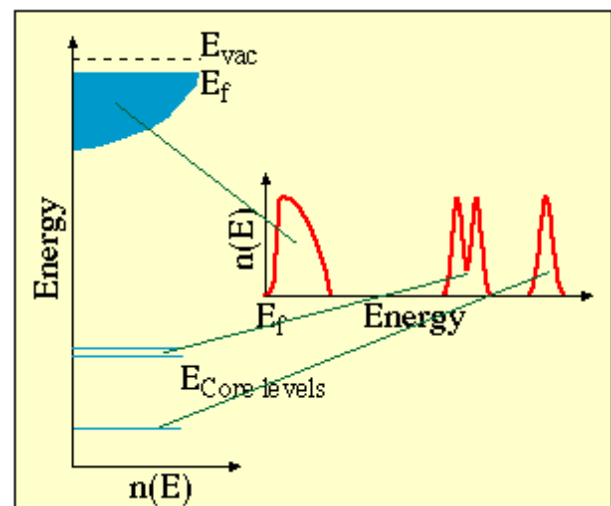
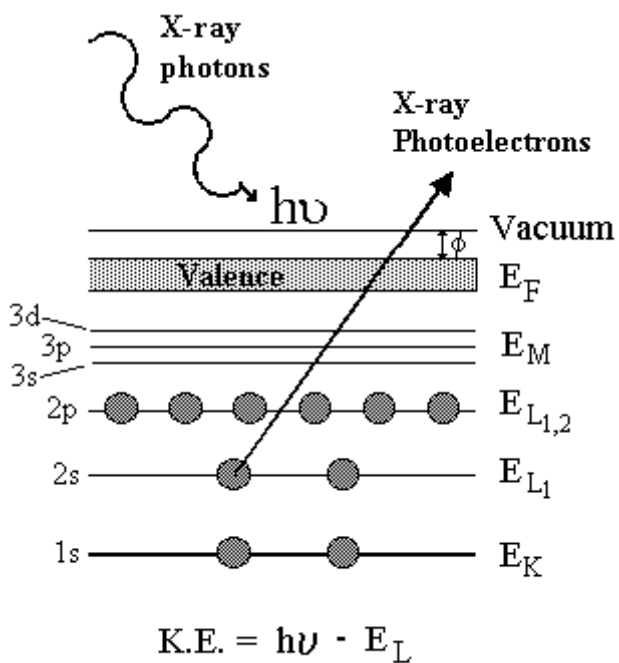
**Tabla 8.1:** Energías de enlace del C<sub>1s</sub> para muestras orgánicas.

Functional group		Binding energy (eV)
hydrocarbon	C-H-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	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N}-\text{C}-\text{N} \end{array}$	289.0
carbamate	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{C}-\text{N} \end{array}$	289.6
carbonate	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{C}-\text{O} \end{array}$	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  $\pm 0.2$  eV, but some (e.g., fluorocarbon samples) can be larger



**Figura 8.4:** Diagrama de energía de una muestra conductora que es unida a tierra a un espectrómetro. La medida de  $E_B$  es independiente de la función de trabajo de la muestra,  $\Phi_s$ , pero es dependiente de la función de trabajo del espectrómetro,  $\Phi_{sp}$ .



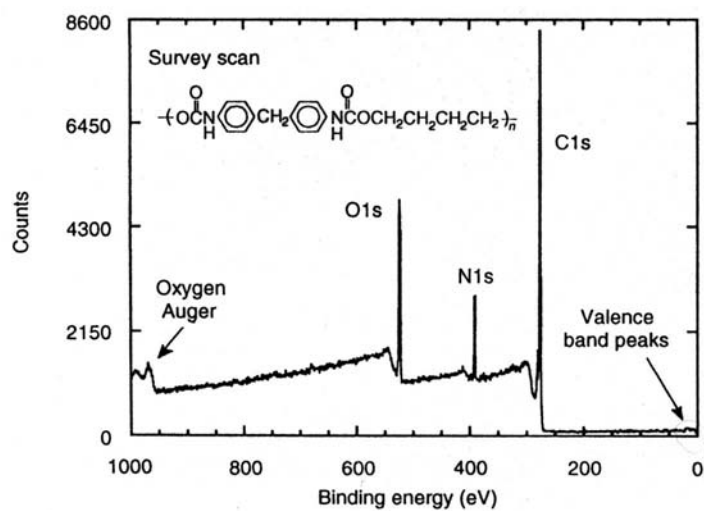


Figura 8.5: Espectro XPS del poliuretano.

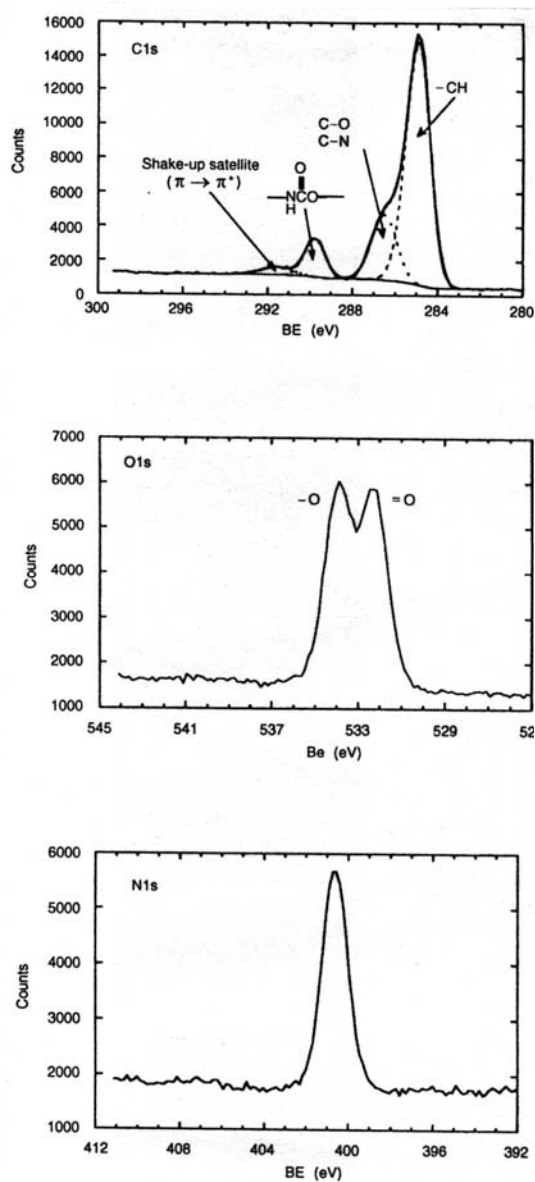


Figura 8.6: Espectros XPS de (a) C<sub>1s</sub>, (b) O<sub>1s</sub> y (c) N<sub>1s</sub>, correspondientes a una muestra de poliuretano.



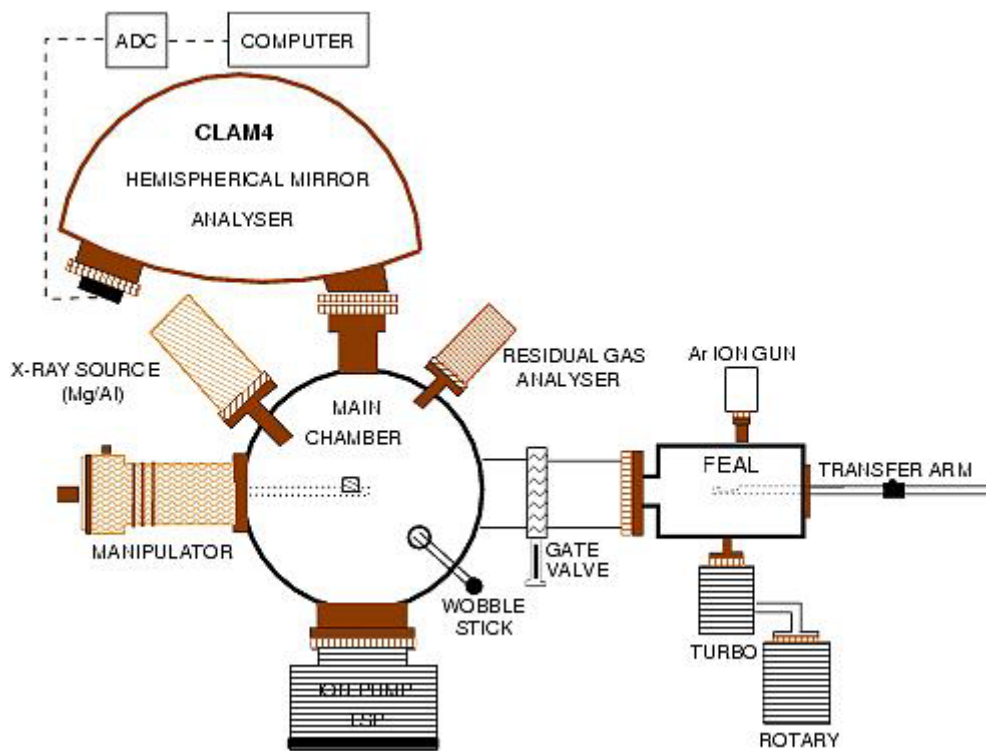


Figura 8.7: Diagrama esquemático de un espectrómetro XPS.



## ESTUDIO DE ELECTRODOS DE ÓXIDO CÚPRICO

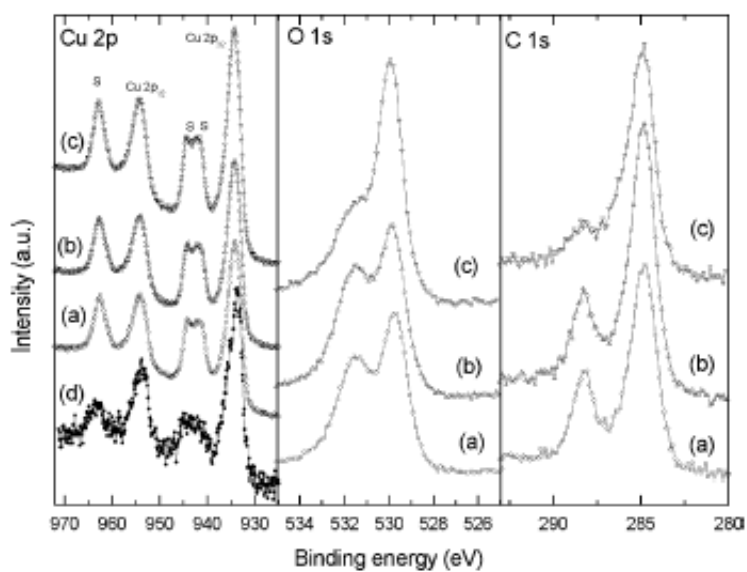
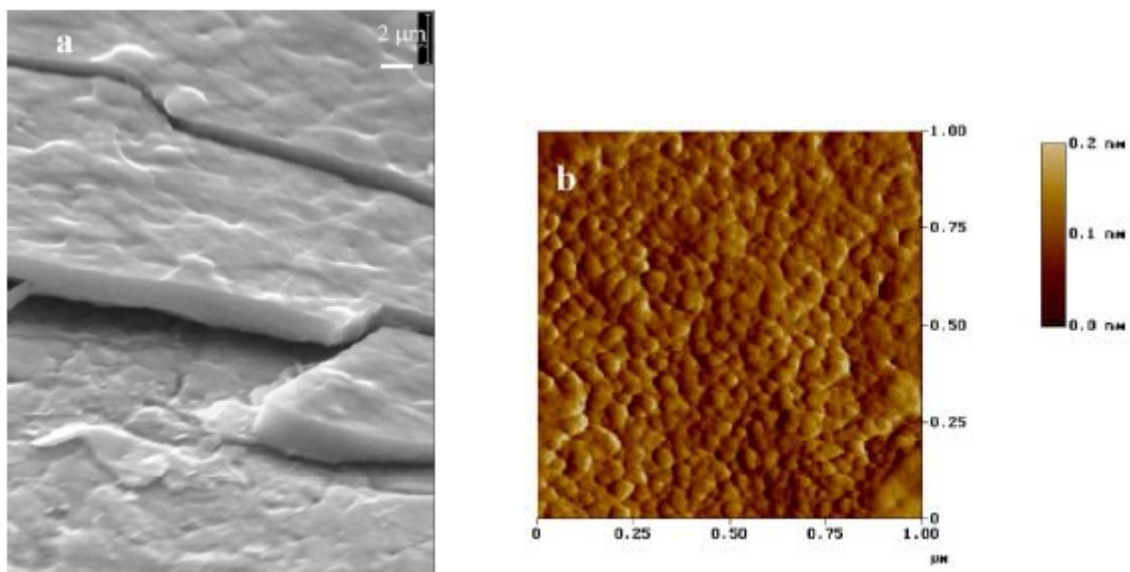


Fig. 3. XPS Cu 2p, O 1s and C 1s core level spectra for the following samples: (a) A; (b) B; (c) C; (d) A after the first charge up to 3.0 V.

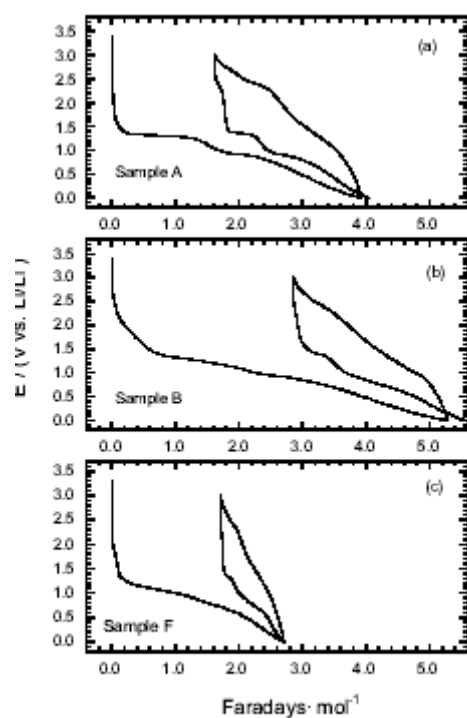


Fig. 4. First galvanostatic curves for Li/CuO cells.

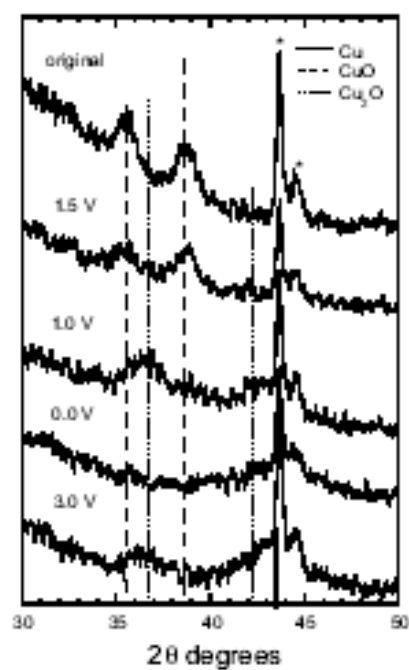


Fig. 6. Ex situ XRD patterns for sample B recorded at different discharge cut-off potentials. The pattern for the film charged up to 3.0 V is also shown.

## ESTUDIO DE ELECTRODOS DE PLATA

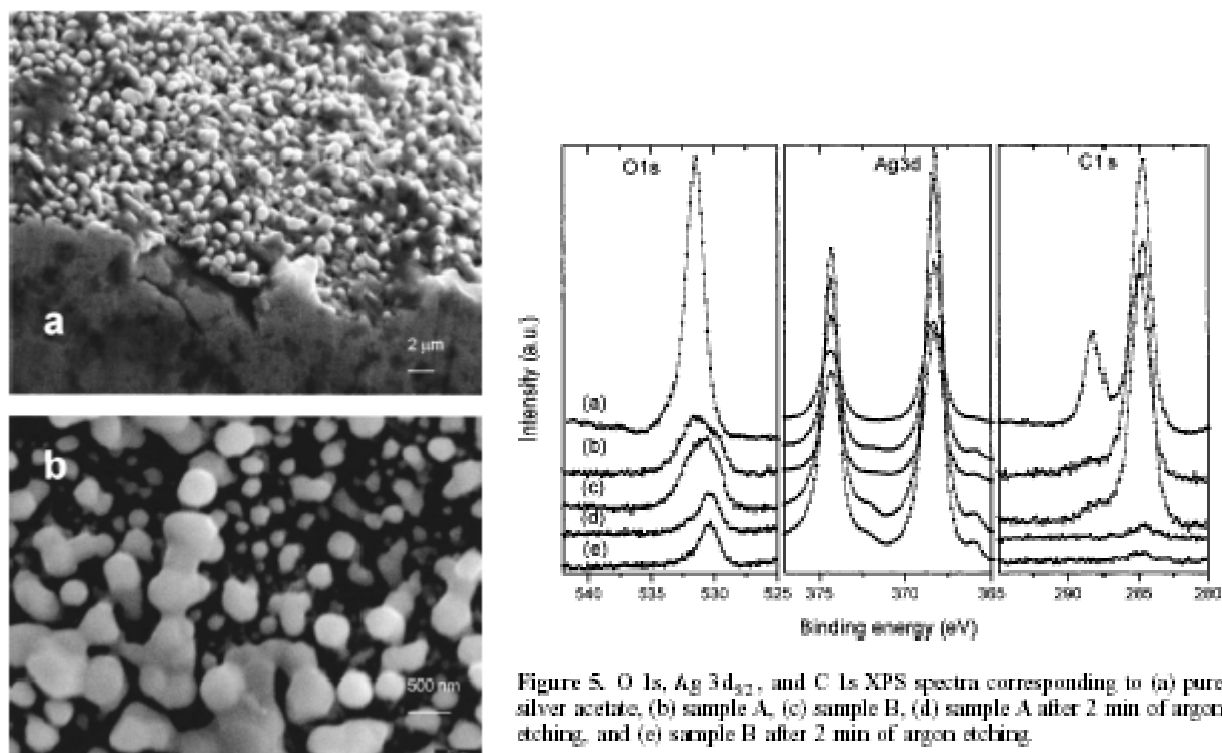


Figure 5. O 1s, Ag 3d<sub>5/2</sub>, and C 1s XPS spectra corresponding to (a) pure silver acetate, (b) sample A, (c) sample B, (d) sample A after 2 min of argon etching, and (e) sample B after 2 min of argon etching.

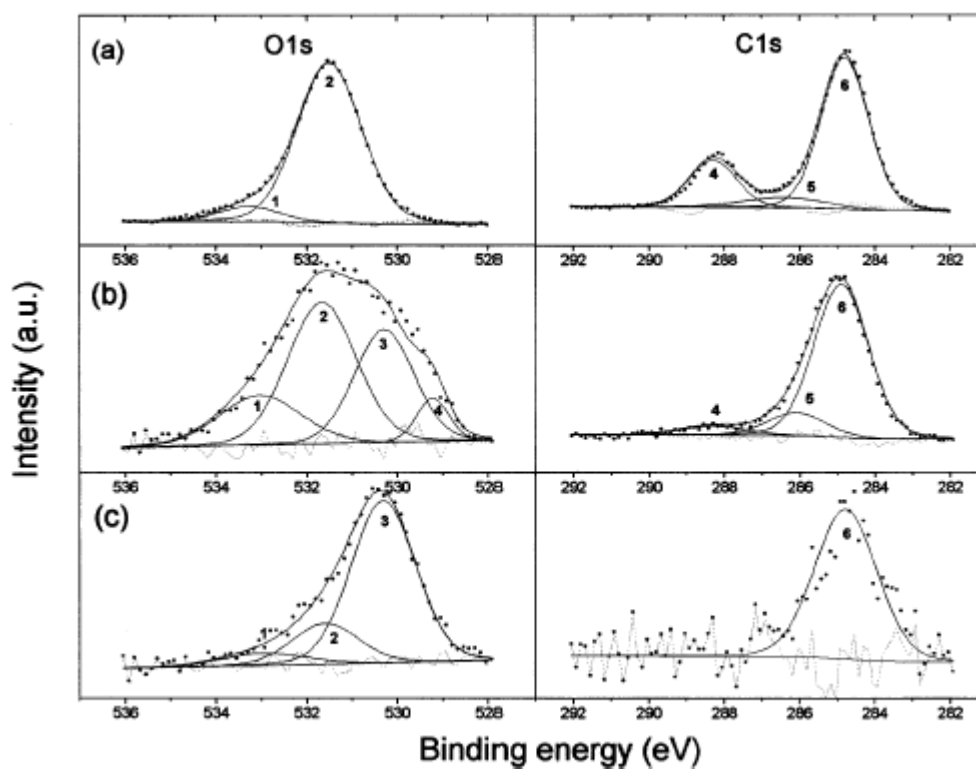


Figure 6. O 1s and C 1s peak curve fitting: (a) pure silver acetate, (b) sample A, and (c) sample A after 2 min of argon etching.

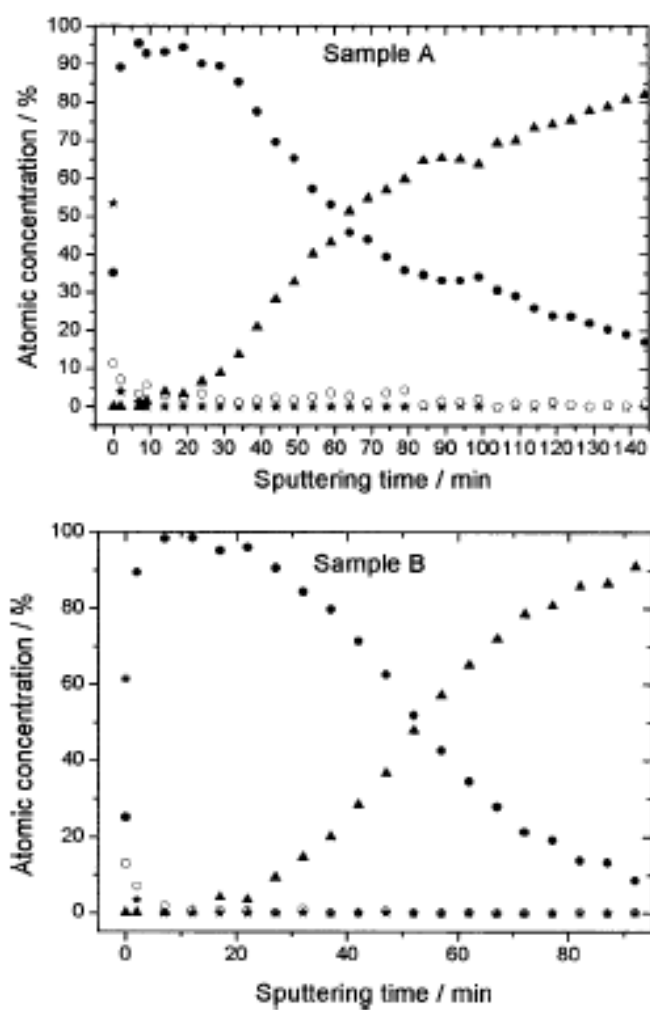


Figure 7. XPS depth profiles for (●) silver, (▲) iron, (○) oxygen, and carbon (\*).