

به نام خدا



مهندسی خوردگی و حفاظت از مواد، دانشگاه صنعتی شریف

سمینار درس روش‌های نوین آنالیز مواد

طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس (XPS)

گردآورندگان:

نفیسه پرهیزکار ۸۹۲۰۱۰۷۲

سپیده پورهاشم ۸۹۲۰۸۹۷۱

استاد مربوطه: دکتر قربانی

پاییز ۱۳۸۹

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۴	۱ - مقدمه
۴	۲ - طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس
۶	۳ - پیشینه
۷	۴ - اصول و فیزیک XPS
۱۴	۵ - اثر جابه‌جایی شیمیایی
۱۴	۶ - نمونه‌سازی
۱۵	۷ - تجهیزات دستگاه XPS
۱۷	۷-۱- آنالیزکننده‌ها و آشکارسازهای فوتوالکترون XPS
۱۸	۷-۱-۱- آنالیزکننده‌ی قطاع نیم‌کره‌ای (HAS)
۲۲	۷-۱-۲- آنالیزکننده آینه‌ای استوانه‌ای شکل (CMA)
۲۴	۷-۲- فزاینده الکترونی کانالی (CEM)
۲۴	۸ - آنالیز کیفی
۲۵	۸-۱- شناسایی پیک
۲۵	۸-۲- جابه‌جایی شیمیایی
۲۶	۸-۳- مواد عایق
۲۶	۸-۴- تشکیل تصویر
۲۶	۹ - آنالیز کمی
۲۷	۱۰ - پروفیل ترکیب در عمق نمونه
۲۸	۱۱ - جنبه‌های مهم XPS
۲۹	۱۲ - مشخصات ویژه‌ی XPS
۳۰	۱۳ - کاربردهای روش XPS
۳۱	۱۴ - مزایا و معایب روش XPS

۳۲	۱۵- محدودیت‌های متداول روش XPS
۳۲	۱۵-۱- دقت کمی
۳۲	۱۵-۲- زمان آنالیز
۳۲	۱۵-۳- حد شناسایی
۳۲	۱۵-۴- مساحت اندازه‌گیری شده
۳۳	۱۵-۵- محدودیت‌های اندازه نمونه
۳۳	۱۵-۶- تجزیه نمونه در هنگام آنالیز
۳۴	منابع

روش‌های حساس به سطح، روش‌هایی هستند که به کمک آن‌ها می‌توان آنالیز شیمیایی را در سطح نمونه انجام داد. منظور از آنالیز سطح، تعیین ترکیب شیمیایی سطح نمونه و حداکثر تا عمق ۲۰ لایه اتمی (۵۰ انگستروم) می‌باشد. اساس همه روش‌های آنالیز سطح، برانگیختن سطح نمونه به کمک یک پرتوی فوتونی یا ذره-ای و اندازه‌گیری انرژی ذرات ثانویه‌ای است که سطح نمونه را ترک می‌کنند. منظور از ذرات ثانویه، الکترون‌ها یا یون‌هایی هستند که در اثر بمباران پرتو ابتدایی از سطح نمونه جدا شده می‌توان آن‌ها را در خارج از سطح، آزمایش کرد. روش‌های اصلی حساس به سطح که در علم مواد بیشتر استفاده می‌شوند عبارتند از طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس (XPS)، طیف‌سنجی الکترون اوژه (AES) و طیف‌سنجی جرمی یون ثانویه (SIMS). در این روش‌ها، تنها ذرات ثانویه‌ای که در نزدیکی سطح پدید می‌آیند، شانس فرار از سطح و ورود به آنالیزکننده را دارند. ذرات ثانویه پدیدآمده در عمق نمونه، به دلیل احتمال برهم‌کنش با اتم‌های داخل نمونه، در عمل از بین می‌روند. بنابراین، اطلاعاتی که از این ذرات خروجی از سطح نمونه به دست می‌آید محدود به ۲۰ لایه اتمی سطحی بوده و براین اساس، روش‌های بالا را روش‌های حساس به سطح نامیده‌اند. اهمیت روش‌های آنالیز سطح در این واقعیت نهفته است که در بسیاری از مطالعاتی که در علم مواد انجام می‌شود، اطلاعات موجود در سطح ماده حیاتی است. به عنوان مثال در واکنش‌های یک ماده جامد با یک گاز یا یک مایع، ترکیب‌های اصلی در سطح نمونه به وجود می‌آیند و همچنین به پدیده خوردگی مواد که واکنش‌های اصلی آن در سطح قطعه پدید می‌آیند، می‌توان اشاره کرد [۱].

۲ - طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس (XPS):^۱

در این روش، سطح نمونه توسط پرتو ایکس بمباران شده و انرژی الکترون‌ها (یا فوتوالکترون‌های) خروجی از نمونه اندازه‌گیری می‌شود. اگر پرتو X ابتدایی که به سطح نمونه برخورد می‌کند، انرژی کافی داشته باشد، سبب خروج الکترون از مدارهای داخلی (به عنوان مثال مدار K) خواهد شد. اگر انرژی جنبشی الکترون خروجی با E_K و انرژی پیوند الکترون در مدار مربوط با E_b نشان داده شود، رابطه ساده زیر به دست می‌آید که در آن $h\nu$ انرژی پرتو X ابتدایی است:

۱. X-Ray photoelectron Spectroscopy

$$E_K = hv - E_b$$

پرتو X ابتدایی را به طور معمول MgK_{α} و یا AlK_{α} انتخاب می‌کنند که در هر حال انرژی مشخصی دارد. آنچه در دستگاه اندازه‌گیری می‌شود مقدار E_K است و بنابراین، طبق رابطه بالا، E_b را می‌توان تعیین کرد. چون برای هر اتم مقدار معینی است، با تعیین آن می‌توان نوع اتم را شناسایی کرد. به عبارت دیگر، با اندازه‌گیری E_b ، آنالیز عنصری سطح نمونه انجام خواهد شد. با وجود اینکه پرتو X ابتدایی در عمق ۵۰۰۰ انگسترومی نفوذ می‌کند ولی فوتوالکترون‌های پدیدآمده فقط از ۵۰ انگسترومی سطح نمونه شانس خروج از سطح را پیدا می‌کنند. همان‌طور که پیشتر اشاره شد، فوتوالکترون‌های پدیدآمده در عمق بیشتر، به خاطر برهم‌کنش با اتم‌های نمونه از بین می‌روند و نمی‌توانند خود را به سطح برسانند. در روش XPS، تعیین انرژی جنبشی الکترون خروجی (E_K) اصلی‌ترین کمیت مورد اندازه‌گیری است. این اندازه‌گیری در یک دستگاه به نام طیف‌سنج الکترونی انجام می‌شود. اساس کار طیف‌سنج الکترونی، تفکیک انرژی الکترون‌ها در یک میدان الکتریکی است [۱].

طیف‌سنجی فوتوالکترون اشعه X (XPS)، یک تکنیک طیف‌سنجی اتمی است که توانایی ارائه اطلاعات مولکولی و اتمی در مورد سطح ماده را دارا می‌باشد. از آنجایی که این تکنیک آنالیز کمی ترکیب سطح را فراهم می‌کند، ESCA^۱ نیز نامیده می‌شود. در تکنیک XPS سطح نمونه با اشعه X بمباران می‌شود و بعد از انتقال مستقیم انرژی به الکترون‌های اتم‌های ماده، الکترون‌ها از اتم‌های سطح به بیرون پرتاب می‌شوند. سپس انرژی این الکترون‌ها اندازه‌گیری می‌شود و اتم‌های ساطع‌کننده (به جز هیدروژن و هلیوم) از مشخصات انرژی الکترون‌ها شناسایی می‌شوند. علاوه بر این، قدرت تفکیک انرژی بالای طیف‌سنج الکترون، گرفتن اطلاعات شیمیایی از باندهای اتمی را نیز ممکن می‌سازد. XPS مانند XRF براساس پدیده Photoionization می‌باشد اما در XPS به جای انرژی نسبتاً بالای (در رنج انرژی Kev) استفاده شده در تکنیک آنالیز XRF، از اشعه X نرم در رنج انرژی ۲۰۰-۲۰۰۰ eV استفاده می‌شود. وقتی انرژی فوتون کوچک‌تر از انرژی‌های اتصال الکترون‌های پوسته‌ی داخلی است، فوتون با ترازهای ظرفیتی مولکول یا جامد برهم‌کنش می‌کند که منجر به یونیزه شدن آن به وسیله‌ی حذف یکی از این الکترون‌های ظرفیت می‌شود. بنابراین XPS به منظور مطالعه‌ی ترازهای اتمی و متعاقباً مطالعه‌ی ترکیب و حالت‌های الکترونی منطقه‌ی سطح نمونه، به وسیله‌ی آنالیز انرژی فوتوالکترون‌های ساطع‌شده می‌باشد. از آنجایی که در هر عنصر، یک انرژی پیوند مخصوص برای هر اربیتال اتمی وجود دارد، هر یک از عناصر سبب ظهور دسته‌ی مشخصی از پیک‌ها در طیف فوتوالکترون بر حسب انرژی جنبشی می‌-

۱. electron spectroscopy for chemical analysis

شوند. بنابراین وجود پیک‌ها در انرژی‌های ویژه، حضور یک عنصر خاص در نمونه‌ی مورد مطالعه را نمایان می‌سازد. علاوه بر این، شدت پیک‌ها مربوط به غلظت عنصر، درون ناحیه‌ی نمونه‌گیری شده می‌باشد. همچنین در صورتیکه دقت اندازه‌گیری بالای 0.1eV باشد، امکان شناسایی حالت شیمیایی (به عنوان مثال ظرفیت) وجود دارد. ممکن است تغییرات کم در انرژی پیوند، برای بدست آوردن اطلاعات در مورد محیط شیمیایی عنصر، استفاده شود.

XPS یک تکنیک حساس به سطح است، زیرا انرژی جنبشی الکترون‌های جداشده، به عمقی که آنها می‌توانند از ماده خارج شوند محدود می‌شود [۲]. بنابراین می‌تواند برای آنالیز شیمی سطح نمونه در همان حالت یا بعد از انجام چند عملیات استفاده شود. به عنوان مثال نمونه در معرض حرارت قرار گیرد و تغییرات ناشی از حرارت مطالعه شود و یا در معرض گازها یا محلول‌های واکنش‌پذیر قرار گیرد. حد شناسایی توسط XPS برای اکثر عناصر در رنج ۱ در ۱۰۰۰ می‌باشد؛ حد شناسایی یک در میلیون (ppm) نیز ممکن است اما به شرایط خاصی به عنوان مثال تمرکز در بالای سطح یا زمان جمع‌آوری اطلاعات خیلی طولانی (یک شبانه روز) نیاز دارد. XPS به طور عادی برای آنالیز ترکیبات معدنی، آلیاژهای فلزی، نیمه‌هادی‌ها، پلیمرها، عناصر کاتالیست‌ها، شیشه‌ها، سرامیک‌ها، رنگ‌ها، ورقه‌ها، جوهرها، چوب‌ها، گیاهان، ترکیبات، دندان‌ها، ایمپلنت‌های بهداشتی، بیوموادها، روغن‌های ویسکوز، چسب‌ها، مواد اصلاح‌شده‌ی یونی و بسیاری موارد دیگر به کار می‌رود [۳].

۳- پیشینه:

در سال ۱۸۸۷، Heinrich Rudolf Hertz به اثر فوتوالکتریک^۱ پی برد و این اثر در سال ۱۹۰۵ توسط آلبرت انیشتین شرح داده شد. دو سال بعد (۱۹۰۷) P.D. Llnes به وسیله‌ی لامپ رونتگن^۲، کوپل‌های هلمولتز^۳، میدان مغناطیسی نیم کره‌ای (آنالیز کننده‌ی انرژی الکترون) و صفحات فوتوگرافی^۴، باندهای عریض الکترون‌های خروجی برحسب تابعی از سرعت را ثبت کرد که در حقیقت اولین طیف XPS ثبت شده بود.

محققان دیگر از جمله Henry Moseley, Rawlinson, Robinson جداگانه آزمایشات مختلفی انجام دادند و جزئیات در باندهای عریض را طبقه‌بندی کردند. جنگ تحقیقات روی XPS را متوقف کرد. بعد از جنگ جهانی دوم Kia Siegbahn و گروهش در Uppsala (سوئد) چندین پیشرفت مهم در دستگاه ایجاد کردند و در سال ۱۹۵۴

۱. Photoelectric effect
۲. Rontgen tube
۳. Helmholtz coils
۴. Photographic plates

اولین طیف XPS با قدرت تفکیک انرژی بالا مربوط به سدیم کلرید را ثبت کردند. در سال ۱۹۶۷ Siegbahn تحقیقات وسیعی روی XPS منتشر کرد که موجب شناخته شدن فواید XPS شد. Hewlett Packard در همکاری با Siegbahn در USA در سال ۱۹۶۹ اولین دستگاه تکفام تجاری XPS را ساخت. در سال ۱۹۸۱ برای قدردانی کردن از تلاش‌های گسترده‌ی Siegbahn در توسعه‌ی XPS به سمت یک ابزار آنالیز مفید، جایزه‌ی نوبل به وی تعلق گرفت [۳].

۴- اصول و فیزیک XPS:

پدیده‌ی XPS بر اساس اثر فوتوالکتریک می‌باشد [۲] و با نوع خاصی از نشر فوتون^۱ سر و کار دارد، به عبارت دیگر، خروج الکترون از ترازهای درونی اتم از طریق فوتون اشعه‌ی X با انرژی $h\nu$. سپس انرژی فوتوالکترون‌های ساطع شده به وسیله‌ی طیف‌سنج الکترون آنالیز شده و داده‌ها به صورت گرافی از شدت (معمولاً به صورت شمارش یا شمارش بر ثانیه بیان می‌شود) در مقابل انرژی الکترون ارائه می‌شود که طیف فوتوالکترون اشعه‌ی X نامیده می‌شود [۴]. فوتون‌های اشعه‌ی X خیلی سریع جذب می‌شوند (10^{-16} S) و در مقابل الکترون‌ها از اربیتال‌های لایه‌های داخلی اتم‌های سطح نمونه خارج می‌شوند. این تکنیک طیف‌سنجی اشعه‌ی X نامیده می‌شود [۲]. انرژی جنبشی این الکترون‌ها (E_K) یک کمیت آزمایشگاهی است که به وسیله‌ی طیف‌سنج اندازه‌گیری می‌شود و به انرژی اشعه‌ی X مورد استفاده بستگی دارد و ویژگی ذاتی ماده نمی‌باشد [۴]. انرژی جنبشی الکترون به وسیله‌ی انرژی اشعه‌ی X ($h\nu$) و انرژی پیوند الکترون E_B (که استحکام برهم‌کنش بین الکترون و بار هسته را نشان می‌دهد) تعیین می‌شود [۲]. انرژی پیوند الکترون پارامتری است که الکترون را، هم بر اساس عنصر منشاء آن و هم تراز انرژی اتمی شناسایی می‌کند [۴].

انرژی جنبشی ماکزیمم الکترون‌های خارج شده از رابطه‌ی زیر بدست می‌آید:

$$E_K = h\nu - E_B$$

که h ثابت پلانک (6.62×10^{-34} Js) و ν فرکانس تابش برخوردی بر حسب Hz می‌باشد. انرژی پیوند E_B به محیط شیمیایی اتم وابسته است و همین امر XPS را برای شناسایی حالت اکسیداسیون و لیگاندهای اتم مفید می‌سازد.

۱. photoemission

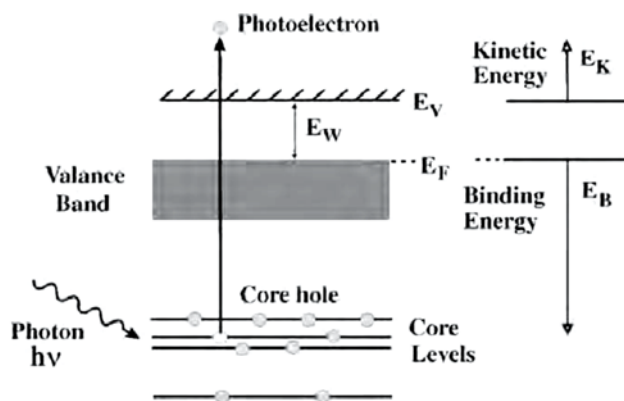
از آنجاییکه انرژی پیوند ترازهای انرژی در جامدات، طبق قرارداد، نسبت به تراز فرمی^۱ (E_F) جامد (پتانسیل شیمیایی الکترون در جامد) اندازه‌گیری می‌شود، و نه نسبت به تراز خلاء^۲ (E_V)، این موضوع یک تصحیح کوچک، مطابق با تخمین تابع کار جامد E_W ، به معادله‌ی بالا وارد می‌کند. بنابراین انرژی فوتوالکترون‌های اندازه‌گیری شده از راه آزمایش به وسیله‌ی رابطه‌ی زیر معین می‌شود [۲]:

$$E_K = h\nu - E_B - E_W$$

در رابطه‌ی $E_B = h\nu - E_K - E_W$ ، هر سه کمیت سمت راست معادله معلوم و یا قابل اندازه‌گیری هستند و به این ترتیب انرژی پیوند الکترون محاسبه می‌شود. این کار عملاً با کنترل الکتریکی انجام می‌شود، یا سیستم داده به سنج وابسته است و اپراتور صرفاً مقیاس انرژی جنبشی یا انرژی پیوند را انتخاب می‌کند (هر کدام که مناسب‌تر است) [۴].

از شکل ۱ واضح است که:

- هیچ فوتون نشری برای $h\nu < E_W$ ممکن نیست.
- در جامدات هیچ فوتونی از تراز با $h\nu < E_W + E_B$ خارج نمی‌شود.
- چنانچه انرژی پیوند E_B جامد کاهش یابد، انرژی جنبشی فوتوالکترون افزایش می‌یابد.
- اگر باند والانس عریض باشد، می‌تواند رنجی از انرژی جنبشی تولید شود.



شکل ۱: سطوح انرژی اتمی و خروج الکترون‌ها ناشی از برخورد فوتون [۲]

۱. Fermi level (E_F)
 ۲. Vacuum level (E_V)

از آنجاییکه انرژی پیوند الکترون‌های ترازهای مختلف (E_B) یک عنصر به تراز انرژی وابسته است، چنین بر می‌آید که (شکل ۲):

- برای هر عنصر خاص داریم $E_B(1s) > E_B(2s) > E_B(2p) > E_B(3s) \dots$

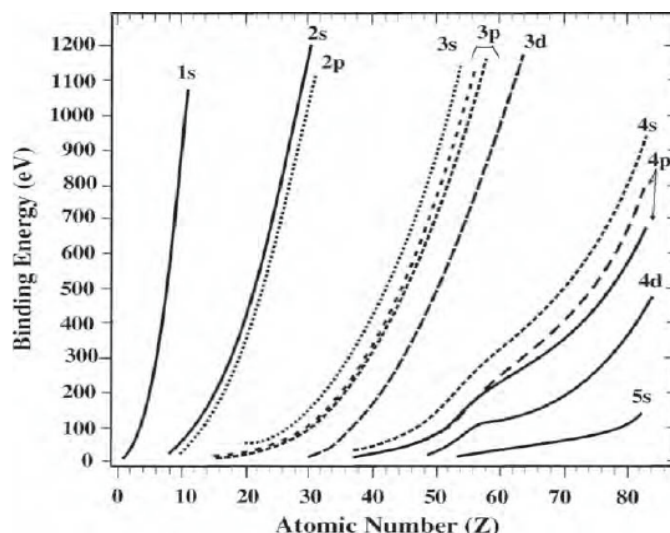
- انرژی پیوند برای یک اربیتال خاص، با افزایش عدد اتمی (Z) عنصر افزایش می‌یابد، به عنوان مثال:

$E_B(\text{Na } 1s) < E_B(\text{Mg } 1s) < E_B(\text{Al } 1s) \dots$

- انرژی پیوند یک اربیتال تحت تاثیر اثر ایزوتروپ قرار نمی‌گیرد، به عبارت دیگر، برای همه‌ی ایزوتروپ-

های یک عنصر انرژی پیوند یکسان است، به عنوان مثال:

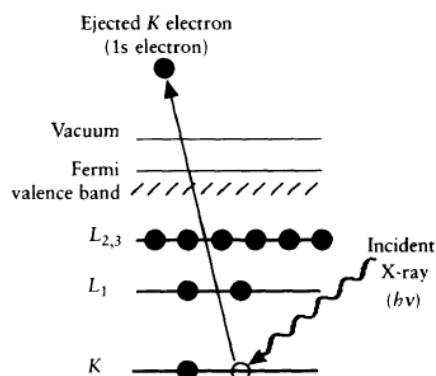
$E_B(^7\text{Li } 1s) = E_B(^6\text{Li } 1s)$ [1].



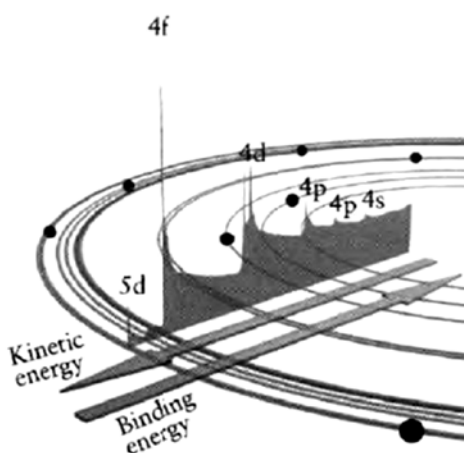
شکل ۲: وابستگی انرژی پیوند ترازهای مختلف به عدد اتمی (Z) عناصر [۲]

فرآیند نشر فوتون به طور شماتیکی در شکل ۳ نشان داده شده است که الکترون از پوسته‌ی K از اتم خارج می‌شود (فوتوالکترون 1S). طیف فوتوالکترون، ساختار الکترونی عنصر را به دقت بدست می‌آورد، زیرا همه‌ی الکترون‌ها با انرژی پیوند کمتر از انرژی فوتون در طیف حضور خواهند داشت. در شکل ۴ طیف XPS سرب که روی نمایش شماتیکی اربیتال‌های الکترون قرار دارد، مشاهده می‌شود. الکترون‌هایی که برانگیخته شده و بدون

اتلاف انرژی خارج می‌شوند، در طیف به صورت پیک‌های مشخصه ظاهر می‌شوند و الکترون‌هایی که دستخوش پراکندگی ناکشسان شده و باعث اتلاف انرژی می‌شوند، در طیف به صورت زمینه^۱، ظهور پیدا می‌کنند.



شکل ۳: دیاگرام شماتیک فرآیند XPS و فوتوایونیزاسیون اتم به وسیله خروج الکترون 1S [۴].



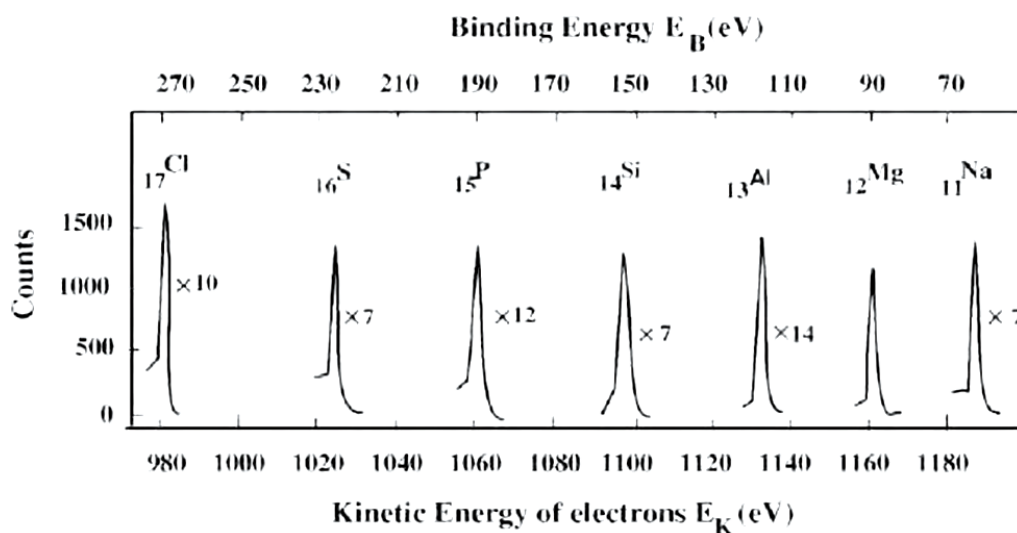
شکل ۴: طیف فوتوالکترون سرب، طریقه‌ی گریختن الکترون‌ها از جامد را نشان می‌دهد که می‌توانند در پیک‌های مجزا و یا با اتلاف انرژی در زمینه‌ی طیف شرکت کنند. طیف روی شماتیک ساختار الکترونی سرب اضافه شده است و نشان می‌دهد که چگونه هر اربیتال باعث ایجاد خطوط فوتوالکترون می‌شود [۴].

به محض ساطع شدن فوتوالکترون، اتم یونیزه شده باید به طریقی به حالت اول باز گردد، که این امر می‌تواند به وسیله‌ی نشر اشعه‌ی X که به فلورسانس اشعه‌ی X^۲ مشهور است، انجام گیرد. همچنین ممکن است الکترون اوژه خارج شود، بنابراین الکترون اوژه به عنوان نتیجه‌ی فرآیند XPS تولید می‌شود که اغلب به X-AES^۳ منسوب

۱. background
۲. X-Ray fluorescence
۳. X-ray induced Auger electron spectroscopy

است. اگر چه X-AES خیلی مورد توجه قرار نمی‌گیرد، اما می‌تواند اطلاعات شیمیایی با ارزشی از ماده به دست دهد [۴].

شکل ۵ پیک‌های فوتوالکترون چند عنصر همراه با انرژی جنبشی آنها (ev)، که به وسیله فوتون‌های $Mg K_{\alpha}$ (1253.6 ev) تهیج شده‌اند، و انرژی‌های پیوند 2S نظیر به نظیر این عناصر را مطابق رابطه $E_B = h\nu - E_K - E_W$ نشان می‌دهد. این شکل به طور واضح نشان می‌دهد که چنانچه مقدار انرژی پیوند (که به عدد اتمی عنصر وابسته است) افزایش یابد، برای یک انرژی تصادم ثابت $h\nu$ ، مقادیر انرژی جنبشی نظیر به نظیر فوتوالکترون‌ها کاهش می‌یابد. تکنیک XPS به علت رنج کوتاه فوتوالکترون‌هایی که از جامد برانگیخته می‌شود، بیشتر مخصوص سطح است.



شکل ۵: انرژی جنبشی الکترون‌های ساطع شده برای چند عنصر که به وسیله فوتون‌های $Mg K_{\alpha}$ (1253.6 ev) برانگیخته شده‌اند و انرژی‌های پیوند 2S نظیر به نظیر آنها [۲]

برای فرآیند XPS اغلب، انرژی‌های فوتون انتخابی $Al K_{\alpha}$ (1486.6 ev)، $Mg K_{\alpha}$ (1253.6 ev) و یا $Ti K_{\alpha}$ (2040.0 ev) می‌باشد.

فرآیند نشر فوتون اغلب به عنوان یک فرآیند سه مرحله‌ای در نظر گرفته می‌شود:

- جذب و یونیزاسیون (اثرات حالت ابتدایی)
- واکنش اتم و ایجاد فوتوالکترون (اثرات حالت پایانی)

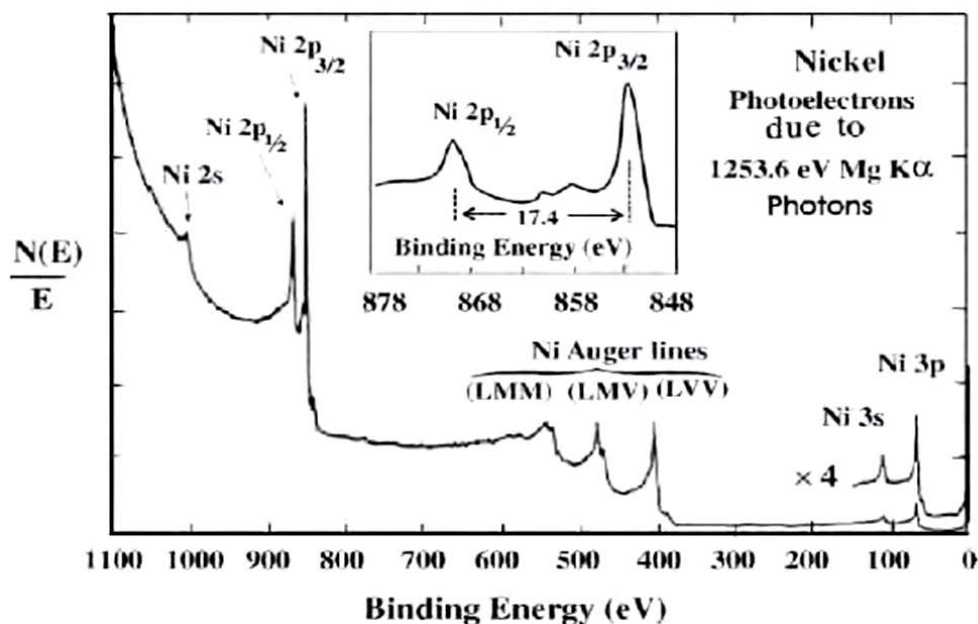
- انتقال الکترون به سطح و رهایی (اتلافات خارجی)

که همه‌ی این موارد در شکل‌گیری طیف XPS شرکت دارند. مقادیر انرژی فوتوالکترون‌های خارج شده از نمونه، به وسیله‌ی یک آشکارساز الکترون، تعیین می‌شود که یک طیف با یک‌سری پیک‌های فوتوالکترون ارائه می‌دهد. انرژی پیوند این پیک‌ها، مشخصه‌ی هر عنصر است. شکل و انرژی پیوند هر پیک، می‌تواند به وسیله‌ی حالت شیمیایی اتم ساطع‌کننده، کمی تغییر کند از این رو تکنیک XPS می‌تواند اطلاعاتی نه فقط در مورد اتم‌های روی سطح بلکه اطلاعاتی از پیوند شیمیایی آنها نیز تهیه کند. مساحت پیک‌ها می‌تواند برای تعیین نسبت سطح ماده استفاده شوند (با ضریب حساسیت مناسب) [۲].

طیف XPS، در واقع ترسیم شمار الکترون‌های آشکار شده (گاهی اوقات در واحد زمان) (محور y ، بعد قائم) در مقابل انرژی پیوند آن الکترون‌ها (محور x ، بعد افقی) است. هر عنصر یک مجموعه‌ی مشخصه از پیک‌های XPS در مقادیر انرژی پیوند مشخص ایجاد می‌کند در نتیجه هر عنصری که در سطح ماده‌ی آنالیز شونده وجود داشته باشد را مستقیماً شناسایی می‌کند. این پیک‌های مشخصه مانند اثر انگشت الکترون‌های درون اتم مانند $1s, 2s, 2p, 3s, \dots$ می‌باشند. شمار الکترون‌های دتکت شده در هر یک از پیک‌ها مستقیماً به مقدار عنصر در ناحیه‌ی (حجم) پرتو افکنی شده، مربوط است. مقادیر درصد اتمی حاصل از هر سیگنال XPS اولیه باید با جداسازی شدت سیگنال آن (تعداد الکترون‌های دتکت شده) به وسیله‌ی فاکتور حساسیت نسبی (RSF) اصلاح شود. برای شمارش تعداد الکترون‌ها با کمترین خطا در هر مقدار انرژی جنبشی، فرآیند باید تحت خلاء خیلی بالا (UHV) انجام شود زیرا آشکارساز شمارنده‌ی الکترون در دستگاه XPS یک متر دورتر از محل پرتو افکنی ماده با اشعه‌ی X است [۳] و به علت انرژی کم فوتوالکترون‌ها، به آسانی در هوا و خلاء ضعیف جذب می‌شوند [۲].

مهم است که یادآور شویم XPS فقط الکترون‌هایی را نمایان می‌کند که شانس گریز از سطح به سمت خلاء دستگاه را پیدا کنند. الکترون‌هایی که به خلاء دستگاه می‌روند، آن الکترون‌هایی هستند که از ۱۰ تا ۱۲ نانومتری سطح سرچشمه گرفته‌اند. در صورت نفوذ اشعه‌ی X به ۱ تا ۵ میکرومتری ماده، همه‌ی الکترون‌های منتشر شده از عمق، با حالت‌های برانگیختگی مختلف درون ماده به انداخته می‌شوند یا پس گرفته می‌شوند. در حقیقت در بیشتر موارد XPS یک تکنیک غیر مخرب است که شیمی سطح هر ماده را اندازه‌گیری می‌کند [۳].

به عنوان مثالی از طیف‌های XPS، پیک‌های فوتوالکترون نیکل ناشی از فوتون‌های $Mg K_{\alpha}$ (1253.6 eV) در شکل ۶ نشان داده شده است.



شکل ۶: طیف فوتوالکترون نیکل ($Z=28$) ایجاد شده به وسیله ی بمباران با فوتون $1,252 \text{ eV}$ ناشی از تابش $\text{Mg K}\alpha$ [۲]

این طیف پیک‌های $2S$ ، $2P_{1/2}$ ، $2P_{3/2}$ ، $3S$ و $3P$ را نشان می‌دهد. پیک‌های $2P_{1/2}$ و $2P_{3/2}$ نیکل، برای وضوح تصویر، در نقشه‌ی تکمیلی آمده است. باید توجه کرد که پیک $1S$ نیکل در ظاهر نشده است زیرا الکترون‌های $1S$ (که انرژی پیوند 8332 eV دارند) نمی‌توانند به وسیله ی فوتون‌های 1253.6 eV تهیج شوند. در انرژی 400 تا 600 الکترون ولت، سه پیک عریض‌تر وجود دارد که به عنوان خطوط اوزه‌ی نیکل علامت‌گذاری شده‌اند. طیف سنجی الکترون اوزه (AES) شکل دیگری از طیف سنجی الکترون است که براساس آشکارسازی و اندازه‌گیری انرژی جنبشی الکترون‌های اوزه می‌باشد (به جای الکترون‌های لایه‌ی داخلی). در این فرآیند نیز مطابق معمول، الکترون‌های لایه‌ی داخلی بیرون انداخته می‌شوند، تا فوتوالکترون در فرآیند نرمال صدور الکترون تولید شود. برای شدن این حفره در تراز درونی، که لایه‌ی K نامیده می‌شود، یک الکترون از تراز بالاتر سقوط کرده (که تراز L_1 نامیده می‌شود) و آزاد شدن انرژی در این فرآیند، هم زمان با انتقال الکترون از لایه‌ی بالاتر ثانویه، که لایه‌ی $L_{2,3}$ نامیده می‌شود، می‌باشد. کسری از این انرژی، برای غلبه کردن بر انرژی پیوند این الکترون ثانویه صرف می‌شود و باقیمانده‌ی آن به عنوان انرژی جنبشی، توسط الکترون ثانویه‌ی ساطع شده، که الکترون اوزه نامیده می‌شود، حفظ می‌شود. در فرآیند اوزه، حالت نهایی، یک اتم دو بار یونیزه شده با حفره‌های الکترونی در لایه‌های L_1 و $L_{2,3}$ می‌باشد. با یک برآورد تقریبی (از آنجایی که انرژی جنبشی (KE) الکترون اوزه از مکانیزم

شکل‌گیری حفره‌ی داخلی اولیه مستقل است) انرژی جنبشی الکترون اوزه تابعی از انرژی‌های پیوند ترازهای مختلف درگیر خواهد بود [۲].

$$KE = (E_K - E_{L1}) - E_{L2,3} .$$

۵- اثر جابه‌جایی شیمیایی^۱:

اثر جابه‌جایی شیمیایی نخستین بار توسط سیگبال در اوایل دهه ۶۰ میلادی کشف شد. طبق این پدیده، انرژی پیوند الکترون مدارهای داخلی یک اتم بستگی به محیط شیمیایی اطراف آن یا به عبارت دیگر بستگی به پیوند اتمی آن دارد. اثر جابه‌جایی شیمیایی، اطلاعاتی را از محیط شیمیایی اطراف اتم، آشکار می‌کند که بسیار مفید است. در واقع توانایی اصلی روش XPS یا ESCA، بیشتر از آنکه در آنالیز سطح باشد، در تعیین محیط شیمیایی عنصرهای موجود در نمونه است. مقدار جابه‌جایی شیمیایی در مواد گوناگون، متفاوت است و می‌تواند از ۱۵-۵٪ الکترون‌ولت تغییر کند. در دستگاه XPS، امکان بمباران سطح نمونه و لایه‌برداری به کمک تاباندن پرتوی از یون‌های یک گاز، مثل آرگون وجود دارد. در این حالت با لایه‌برداری از سطح، آنالیز در عمق نمونه انجام‌پذیر خواهد شد و تغییر ترکیب شیمیایی از سطح به عمق را می‌توان بررسی کرد. تشکیل ترکیب‌های گوناگون بر سطح مواد، به صورت یک لایه نازک، به کمک روش XPS به آسانی قابل بررسی می‌باشد، در حالی که با روش‌های دیگر این کار امکان‌پذیر نیست [۱].

۶- نمونه‌سازی:

نمونه‌های مورد استفاده برای روش XPS باید در محفظه خلا طیف‌سنج پایدار باشند. مواد خیلی متخلخل (مانند بعضی از مواد سرامیکی و پلیمری)، مواد با فشار بخار بالا یا حاوی اجزایی با فشار بخار زیاد (مانند رسوب حلال) مشکل‌زا هستند. در این مورد، فشار 10^{-7} mbar، فشار بخار زیاد به حساب می‌آید. پس از قرارگیری نمونه‌ها در دستگاه برای آنالیز، می‌توان نمونه را در خلا گرم و یا سرد کرد. اگرچه امکان سرمایش تا دمای هلیوم مایع ممکن است ولی سرمایش معمولاً تا دمای نیتروژن مایع محدود می‌شود. گرمایش به وسیله فیلمان مقاومتی و یا بمباران الکترونی (برای دماهای بالاتر) انجام می‌شود. گرم کردن و سرد کردن یا قبل از آنالیز و

۱. Chemical shift

یا در هنگام آنالیز (به استثنای بمباران الکترونی) انجام می‌شود. گرمایش معمولاً در محفظه خلا (به علت خروج گاز در دماهای بالا) صورت می‌گیرد.

برای جلوگیری از بارداری شدن نمونه‌های عایق از نوار چسب و یک نوار رنگ هادی استفاده می‌شود. بیشتر آزمایشگاه‌ها انواع جانمونه‌ای برای نمونه‌های بزرگ و با شکل‌های پیچیده دارند. در مورد نمونه‌های پودری، بهترین روش، قراردادن آن‌ها در فویل ایندیمی است و اگر این روش ممکن نیست، می‌توان پودر را بر نوارچسب دوطرفه پاشید. فیبرها و نوارها را در فضای خالی جانمونه‌ای سوار کرد، به طوری که سیگنالی از قاب شناسایی نشود.

نحوه سوارکردن نمونه به طراحی دستگاه بستگی دارد و برای دستیابی به قدرت تفکیک زیاد، امکان حرکت نمونه در جهت x ، y و z و چرخیدن و کج شدن آن حول محور z توسط یک بازوی مکانیکی وجود دارد [۴].

۷- تجهیزات دستگاه XPS:

دستگاه XPS شامل منبع تابش انرژی ثابت (منبع اشعه X یا سینکروترون) (دستگاه تقویت و تسریع ذرات باردار الکترونی)، آنالیز کننده انرژی الکترون برای فوتوالکترون‌ها (که الکترون‌های ساطع شده را مطابق انرژی جنبشی آنها متفرق می‌کند و به این ترتیب جریان الکترون‌های ساطع شده با یک انرژی خاص را اندازه می‌گیرد)، محیط خلاء بالا (که باعث می‌شود فوتوالکترون‌های ساطع شده، بدون دخالت برخوردی فاز گاز، آنالیز شوند) و آشکارساز الکترون.

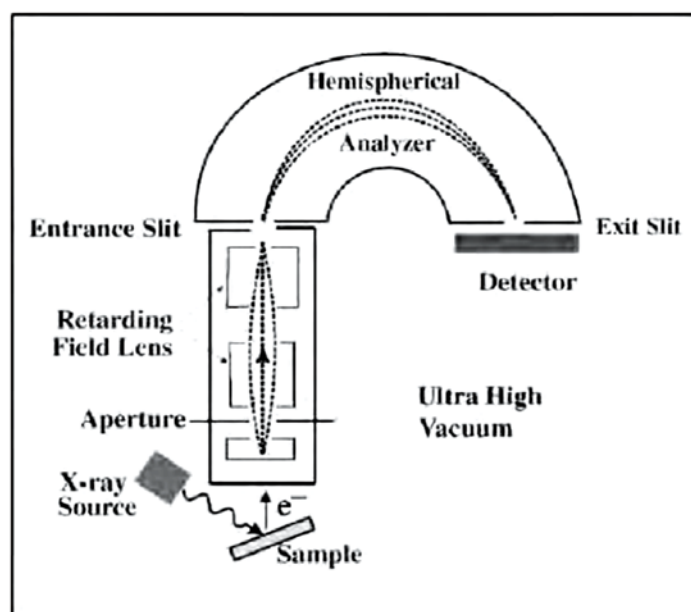
لازم به ذکر است که دستگاه‌های طیف‌سنجی نیاز به خلا بسیار بالا دارند و خلا در حدود 10^{-10} - 10^{-8} میلی‌بار است. خلا زیاد برای کاهش پراکنده شدن الکترون‌ها با انرژی کم در مسیر حرکت به سمت دتکتورها توسط مولکول‌های گاز است؛ فوتوالکترون‌های با انرژی کم و الکترون‌های اوژه به آسانی توسط مولکول‌های گاز پراکنده می‌شوند. پراکندگی الکترون‌ها موجب کاهش شدت سیگنال‌های دریافتی و افزایش زمینه در طیف می‌شود. و علت دیگر ایجاد خلا بالا، جلوگیری از آلوده شدن سطح نمونه توسط مولکول‌های گاز است. سطح می‌تواند در محیطی با 10^{-6} میلی‌بار تک‌لایه‌ای از مولکول‌های گاز را در یک ثانیه جذب کند. با توجه به اینکه، زمان طیف‌گیری برای XPS چندین هزار ثانیه است، فقط ایجاد محیطی با خلا بالا امکان آنالیز صحیح را فراهم می‌کند.

۱. synchrotron

از آنجایی که انرژی فوتوالکترون به انرژی اشعه‌ی X وابسته است، منبع برانگیختگی باید تکفام باشد. بنابراین فوتوالکترون‌های ساطع شده، دارای انرژی جنبشی در رنج حدود 0 تا 1250 eV برای فوتون‌های $Mg K_{\alpha}$ و 0 تا 1480 eV برای فوتون‌های $Al K_{\alpha}$ خواهند بود. از آنجایی که چنین الکترون‌هایی رنج برهمکنش خیلی کوتاهی در جامدات دارند، این روش لزوماً به چند میکرومتری سطح محدود می‌شود [۲]. اشعه‌ی تکفام $Al K_{\alpha}$ معمولاً از طریق پراشاندن و فوکوس کردن باریکه‌ی اشعه‌ی X غیر تکفام به سوی کوارتز کریستالی با جهتگیری $\langle 1010 \rangle$ تولید می‌شود. طول موج حاصله 0.83386 nm، مربوط به انرژی فوتون 1486.7 eV می‌باشد. پهنه‌ی انرژی این اشعه‌ی X تکفام 0.16 eV می‌باشد اما طیف‌سنج‌های معمولی قابلیت تفکیک انرژی نهایی حدود 0.25 eV را ارائه می‌دهند که در حقیقت قابلیت تفکیک انرژی نهایی اکثر سیستم‌های تجاری می‌باشد. تنظیمات قابلیت تفکیک انرژی بالا برای عناصر خالص مختلف و برخی ترکیبات، پهنه‌های پیک بین 0.4-0.6 eV را ایجاد خواهد کرد [۳].

شکل ۷ دیگرام شماتیک اجزای سیستم XPS را نشان می‌دهد. پرتو افکنی اشعه‌ی X به سطح نمونه، سبب ساطع شدن الکترون‌ها در یک رنج از انرژی و جهات می‌شود. الکترون اپتیک‌ها^۱، که ممکن است با مجموعه‌ای از لنزهای مغناطیسی یا الکترومغناطیسی تنظیم شوند، قسمتی از این الکترون‌های ساطع شده را جمع‌آوری می‌کند که می‌توانند از میان دریچه عبور کنند و روی شکاف ورودی آنالیز کننده فوکوس شوند. میدان‌های الکترواستاتیک درون آنالیزکننده‌های نیم کره‌ای متحدالمركز (CHA) ثابت هستند که اجازه می‌دهند فقط الکترون‌های دارای انرژی مشخص به شکاف‌های آشکارساز وارد شوند. الکترون‌ها از یک انرژی جنبشی اولیه‌ی خاص به وسیله‌ی تنظیم ولتاژ برای سیستم لنزها (برای فوکوس کردن الکترون‌ها با انرژی مورد نظر روی دریچه‌ی ورودی و کند کردن سرعت آنها) شمرده می‌شوند. بنابراین انرژی جنبشی این الکترون‌ها، پس از عبور از میان لنزهای انتقال، با انرژی عبور از آنالیزکننده‌ی نیم کره‌ای منطبق است. به منظور ثبت طیف در سرتاسر رنج انرژی‌های برانگیختگی اولیه، لازم است که ولتاژ گرفته شده برای لنزهای انتقال، پویش شود و تغییر ولتاژ لنزها بر حسب زمان، به عنوان مجموعه توابع لنز شناخته می‌شود. راندمان الکترون‌هایی که به وسیله‌ی طیف‌سنج نمونه‌گیری می‌شوند به این توابع لنزها بسیار وابسته است و در صورت تنظیم نبودن صحیح این توابع، کارایی دستگاه شدیداً افت می‌کند [۲].

۱. electron optics



شکل ۷: دیاگرام شماتیکی تکنیک XPS [۲]

۷-۱- آنالیزکننده‌ها^۱ و آشکارسازهای^۲ فوتوالکترون XPS:

الکترون‌های خروجی از نمونه و در پی آن الکترون‌های جمع شده در قسمت ورودی دستگاه تفکیک‌کننده (آنالیزکننده)، دارای انرژی‌های جنبشی گوناگون بوده و باید پیش از آنکه به آشکارساز الکترونی هدایت شوند، از نظر مقدار انرژی تفکیک گردند [۱]. به طور عمومی دو نوع آنالیزکننده‌ی انرژی الکترون برای XPS بکار برده می‌شود. آنالیزکننده‌ی قطاع نیم‌کره‌ای^۳ (HSA) و آنالیزکننده آینه‌ای استوانه‌ای شکل^۴ (CMA). از CMA وقتی استفاده می‌شود که رسیدن به قدرت تفکیک بالا مهم نباشد و لازم باشد که الکترون‌ها از سطح کوچکی (با قطر کمتر از ۱mm) جمع‌آوری شوند. معمولاً CAMهای تجاری قدرت دارای تفکیک‌پذیری انرژی در حدود ۰/۴ تا ۰/۶ درصد انرژی دریافتی هستند؛ در صورتی که با استفاده از HSAها قدرت تفکیکی ۱۰ برابر بهتر به دست می‌آید. بنیاد XPS بر قدرت تفکیک طیف می‌باشد و به همین دلیل، HSA به عنوان آنالیزکننده‌ای با قدرت تفکیک مناسب گسترش یافت. اضافه کردن عدسی انتقال^۵ به HSA و شناسایی چندکاناله، حساسیت به حدی افزایش می‌-

۱. Analyzer

۲. Detector

۳. hemispherical sector analyser

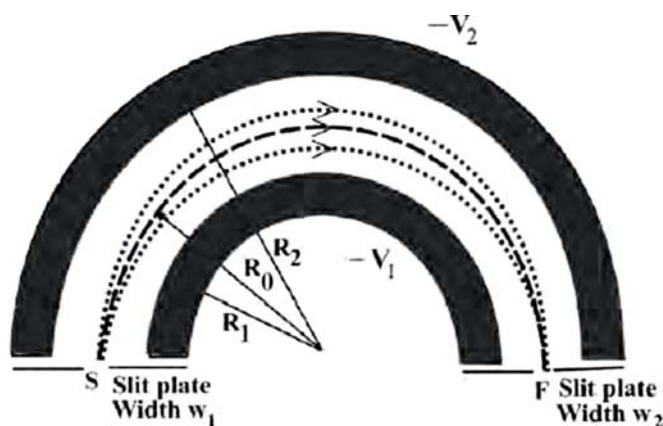
۴. Cylindrical mirror analyzer

۵. Transfer lens

یابد که عبور و قدرت تفکیک بالا به دست می آید. به دلیل ماهیت CMA، نمی توان به آن عدسی انتقال اضافه- کرد [۴].

۷-۱-۱- آنالیزکننده ی قطاع نیم کره ای (HAS):

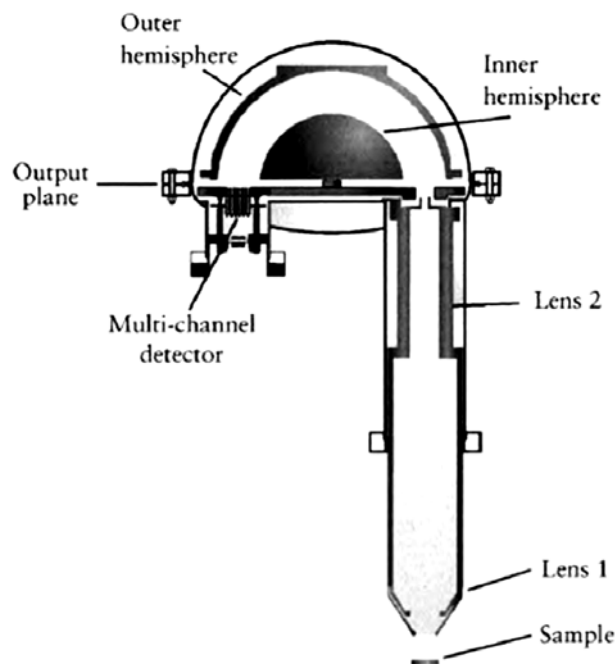
طرح های مختلف زیادی از آنالیزکننده های انرژی الکترون وجود دارد اما انتخاب مرجح برای آزمایشات نشر فوتون، آنالیزکننده ی HAS می باشد، که از یک میدان الکتریکی بین دو سطح نیم کره ای استفاده می کند تا الکترون ها را بر اساس انرژی جنبشی آنها پراکنده کند (شکل ۸) [۲].



شکل ۸: نمایش شماتیک آنالیز کننده ی نیم کره ای متحدالمرکز [۲]

آنالیزکننده ی HSA یا CHA یا SSA^۱ شامل یک جفت الکتروود نیم کره ای هم مرکز است که بین آنها فاصله ای^۳ برای عبور الکترون ها وجود دارد. بین نمونه و آنالیزکننده معمولاً یک سری لنز وجود دارد. معمولاً انرژی جنبشی الکترون هایی که از نمونه خارج شده اند برای آنالیزکننده به منظور ایجاد قابلیت تفکیک انرژی بالا، خیلی زیاد است بنابراین باید سرعت آنها کند شود. این کندی در داخل لنزها بدست می آید. دیاگرام شکل ۹ یک نوع پیکربندی HSA برای XPS را نشان می دهد [۴].

۱. concentric hemispherical analyser
۲. spherical sector analyser
۳. gap



شکل ۹: دیاگرام شماتیک HSA مدرن به همراه لنزهای انتقال [۴]

همانطور که گفته شد HSA از دو نیم کره به شعاع های R_1 (داخلی) و R_2 (خارجی) که به طور هم مرکز قرار گرفته اند تشکیل می شود که به ترتیب پتانسیل های V_1 و V_2 به این نیم کره ها اعمال می شود به طوری که $V_2 > V_1$ است [۲]. پتانسیل اعمال شده یک سطح هم پتانسیل میانی با شعاع R_0 ایجاد می کند که پتانسیل در امتداد این سطح هم پتانسیلی میانی (V_0)، انرژی عبور 1 CHA نامیده می شود. در چپه ای در یک انتهای CHA اجازه می دهد که الکترون ها از نمونه وارد آنالیز کننده شوند و در چپه ای در انتهای دیگر CHA، اجازه ی عبور الکترون ها به سوی آشکارساز الکترون را می دهد. CHA فقط به الکترون هایی با انرژی $E = eV_0$ اجازه می دهد که به سطح میانی تزریق شوند و از میان کانال عبور کرده و به آشکارساز برسند [۵]. بنابراین الکترون هایی که روی مسیر دایره ای با شعاع متوسط آنالیز کننده (R_0) حرکت می کنند، به در چپه ی خروجی خواند رسید. الکترون هایی که انرژی آنها بیشتر از این مقدار باشد مسیری را طی می کنند که شعاع آن بیشتر از شعاع متوسط آنالیز کننده است و الکترون هایی که انرژی آنها کمتر از این مقدار است مسیری با شعاع کمتر از شعاع متوسط آنالیز کننده را طی می کنند. به شرط آنکه انرژی الکترون ها خیلی از این مقدار متفاوت نباشد این الکترون ها به صفحه ی خروجی آنالیز کننده خواهند رسید [۴]. پتانسیل مسافت آزاد متوسط آنالیز کننده از رابطه ی زیر به دست می آید:

۱. pass energy

$$V_0 = \frac{V_1 R_1 + V_2 R_2}{2R_0}$$

از آنجایی که R_1 و R_2 و R_0 ثابت هستند، اصولاً V_1 و V_2 تغییر می‌کنند [۲].

قبل از تزریق به CHA، الکترون‌ها به وسیله لنزهای انتقال الکترواستاتیک، فوکوس می‌شوند و انرژی آنها تا یک سطح معین کاهش داده می‌شود. کاهش انرژی الکترون به وسیله فرآیند الکترواستاتیک، تأخیر الکترون^۱ نامیده می‌شود [۵]. سیستم لنزهای الکترواستاتیک چند جزئی (۱) الکترون‌ها را از یک توزیع زاویه‌ای بزرگ جمع‌آوری می‌کند (۲) الکترون‌ها را در دریچه‌ی ورودی فوکوس می‌کند (۳) الکترون‌ها را تا انرژی عبور کند می‌کند.

قابلیت تفکیک کل دستگاه وابسته به تلفیق پهنای منبع اشعه‌ی X، عرض خط طبیعی پیک و قابلیت تفکیک آنالیزکننده می‌باشد و از رابطه‌ی زیر معین می‌شود:

$$(FWHM)_{total} = \left[(FWHM_{X-ray})^2 + (FWHM_{linewidth})^2 + (FWHM_{analyzer})^2 \right]^{1/2}$$

که ما فقط می‌توانیم $FWHM_{analyzer}$ را کنترل کنیم. آنالیزکننده‌ی نیم‌کره‌ای و لنزهای انتقال در دو مد^۲ می‌توانند بهره‌برداری شوند، مد^۳ FAT یا CAE^۴ و مد^۵ FRR یا CRR^۲. عمدتاً طیف‌سنج در مد^۴ CAE برای XPS و در مد^۵ CRR برای طیف‌سنجی اوزه بهره‌برداری می‌شود.

در مد^۴ CAE انرژی عبور CHA ثابت نگه‌داشته می‌شود و انرژی الکترون‌ها به وسیله‌ی ثبت کردن تغییر تأخیر الکترون، آنالیز می‌شود [۵]. در واقع الکترون‌ها شتاب داده می‌شوند یا کند می‌شوند تا به یک انرژی تعیین شده توسط کاربر برسند و الکترون‌هایی که دارای این انرژی‌اند می‌توانند از میان آنالیزکننده عبور کنند. برای دست یافتن به آنالیز در این مد، ولتاژ نیم‌کره‌ها مطابق گراف نشان داده شده در شکل ۱۰ اسکن می‌شود.

۱. Electron retardation

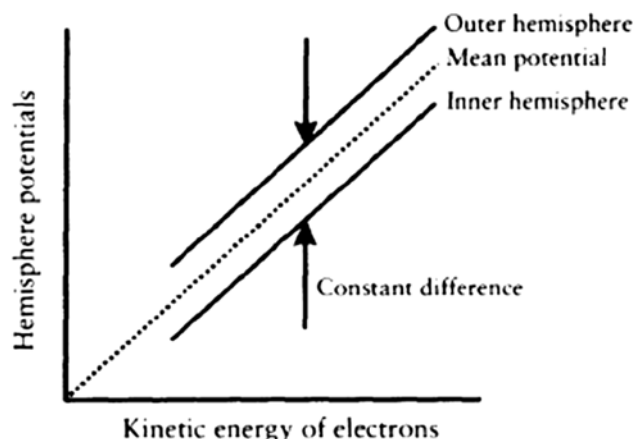
۲. mode

۳. fixed analyzer transmission

۴. constant analyzer energy

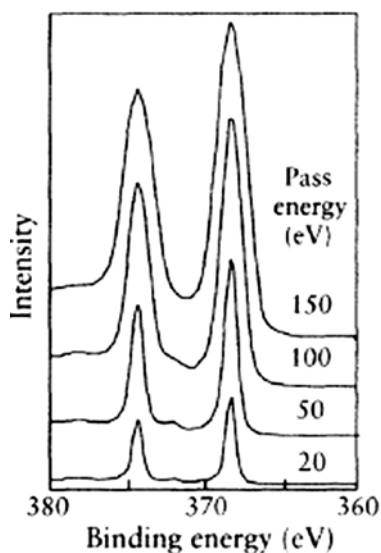
۵. fix retard ratio

۶. constant retard ratio



شکل ۱۰: عملکرد HSA در مُد CAE [۴].

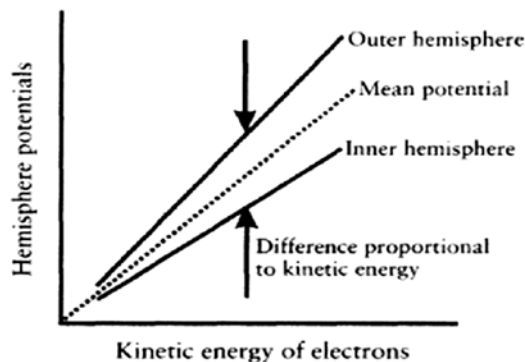
انتخاب انرژی عبور، هم بر انتقال الکترون‌ها از آنالیزکننده و هم بر قابلیت تفکیک موثر است. انتخاب انرژی عبور کوچک منجر به قابلیت تفکیک بالا می‌شود در حالی که انرژی عبور بزرگ، انتقال بالاتری را فراهم می‌کند اما قابلیت تفکیک کم می‌شود. انرژی عبور در سرتاسر رنج انرژی ثابت نکه داشته می‌شود بنابراین قابلیت تفکیک ثابت می‌ماند. رنج انرژی عبور در دسترس کاربر، به طراحی طیف‌سنج وابسته می‌باشد اما از حدود یک تا چندصد الکترون ولت می‌تواند تغییر کند. شکل ۱۱ قسمتی از طیف XPS ثبت شدهی نقره را در یکسری از انرژی‌های عبور، نشان می‌دهد. این طیف اثر انرژی عبور را روی قابلیت تفکیک و حساسیت نشان می‌دهد [۴].



شکل ۱۱: XPS نقره که اثر انرژی عبور روی طیف را نشان می‌دهد [۴].

در مُد CRR قسمت تأخیر الکترون ثابت نگاه‌داشته می‌شود و انرژی الکترون‌ها از طریق ثبت کردن انرژی عبور، آنالیز می‌شود [5]. در این مُد الکترون‌ها تا کسری از انرژی جنبشی اولیهی آنها می‌شوند که این مقدار توسط

کاربر تعیین می‌شود. برای رسیدن به آنالیز در این مُد، ولتاژ روی نیم‌کره‌ها مطابق گراف نشان داده شده در شکل ۱۲ پویش می‌شود [۴].



شکل ۱۲: عملکرد XPS در مُد CRR [۴]

۷-۱-۲- آنالیزکننده آینه‌ای استوانه‌ای شکل^۱ (CMA):

آنالیزکننده آینه‌ای استوانه‌ای شکل (شکل ۱۳) از یک محفظه برای میدان الکتریکی، دو استوانه هم‌مرکز، یک سوراخ با قطر ۲ میلی‌متر و یک الکترون افزا تشکیل شده است [۲]. آنالیزکننده آینه‌ای استوانه‌ای شکل شامل دو استوانه هم‌مرکز است که استوانه داخلی در پتانسیل زمین و استوانه خارجی در پتانسیلی منفی قرار دارد. یک تفنگ الکترونی به صورت هم‌محور داخل آنالیزکننده‌ها قرار می‌گیرد. نسبت مشخصی از الکترون‌های اوژه از درون استوانه داخلی عبور می‌کنند [۴]؛ میدان الکتریکی ایجادشده بین استوانه‌ها، الکترون‌ها را در یک مسیر منحنی شکل که شعاع آن وابسته به انرژی و میدان آنالیزکننده است، به حرکت در می‌آورد. الکترون‌هایی که دارای انرژی لازم برای عبور باشد، به داخل آشکارسازهای الکترونی متمرکز می‌شوند و با وسایل الکترونیکی ثبت می‌شوند [۲]. وابسته به پتانسیل استوانه خارجی، الکترون‌ها با انرژی مناسب از آشکارساز عبور می‌کنند و دوباره در آشکارساز الکترونی متمرکز می‌شوند. بنابراین، یک طیف انرژی به وسیله اسکن دقیق پتانسیل استوانه خارجی می‌توان ساخت که بیانگر شدت (تعداد در ثانیه) بر حسب انرژی سینتیک الکترون است. این طیف، علاوه بر الکترون‌های اوژه، شامل همه الکترون‌های منتشر شده است؛ پیک‌های اوژه به صورت پیک‌هایی ضعیف بر زمینه‌ای زیاد قرار می‌گیرند [۴].

قسمت ورودی CMA حلقوی شکل است و متمرکز شدن در شکاف خروجی هر بخش آنالیزکننده انجام می‌شود؛ در این شرایط، انرژی لازم برای عبور الکترون‌ها به پتانسیل استوانه خارجی و شعاع استوانه‌ها بستگی دارد. زاویه

^۱. Cylindrical mirror analyzer

فضایی CMA خیلی بزرگ است (II/۵۰) و میزان عبور از آن نسبتاً زیاد است و نزدیک به ۱۴٪ است و یک مزیت بزرگ برای CMA می‌باشد. از معایب CMA به موارد زیر می‌توان اشاره نمود: (۱) شدت و کالیبراسیون انرژی به فاصله نمونه تا آنالیزکننده بستگی دارد و در CMA نمی‌توان فاصله را تنظیم نمود و محدودیت‌های هندسی وجود دارد، (۲) در CMA از لنز برای انتقال الکترون‌های پیام‌دار به ورودی طیف‌سنج استفاده نمود و قدرت تفکیک-پذیری ممکن برای آن در حدود ۰/۰۵ است.

نوع دیگر CMA، CMA دوبانده است که دارای دو بخش مشابه سری شده‌است که در آن فوتوالکترون‌ها بر اساس انرژی‌شان انتخاب می‌شوند. در این نوع، الکترون‌ها دو بار متمرکز می‌شوند، تفکیک‌پذیری بهبود می‌یابد؛ زیرا قسمت دوم به عنوان فیلتر فوتوالکترونی عمل می‌کند. قدرت تفکیک بالا، آسانی ساخت و تنوع این وسیله باعث شده‌است که یک وسیله مناسب با کاربردهای متنوع باشد.

آنالیزکننده انرژی شامل یک آنالیزکننده آینه‌ای استوانه‌ای شکل یک آشکارساز چندکاناله است. آشکارساز چندکاناله حساسیت بیشتری نسبت به آشکارساز تک‌کاناله دارد [۲].

اگرچه CMA حساسیت مناسبی برای روش AES فراهم می‌کند ولی به دلیل داشتن معایبی، برای XPS مناسب نمی‌باشد و این اشکالات عبارتند از:

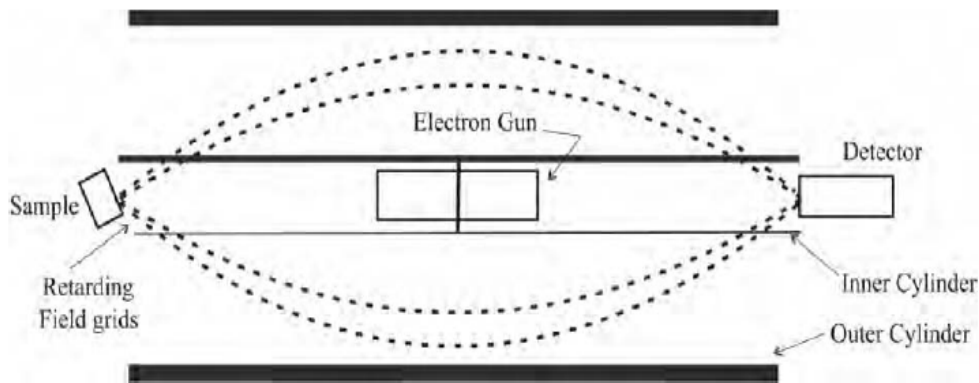
- مقدار بهینه رزولوشن این آنالیزکننده برای به‌دست‌آوردن اطلاعات کافی درباره حالت شیمیایی از XPS مناسب نیست.

- کالیبراسیون انرژی آنالیزکننده به موقعیت مکانی نمونه نسبت به محور آنالیزکننده بستگی دارد.

- مساحتی که از آن الکترون‌ها جمع‌آوری می‌شوند، خیلی کوچک است.

برای برطرف کردن این معایب، CMA دوبانده گسترش‌یافت ولی بیشتر XPS‌های جدید و تجاری به HSA مجهز

هستند [۴]



شکل ۱۳: شماتیک آنالیزکننده آئینه‌ای استوانه‌ای شکل [۴]

۲-۷- فزاینده الکترونی کانالی^۱ (CEM):

فزاینده الکترونی کانالی (CEM) یک آشکارساز الکترونی است که برای چند برابر کردن تعداد هر یک الکترون به کار می‌رود تا یک پالس خروجی مناسب برای تقویت مدارهای الکترونی معمولی فراهم می‌کند و از یک لوله خم شده که با یک ماده فوتوالکتریک با ضریب الکترون ثانویه بالا پوشانده شده، ساخته می‌شود؛ لوله در پتانسیل ۲/۵ کیلوولت نگهداری می‌شود.

وقتی الکترون‌ها از ورودی CEM عبور می‌کنند و به سطح آن برخورد می‌کنند، در اثر برخورد حداقل یک الکترون تولید می‌شود و با برخورد الکترون‌ها به دهانه لوله، الکترون‌های ثانویه تولید می‌شود که در CEM شتابدار می‌شوند. میدان الکتریکی موضعی به وسیله ولتاژ بایاس منبع قدرت ایجاد می‌شود، الکترون‌ها را شتابدار می‌کند و به الکترون‌ها انرژی کافی می‌دهد تا اگر به دیواره CEM دوباره برخورد کردند، الکترون‌های ثانویه تولید کنند. یک تک فوتون می‌تواند ۱۰ میلیون الکترون تولید کند؛ به این ترتیب، یک پالس ایجاد می‌شود. این فرآیند در طول CEM ادامه می‌یابد و الکترون‌های ثانویه بیشتری تولید می‌کند. در نهایت، این پالس شکل داده شده و با وسایل الکترونی ردیابی می‌شود [۲].

۸- آنالیز کیفی:

روش XPS روشی توانمند برای آنالیز شیمیایی سطح است که با این روش، عناصر شیمیایی موجود در سطح و به فاصله چند نانومتری سطح قابل شناسایی هستند. موقعیت پیک‌ها به حالت شیمیایی عناصر وابسته است؛ برای

۱. Channel electron multiplier

مثال، موقعیت پیک کربن CO_2 با پیک کربن به دست آمده از هیدروکربن اشباع متفاوت است. این پدیده، جابه-جایی شیمیایی در طیف XPS نامیده می‌شود که اطلاعات بیشتری برای آنالیز شیمیایی فراهم می‌کند. همچنین، با XPS می‌توان پروفایل تغییرات غلظت عناصر از سطح به بالک ماده را تهیه کرد و با این طریق، توزیع فضایی عناصر در سطح کل ماده را مشاهده نمود [۵].

۸-۱- شناسایی پیک:

اولین قدم در آنالیز کیفی، شناسایی پیک‌های طیف است. شناسایی پیک‌ها در XPS تقریباً پیچیده است. برای اینکه پیک‌های XPS را از پیک‌های اوژه تشخیص بدهیم، از دو منبع متفاوت اشعه ایکس استفاده می‌کنیم. پیک اوژه بیانگر انرژی کینتیک الکترون‌های اوژه است و با تغییر انرژی اشعه‌های ایکس اولیه تغییر می‌کند. بنابراین، با تغییر منبع انرژی اشعه ایکس، مکان پیک‌های اوژه در طیفی که بر اساس انرژی پیوند رسم شده، تغییر می‌کند. برای مثال، با تغییر منبع از انرژی اشعه‌های ایکس اولیه تغییر می‌کند. بنابراین، با تغییر منبع انرژی اشعه ایکس، مکان پیک‌های اوژه در طیفی که بر اساس انرژی پیوند رسم شده، تغییر می‌کند. برای مثال، با تغییر منبع از $Mg K_{\alpha}$ به $Al K_{\alpha}$ ، پیک‌های اوژه به اندازه 233eV تغییر مکان می‌دهند.

مکان پیک‌ها در طیف XPS وابسته به شرایط طیف‌سنج و سطح نمونه هستند. قبل از شناسایی پیک‌های XPS باید برای انرژی پیوند کالیبراسیون انجام شود. کالیبراسیون باید با ماده‌ای انجام‌گیرد که جابه‌جایی شیمیایی خیلی کمی نشان می‌دهد و یا اصلاً جابه‌جایی شیمیایی نشان نمی‌دهد مانند عنصر Si. متداول‌ترین روش، استفاده از پیک C 1s در 285eV است؛ به علت تماس نمونه با هوا، همواره کربن بر سطح ماده قرار دارد [۵].

۸-۲- جابه‌جایی شیمیایی:

جابه‌جایی شیمیایی انرژی پیوندی پیک‌ها برای یک عنصر به علت حالت شیمیایی محیطی عنصر است. برای شناسایی صحیح پیک‌ها، باید از میزان جابه‌جایی شیمیایی آن‌ها مطلع بود. از جابه‌جایی شیمیایی نه تنها می‌توان عناصر را شناسایی کرد بلکه نوع ترکیب شیمیایی نیز قابل تشخیص است. تغییرات کوچک در انرژی پیوندی ممکن است منجر به روی هم افتادن پیک‌ها شود؛ بنابراین، نیاز است که روی هم افتادن پیک‌ها با استفاده از نرم-افزارهای کامپیوتری مشخص گردد. برای مثال، انواع پیوندهای شیمیایی کربن را می‌توان با مقدار جابه‌جایی شیمیایی تعیین کرد. تفاوت انرژی پیوندی برای C-C و C=C در حدود 3eV است. همچنین، از جابه‌جایی

شیمیایی می‌توان درجه اکسیداسیون مولکول‌های جامد را مشخص کرد. جابه‌جایی شیمیایی برای عناصر فلزی و نیمه‌هادی بسیار کم است؛ زیرا میزان جابه‌جایی با افزایش عدد اتمی کاهش می‌یابد [۵].

۸-۳- مواد عایق:

پیک‌های مواد عایق معمولاً با مکان‌پیک‌های درج‌شده در کتاب‌های مرجع تطابق ندارد. در مورد مواد هادی، مقدار تابع کار طیف‌سنج ϕ مقدار ثابتی دارد ولی برای یک ماده عایق، ϕ مقدار ثابتی ندارد و وابسته به پتانسیل سطح ماده است. خروج فوتوالکترون‌ها از سطح ماده عایق، باعث ایجاد بار مثبت بر سطح آن‌ها می‌شود و این تجمع بار، موجب تغییر پتانسیل سطح ماده در حین طیف‌سنجی می‌گردد. تغییر پتانسیل سطح می‌تواند انرژی کینتیکی و یا انرژی پیوندی اندازه‌گیری‌شده را به اندازه چند ده eV تغییر دهد. برای کنترل کردن پتانسیل سطح، از روش خنثی کردن بار^۱ استفاده می‌شود تا پتانسیلی پایدار و یکنواخت بر سطح نمونه ایجاد گردد. در XPS، سطح نمونه با جریانی از الکترون‌های کم انرژی به وسیله تفنگ جریان الکترونی آماده می‌شود. جریان الکترونی، کمبود جریان ناشی از خروج فوتوالکترون‌ها را جبران می‌کند و جریان الکترونی به ثابت نگه‌داشتن پتانسیل سطح کمک می‌کند [۵].

۸-۴- تشکیل تصویر:

همچنین، با استفاده از XPS می‌توان نقشه و تصویری از توزیع عناصر بر سطح نمونه به دست آورد. تصویر ترکیب شیمیایی معمولاً با اسکن کردن سطح نمونه با اشعه متمرکز شده تهیه می‌شود [۵].

۹- آنالیز کمی:

در آنالیز XPS می‌توان مقدار عناصر در سطح نمونه را با توجه به شدت پیک‌ها مشخص کرد. با توجه به تئوری، رابطه کمی بین شدت پیک‌های طیف و درصد اتمی عناصر وجود دارد. بر اساس رابطه زیر می‌توان درصد عناصر را تعیین نمود [۵]:

$$C_x = \frac{n_x}{\sum_{i=1}^n n_i} = \frac{\frac{I_x}{S_x}}{\sum_{i=1}^n \frac{I_i}{S_i}}$$

کسر اتمی عنصر عنصر C_x با دانستن شدت پیک مربوط به آن (I_i) و فاکتور حساسیت (S_i) قابل محاسبه است. فاکتور حساسیت برای هر عنصر به صورت تجربی به دست می‌آید و با تغییر شرایط دستگاه و سطح نمونه، تغییر-

۱- Charge neutralization

می‌کند. مقدار فاکتور حساسیت با توجه به کتاب‌های مرجع و در نظر گرفتن تصحیحات لازم تعیین می‌شود. شدت پیک XPS را می‌توان از طریق مساحت زیر پیک مربوطه با در نظر گرفتن زمینه^۱ محاسبه کرد [۵].

۱۰- پروفیل ترکیب در عمق نمونه:

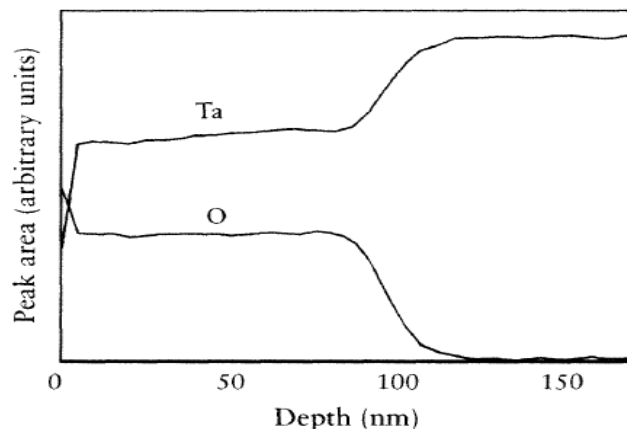
معمولاً نیاز داریم که تغییرات ترکیب از سطح به عمق نمونه را بررسی کنیم. روش متداول برای تهیه پروفایل تغییر ترکیب از سطح به عمق نمونه، تراشیدن^۲ عمقی نمونه به وسیله تفنگ یونی است. اشعه یونی، نمونه را بمباران می‌کند و باعث می‌شود که از سطح نمونه الکترون بیرون انداخته شود. از طریق آنالیز کمی داده‌ها و به دست آوردن غلظت عناصر، می‌توان تغییرات غلظت در عمق را به دست آورد. شکل ۱۴ و ۱۵ نمایشی از یک پروفایل تغییرات ترکیب در یک نمونه را نشان می‌دهد [۵].

از آنجایی که سرعت حک‌کاری و بیرون آمدن همه الکترون‌ها یکسان نیست، حک‌کاری انتخابی در نمونه حاوی چند عنصر روی می‌دهد. بنابراین، نمونه‌هایی که حاوی چند عنصر هستند که به طور یکسان در نمونه توزیع نشده‌اند، قسمت‌هایی از نمونه سریع‌تر بقیه قسمت‌ها، حک‌کاری می‌شوند و سطح نمونه، زبر و حفره‌دار مانند دهانه کوه آتش- فشان می‌شود. پروفایل عمقی وابسته به سرعت حک‌کاری است و در نتیجه، عناصر با سرعت حک‌کاری زیاد، غلظت بیشتری در پروفایل عمقی نشان می‌دهند [۵].

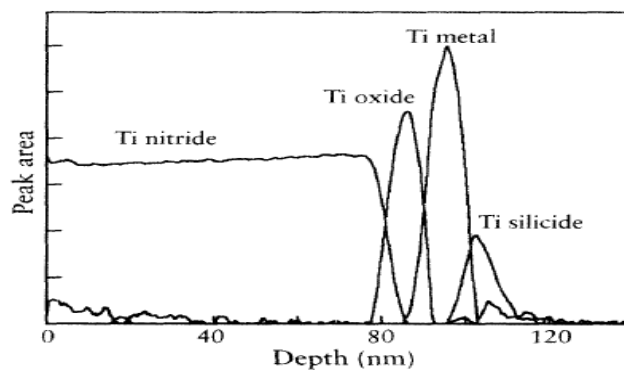
دوم اینکه یون‌های برخوردی می‌توانند فصل مشترک را در پروفایل عمقی آلوده می‌کنند. وقتی که اشعه یونی یک نمونه با لایه نازک که فصل مشترک صافی با زیرپایه دارد را بمباران می‌کند، پروفایل عمقی عنصر A شکل دیفوزیونی در فصل مشترک دارد؛ زیرا اشعه یونی بمباران‌کننده موجب می‌شود که اتم‌های لایه نازک به سمت زیرپایه و یا اتم‌های زیرپایه به سمت لایه نازک نفوذ کنند [۵].

۱- background

۲- sputter



شکل ۱۴: پروفایل تغییرات غلظت در عمق نمونه برای فلز تانتالم که لایه‌ای از اکسید تانتالم بر سطح آن قرار گرفته است [۴].



شکل ۱۵: پروفیل عمق تیتانیم اکسید، تیتانیم نیتريد، تیتانیم سيليكون [۴].

۱۱ - جنبه‌های مهم XPS:

از روش XPS برای استخراج اطلاعات درباره طبیعت شیمیایی مانند حالت اکسیداسیونی عنصر از سطح نمونه استفاده می‌شود. پیوند شیمیایی و حضور اتم‌های همسایه تغییراتی در انرژی پیوند ایجاد می‌کند؛ انرژی پیوند به وسیله تفاوت بین انرژی کلی اتم اولیه و حالت یونی نهایی تعیین می‌شود و برابر با انرژی اوربیتال الکترون‌ها است. بنابراین، با مشخص کردن پیک مربوط به هر اتم، آنالیز شیمیایی سطح را می‌توان انجام داد. با اندازه‌گیری مساحت نسبی پیک‌های فوتوالکترون، ترکیب شیمیایی هر نمونه مشخص می‌شود و از داده‌های سطحی تا عمق ۵nm استفاده می‌شود؛ زیرا داده‌هایی که از عمق نمونه به دست می‌آیند، تضعیف می‌شوند. پیوند شیمیایی بر

انرژی حالت اولیه اتم و انرژی حالت نهایی یون تولیدشده با نشر فوتوالکترون، تاثیر دارد و تغییرات ایجادشده با روش - های شیمی کوآنتوم محاسبه می شود.

مقدار دقیق انرژی پیوندی یک الکترون نه تنها به سطحی که نشر فوتوالکترونی روی می دهد، بستگی دارد، بلکه به حالت اکسیداسیونی اتم و محیط فیزیکی و شیمیایی نمونه نیز بستگی دارد. تغییر در هر یک از موارد فوق، مکان پیک را جابه جا می کند و به آن تغییرات شیمیایی می گویند.

اتمها با حالت اکسیداسیونی مثبت تر، انرژی پیوند بیشتری نشان می دهند و توانایی روش XPS برای تمایز بین حالت های اکسیداسیونی مختلف و محیط های شیمیایی، از نقاط اصلی قوت آن است [۲].

۱۲- مشخصات ویژه ی XPS:

- XPS یک تکنیک حساس به سطح است که اطلاعات طیفی را ارائه می دهد. این اطلاعات از عمق ۲ تا ۲۰ لایه ی اتمی (کمتر از 100°A) جمع آوری می شوند که بستگی به ماده ی مورد مطالعه دارد. مشخصات ویژه ی این تکنیک شامل آنالیز عنصری سطح (به جز هیدروژن و هلیوم)، شناسایی پیوند شیمیایی گونه های سطح و پروفایل عمق ترکیب^۱ می باشد.

- یک تکنیک غیرمخرب است، به این معنی که ماده در طی آنالیز منهدم نمی شود.

- XPS اطلاعاتی در مورد حالت پر شدن اتم فراهم می کند. هر عنصر مجموعه ترازهای اتمی منحصر به فردی دارد و در نتیجه انرژی پیوند E_B منحصر به فردی دارد. بنابراین انرژی جنبشی E_K فوتوالکترون ها می تواند به عنوان اثر انگشت عنصر استفاده شود. شناسایی ماده ی مرکب از چند عنصر، می تواند تغییرات کمی در E_B با ترکیب شیمیایی ایجاد کند.

- XPS به اشعه ی تکفام نیاز دارد و شدت فوتوالکترون ها وابسته به شدت این فوتون ها می باشد. غلظت اتم می تواند از شدت سیگنال فوتوالکترون و ضرایب حساسیت بدست آمده ی تجربی، بدست آید.

- نمونه ها می توانند در حالت جامد (فلزات، شیشه ها، نیمه رساناها، سرامیک ها، پلیمرها) یا مایعات (روغن ها با فشار بخار کم) با اندازه ی کوچک آنالیز شوند.

ترکیب عمق می تواند از آنالیز شدت فوتوالکترون در مقابل زاویه ی رصد کردن، مشخص شود [۲].

۱. compositional depth profiles

۱۳- کاربردهای روش XPS:

از روش XPS برای شناسایی عناصر و ظرفیت والانس آنها در سطح ماده استفاده می‌شود؛ یعنی شناسایی سطح برای آنالیز حالت شیمیایی / اکسیداسیونی عناصر مختلف حاضر در سطح (عمق کمتر از 1000 \AA) ماده. بنابراین، از این روش به‌طور گسترده در شیمی پلیمرها، خواص چسبها، خوردگی و متالورژی استفاده می‌شود و از دیگر کاربردهای آن می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

- آنالیز میکروسکوپی سطح فلزات و آلیاژها
- مطالعه سطح مینرالها
- مطالعه پلیمرها
- مطالعه مواد مهندسی پزشکی
- مطالعه سطح سیمان و بتن [۲]

XPS به طور معمول برای تعیین موارد زیر به کار می‌رود:

- نوع و مقدار عناصری که در ۱ تا ۱۲ نانومتری سطح نمونه حضور دارند.
- ناخالصی‌هایی که در سطح یا بالک نمونه وجود دارند.
- فرمول تجربی ماده‌ای که فاقد ناخالصی‌های بیش از حد سطح باشد.
- حالت شیمیایی عناصر در نمونه
- انرژی پیوند حالات الکترونی
- ضخامت لایه‌های نازک (1-8 nm) مواد مختلف در ۱۲ نانومتری سطح [۳]

امکانات سیستم‌های پیشرفته:

- اندازه‌گیری یکنواختی ترکیب عنصری در سرتاسر نمونه
- اندازه‌گیری یکنواختی ترکیب عنصری به عنوان تابعی از عمق به وسیله‌ی اچ باریکه‌ی یونی
- اندازه‌گیری یکنواختی ترکیب عنصری به عنوان تابعی از عمق به وسیله‌ی کچ کردن نمونه [۳]

۱۴- مزایا و معایب روش XPS:

از آنجایی که مهمترین مزیت روش XPS، شناسایی حالت‌های مختلف شیمیایی عناصر است، از این روش برای مطالعات فیزیکی مانند مطالعه محصولات اکسیداسیون- خوردگی، گونه‌های جذب‌شده و فرآیند رشد لایه نازک استفاده می‌شود.

به‌طور کلی، مزایای روش XPS عبارتند از:

- حساسیت سطحی زیاد
- آنالیز حالت‌های شیمیایی و عنصری
- کمی کردن اطلاعات
- روشی غیر مخرب
- قابل استفاده برای مطالعه فلزات، سرامیک‌ها و پلیمرها
- قابل استفاده برای نمونه‌های جامد و سازگار با خلا
- ضخامت نمونه در XPS معمولاً $100\text{Å} - 20\text{Å}$ است.

معایب این روش نیز عبارتند از:

- طبیعت ex-situ روش
- وسایل گران‌قیمت و پیچیده
- جریان کم منابع اشعه ایکس تک‌رنگ
- تغییر ضخامت نمونه با تغییر انرژی سینتیک الکترون‌ها
- حساس نبودن از نظر فضایی
- پیچیده‌شدن طیف به‌وسیله عوامل ثانویه
- تغییر مقیاس انرژی پیوندی با باردارشدن سطح در خلا
- عدم شناسایی هیدروژن و هلیم [۲]

۱۵- محدودیت‌های متداول روش XPS:

۱۵-۱ - دقت کمی^۱:

از XPS برای به دست آوردن فرمول شیمیایی تجربی استفاده می‌شود؛ زیرا دقت کمی زیادی برای نمونه‌های حالت جامد دارد.

دقت کمی به فاکتورهای مختلفی بستگی دارد مانند: نسبت سیگنال به noise، شدت پیک، دقت فاکتورهای مربوط به حساسیت، تصحیح تابع عبور الکترون، یکنواختی حجم سطح، تصحیح وابستگی انرژی برای میانگین مسیر آزاد الکترون و میزان تجزیه نمونه در اثر آنالیز.

در شرایط بهینه، دقت کمی درصد اتمی محاسبه شده از شدت پیک ماکسیمم در حدود ۹۵-۹۰٪ برای هر ماکسیمم پیک است و در صورت استفاده از وسایل با کیفیت بالا می‌توان دقت را بهبود بخشید.

در شرایط متداول کاری که بر سطح انواع آلودگی‌ها و عناصر مورد نظر وجود دارد، دقت درصد اتمی به ۹۰-۸۰٪ می‌رسد.

دقت کمی سیگنال‌های ضعیف‌تر که شدت آن‌ها در حدود ۲۰-۱۰٪ شدت ماکسیمم پیک است، در حدود ۸۰-۶۰٪ می‌باشد.

۱۵-۴ - زمان آنالیز:

۱-۱۰ دقیقه زمان برای اسکن و اندازه‌گیری مقدار عناصر، ۱۰-۱ دقیقه برای اسکن با قدرت تفکیک بالا و شناسایی تفاوت در حالات شیمیایی و ۴-۱ ساعت برای اندازه‌گیری ۵-۴ عنصر به عنوان تابعی از عمق اچ شده (عمق نهایی معمول ۱۰۰۰ نانومتر است)، نیاز است.

۱۵-۴ - حد شناسایی:

حد شناسایی عناصر در حدود ۱-۰/۱ درصد اتمی می‌باشد (% at ۰/۱ برابر با ۱۰۰۰ ppm است) حد نهایی شناسایی برای عناصر ۱۰۰ ppm می‌باشد که به زمانی بین ۱۶-۸ ساعت نیاز دارد.

۱۵-۴ - مساحت اندازه‌گیری شده:

مساحت اندازه‌گیری شده به طراحی دستگاه بستگی دارد. حداقل سطح آنالیز در محدوده ۱۰ تا ۲۰۰ میکرومتر است. بیشترین قطر باریکه تک‌رنگ اشعه ایکس ۵-۱ mm و باریکه غیر تک‌رنگ ۵ mm می‌باشد.

۱. Quantitative accuracy

۱۵ هـ - محدودیت‌های اندازه نمونه:

اندازه نمونه قابل قبول برای دستگاه‌های قدیمی، ۱*۱ cm تا ۳*۳ cm و برای دستگاه‌های جدید تا ۳۰*۳۰ cm می‌باشد.

۱۵ ع - تجزیه نمونه در هنگام آنالیز:

تجزیه نمونه در هنگام آنالیز به حساسیت نمونه، طول موج اشعه ایکس، مقدار کلی اشعه ایکس، دمای سطح و مقدار خلا بستگی دارد. فلزات، آلیاژها، سرامیک‌ها و بیشتر شیشه‌ها در برابر اشعه تک‌رنگ و غیرتک‌رنگ اشعه ایکس قابل تجزیه نیستند. بعضی از پلیمرها، کاتالیست‌ها، ترکیبات شدیداً اکسیژن‌دار، ترکیبات مختلف غیرآلی و آلی ظریف توسط منابع تک‌طول موج و غیر تک‌طول موج تجزیه می‌شوند.

منابع غیر تک طول موج اشعه ایکس مقدار چشم‌گیری اشعه ایکس با انرژی زیاد Bremsstrahlung (با انرژی KeV ۱-۱۵) تولید می‌کنند که به طور مستقیم شیمی سطح مواد مختلف را تجزیه می‌کند. منابع اشعه ایکس غیر تک‌طول موج، مقدار زیادی گرما بر سطح ماده تولید می‌کنند (C ۲۰۰-۱۰۰)؛ زیرا فاصله آند تولیدکننده اشعه ایکس تا نمونه در حدود ۵-۱ cm است. دقتی که این مقدار گرما با اشعه ایکس Bremsstrahlung مخلوط می‌شود، سرعت تجزیه بعضی از مواد را افزایش می‌دهد. چون منابع تولیدکننده اشعه ایکس تک‌طول موج فاصله بیشتری با نمونه دارند (۵۰-۱۰۰ cm)، گرمایی تولید نمی‌کنند.

چون خلا، گازهای مختلف مانند O₂، CO₂ و مایعاتی که در ابتدا بر سطح ماده به دام افتاده بودند مانند آب، الکل، حلال را خارج می‌کند، شیمی و مورفولوژی سطح به طور پیوسته تغییر می‌کند تا سطح به حالت پایدار برسد. شناسایی این نوع تجزیه معمولاً دشوار است [۳].

منابع:

- [1] دکتر فرهاد گلستانی فرد، دکتر محمد علی بهره‌ور، دکتر اسماعیل صلاحی، " روش‌های شناسایی و آنالیز مواد"، انتشارات دانشگاه علم و صنعت ایران، ۱۳۸۶، صفحه ۱۴۹-۱۴۳.
- [2] H.R.Verma, Atomic and nuclear analytical methods, Springer Berlin Heidelberg New York, 2007, p. 213-242.
- [3] X-ray Photoelectron spectroscopy, www.Wikipedia.com
- [4] John F. Watts, John Wolstenholme, "An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES", WILEY, England, 2003.
- [5] Y.Leng, materials characterization, Hong Kong University of Science and technology, 2008, p.197-224.