

www.mientayvn.com

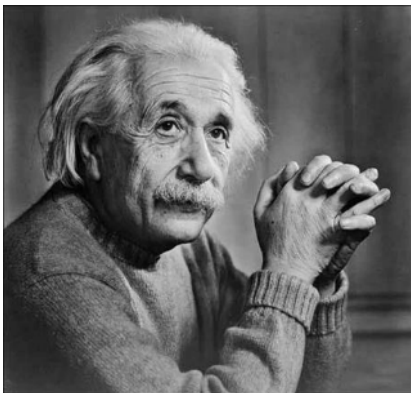
TÀI: STYLUS PROFILER
H C VIÊN TH CHI N: LÝ NG C TH Y TIÊN

N i dung tài:

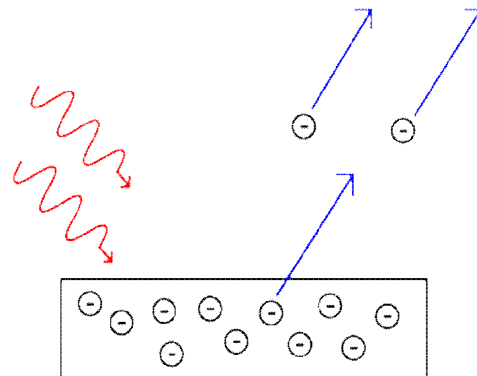
1. L c s nghiên c u
2. Khái quát
3. Nguyên lý c b n
- 3.1 C s lý thuy t
- 3.2 M i liên h gi a quá trình quang i n và ph
4. C u trúc thi t b
5. Phân tích ph
6. ng d ng
7. ánh giá
8. K t lu n.

1. L c s :

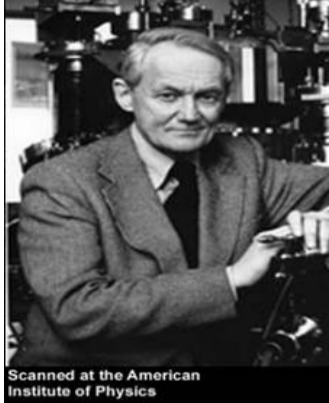
- 1887, Heinrich Rudolf Hertz khám phá ra HI U NG QUANG I N và hi u ng này c gi i thích b i Albet Einstein 1905 (Nobel Prize 1921)
- 1967, P.D Inner thí nghi m v i ng Rontgen, cu n Helmholtz, l bán c u t tr ng và các t m kính nh. Ông ghi nh n c l d i r ng c a các i n t phát x -> ghi l i QUANG PH XPS U TIÊN.
- Sau Th chi n 2, nhóm c a Kai Siegbahn tí p t c nghi ên c u và ã ghi nh n c PH PHÂN GI I NH N NG L NG CAO u tiên c a NaCl (1954).
Nh óng góp l nh v c này, Siegbahn ã c trao t ng gi i Nobel vào n m 1981.



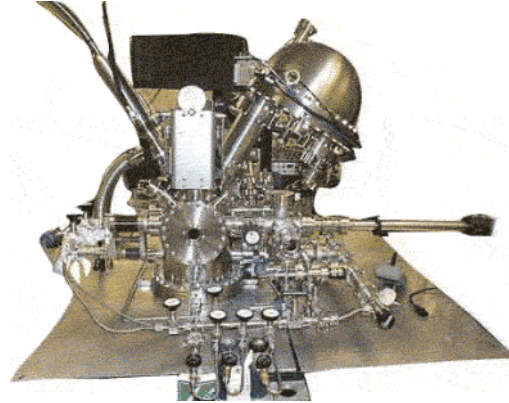
Albert Einstein



Hi n t ng quang i n



Kai Sieibagh



Thiết bị XPS

2. Khái quát:

- XPS là kỹ thuật phân tích tính chất trên bề mặt vật liệu thông qua photon. Nó thường được dùng để xác định thành phần hóa học, trạng thái liên kết của các nguyên tố trên bề mặt vật liệu.

- XPS còn có biệt danh là Electron Spectroscopy for chemical Analysis (ESCA) là một kỹ thuật sử dụng tia X để xác định thông tin hóa học một cách chính xác của những bề mặt khác nhau. Bằng cách ghi lại liên kết giữa các điện tử phát xạ và tia X, sau khi bề mặt bị chiếu bởi tia X. XPS đòi hỏi môi trường chân không siêu cao (UHV).

3. Nguyên lý cơ bản:

3.1. Cơ sở lý thuyết:

- XPS hoạt động dựa trên hiệu ứng quang điện.

Khi bề mặt kim loại bị chiếu bởi tia X có tần số lớn hơn tần số ngưỡng, các điện tử hấp thụ năng lượng của các photon và sinh ra dòng quang điện. Các điện tử hấp thụ năng lượng của các photon và sinh ra dòng quang điện. Các điện tử phát xạ được gọi là quang điện.

Theo thuyết lượng tử của Einstein:

Mỗi photon có tần số ν tương đương với năng lượng $E = h\nu$, trong đó h là hằng số Planck.

Năng lượng mà điện tử hấp thụ được dùng trong 2 việc:

- Thoát ra khỏi liên kết với bề mặt kim loại (vượt rào năng lượng liên kết BE)
- Cung cấp cho điện tử năng lượng ban đầu $KE = 1/2 mv^2$

Theo định luật bảo toàn năng lượng thì:

$$h\nu = BE + KE$$

Suy ra, năng lượng liên kết của các điện tử có thể xác định bằng biểu thức Einstein:

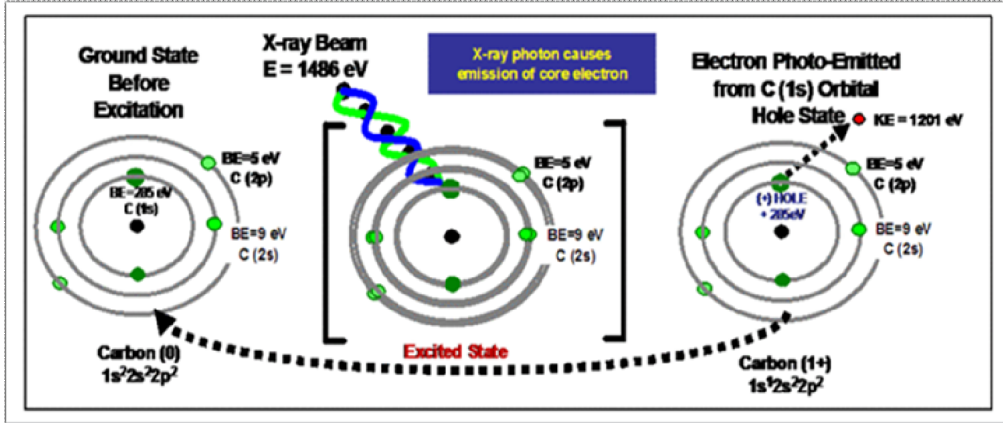
$$\boxed{BE = h\nu - KE} \quad (1)$$

- ✓ BE: n ngl ng liên k t c a m i i n t
- ✓ KE: ngn ng c a các i n t
- ✓ h : n ngl ng c a các photon chi u vào.

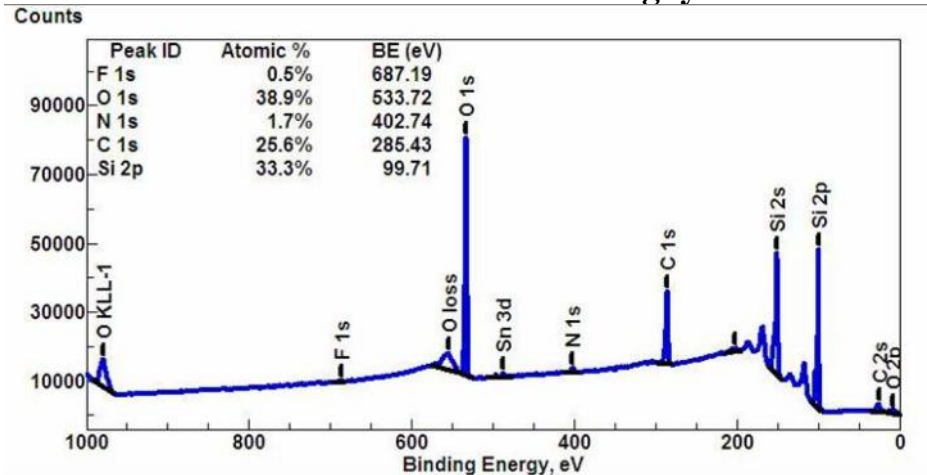
- Trong ó: $h\nu$ và KE thì ta o c, t (1) => BE

- V i giá tr BE tìm c, ta xác nh c các i n t thu c các m c n ngl ng nào.

❖ Ví d : khi chi u photon có n ngl ng 1486eV vào nguyên t cacbon, i n t b t ra v i ngn ng KE= 1201 eV, t (1) => BE=285eV => i n t thu c l p l s



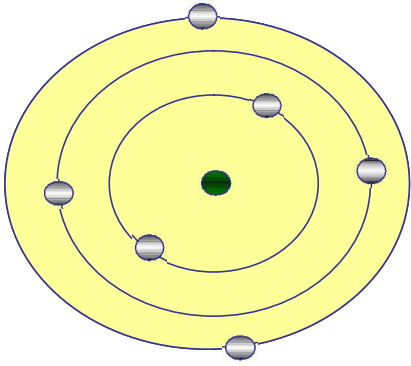
Ph c a m t s nguyên t :



3.2. M i liên h gi a hi n t ng quang i n và ph :

Kh o sát nguyên t Cacbon(Z=6)

- Cacbon có 6 i n t , trong ó m i 2 i n t s chi m gi các m c n ngl ng 1s, 2s, 2p => C u hình c a nguyên t Cacbon: $C 1s^2 2s^2$



C u hình nguyên
t Cacbon

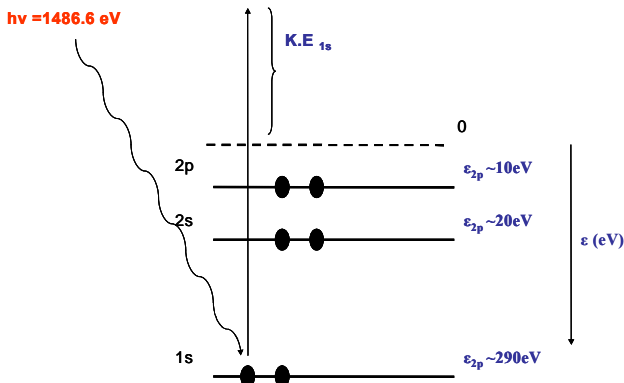
- Quá trình quang i n làm d ch chuy n l i n t l p 1s (hình a). Tuy nhiên, các i n t các l p 2s, 2p c ng có th b di chuy n. Nh v y, s có 3 quá trình x y ra. Trong ó 3 nhóm i n t ng v i 3 ng n ng khác nhau s c phóng ra. Nh v y ta s th y t ng ng với 3 nh ph (hình b)

- M c khác, thang KE s t ng ng v i thang BE. nh ng v i giá tr KE cao, thì BE s th p. V trí các nh là do các i n t các m c n ng l ng khác nhau, hay chính là BE c a m i i n t khác nhau. (ch úng với nh ng i n t có $BE < h\nu$) (hình b)

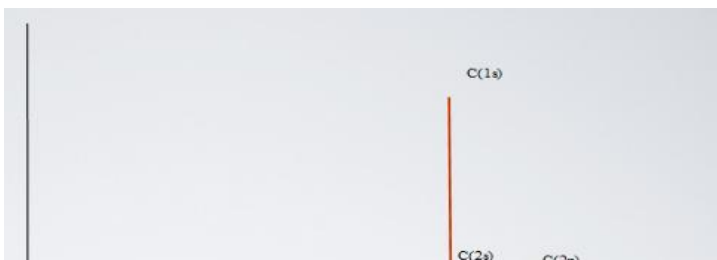
- C ng các nh ph không ng nh t. nh ph ng v i các i n t mức 1s l à l n nh t. i u này ph thu c vào xác su t các i n t phóng ra (t i t di n tán x), các i n t m c nào phóng ra càng nhi u (t i t di n hi u d ng l n) thì nh ph càng cao. Xác su t này còn ph thu c vào các i n t c a các nguyên t khác nhau thì khác nhau, và ph thu c vào n ng l ng c a tia X. hình b, n ng l ng tia X là 1486,6eV, trong ó C1s l n nh t, C 2s l n h n C2p nên nh ph c a các i n t l p 1s cao nhất.

❖ Tóm l i:

- S nh ph t ng ng với s m c n ng l ng b chỉ m óng
- BE c a các i n t s xác nh v trí các nh ph .
- C ng các nh ph ph thu c vào các nguyên t hi n di n và vào giá tr

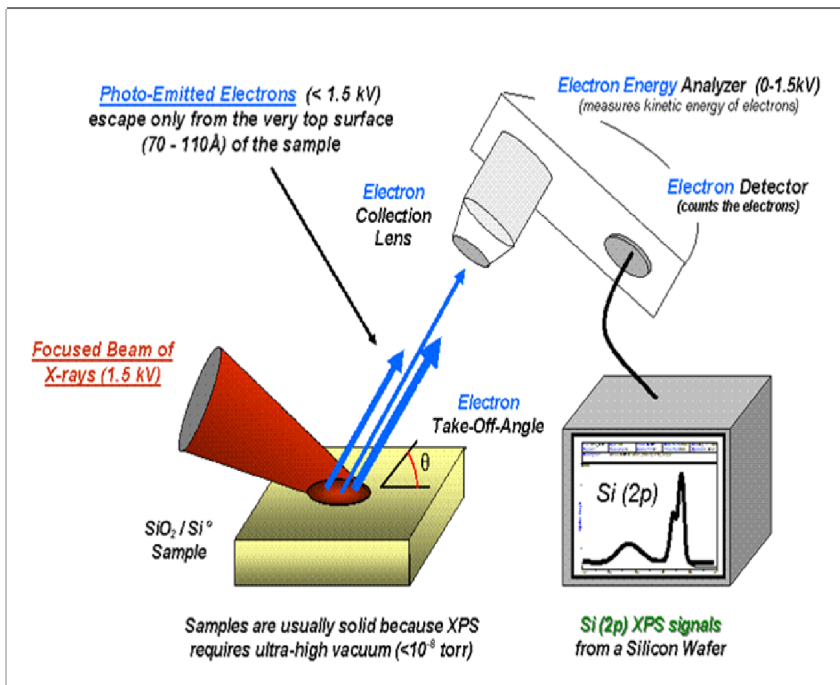


Hình a



Hình b : Thang KE s t ãng
ng v ì thang KE, ãnh ph
c a C1s cao h ãn C 2s và C 2p

4. C u trúc thí t b :



Các b ãnh n chính:

- Ngu n tia X
- Bu ãng chân không
- B ãnh n phân tích.



4.1. Nguồn tia X:

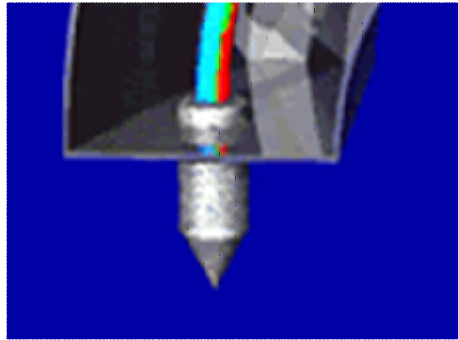
- Nguồn tia thường sử dụng là nguồn Al K hoặc Mg K (1486.6 eV)
- Nguồn này hoạt động bằng cách sử dụng electron đập vào bề mặt kim loại làm phát ra bức xạ K. Tùy theo kim loại mà bức xạ phát ra mang năng lượng khác nhau.

4.2. Bộ phận phân tích gồm có 3 phần

- Đơn vị nhiễu xạ
- Bộ phận tích năng lượng
- Đơn vị xung

a) Đơn vị nhiễu xạ:

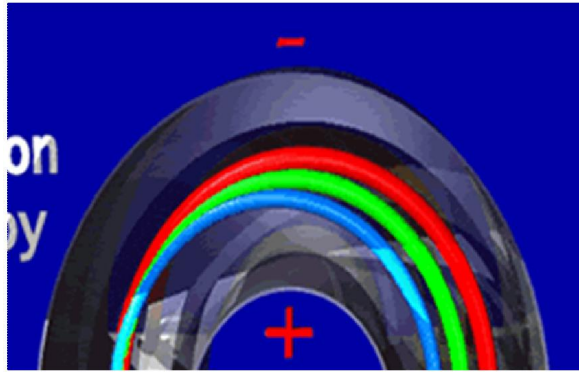
- Cấu tạo: làm từ hợp kim nhôm, có một ống sắt vụn.
- Chức năng: làm chậm electron và xác định hướng tích tụ năng lượng.



Đơn
vị
nhiễu
xạ

b) Bộ phận tích năng lượng:

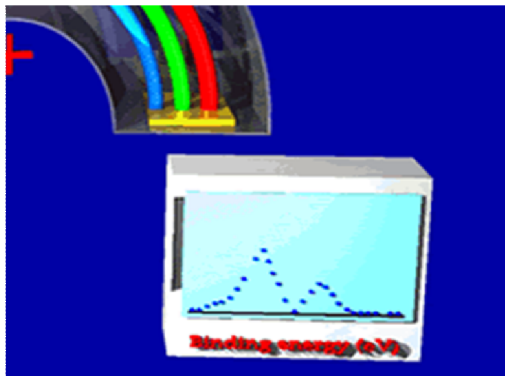
- Cấu tạo: gồm 2 bán dẫn tích điện trái dấu.
- Chức năng: thay vì hiệu điện thế dẫn các electron đi theo quỹ đạo



B ph n tích
n ng l ñg

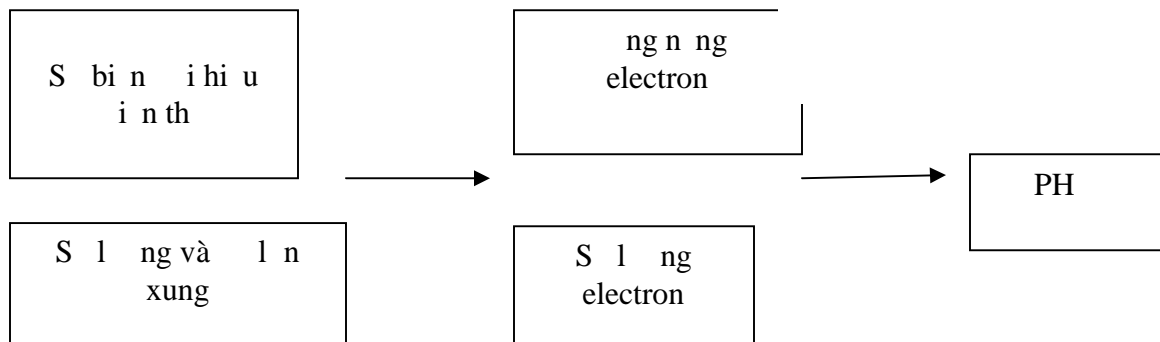
c) **u nh n xung**

- C u t o: g m m t máy m xung c n i v i máy tính
- Ch c n ng:- m xung p vào máy và o ñn c a xung p vào máy.



u nh n xung

Tóm l i: c ó th ^ b i ^ u đ i ^ n s h ình th ành p h b ñg s s



4.3. Bu ñg chân không:

a) Bu ñg chân không:

- C u t o: là m t bu ñg kín, áp su t th p, x p x 10^{-9} Torr. Bu ñg áp su t bao b c toàn h th ñg.
- Ch c n ng: ng n ch n h i n t ñg m t các electron l p ngo ài khi t trong không khí c a m t s ch t l i u.

b) M u:

- Mục đích trên máy có thể quay chụp hình tia electron chiếu vào mẫu nhện do hình ảnh cao độ nhạy b. m. t.

- Yêu cầu mẫu:

- Kích thước mẫu có thể nhỏ hơn 1 cm (có thể cắt mẫu 8 inch)
- Bề mặt mẫu cần phẳng, sạch cho tín hiệu tốt nhất
- Mẫu sử dụng cách in có khả năng bắt giữ điện tích tia x, gây ra sự kém chính xác về năng lượng liên kết hoặc hình dạng phổ khi đo. Có thể khắc phục bằng cách dùng thêm súng electron bắn vào trung hòa mẫu
- Mẫu sử dụng mẫu tiêu lý: c, o, c, t, b, bi, u, l, r, ò các tính chất hoá học của mẫu.

❖ Thời gian phân tích:

- 1- 10 phút cho lần quét tổng quát xác định các nguyên tố
- 2- 1-10 phút cho việc quét phân giải năng lượng cao phát hiện những trạng thái hoá học khác nhau.
- 3- 1-4 giờ cho chụp ảnh nghiêng theo chiều sâu vào 4-5 nguyên tố là hàm của chiều sâu mòn.

5. Phân tích nguyên tố

Chúng ta so sánh năng lượng liên kết của các electron lớp vỏ vì các giá trị cố định, ta có thể biết các electron của nguyên tố nào.

5.1. Phân tích trạng thái hoá học:

• Các:

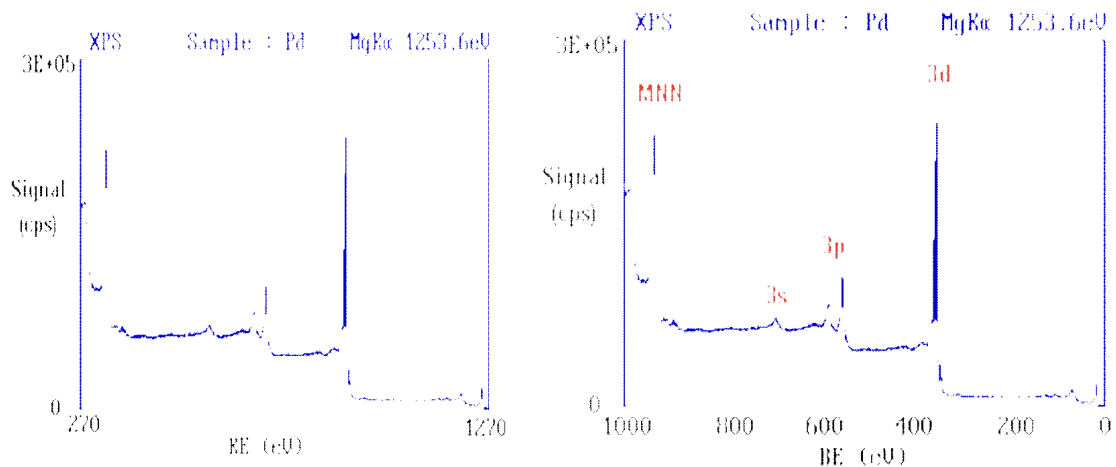
- Các electron tuy cùng lớp nhưng liên kết hoá học khác nhau nên các BE của chúng khác nhau.
- Ngược lại, trong cùng một nguyên tố, khi tiếp xúc với quang phổ thu, ta có thể biết các nguyên tố này có mặt và đóng vai trò gì.

• Hạn chế:

Mẫu nguyên tố có các nguyên tố sát nhau nên không phân biệt được nên không sử dụng phương pháp này.

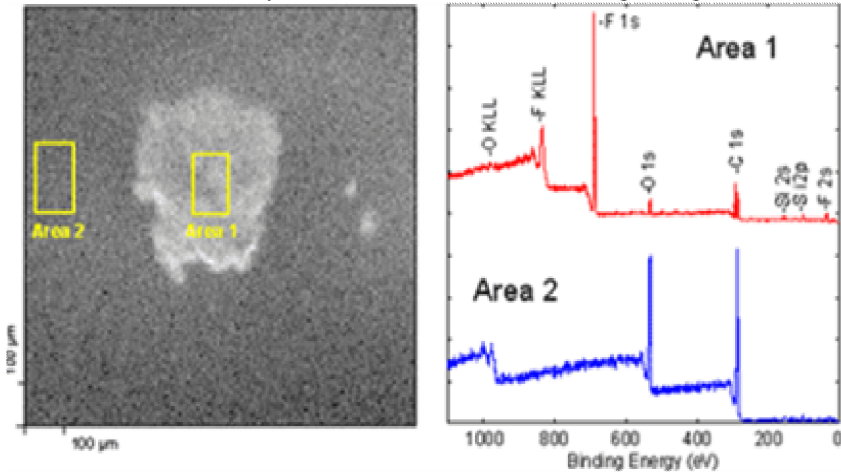
Vd: Phân tích phổ Pd:

Các nguyên tử năng lượng BE: 0 - 8 eV (4d, 5s); 54 eV (4p); 88 eV (4s); 335 eV (3d); 534/561 eV (3p); 673 eV (3s)

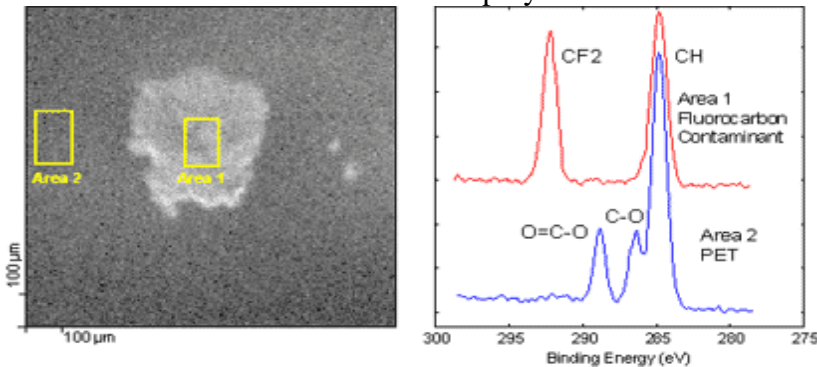


6. Ứng dụng:

- XPS dùng để xác định thành phần trên bề mặt mẫu hoặc bên trong khi mẫu.
- Nghiên cứu liên kết cấu trúc phân tử
- Trạng thái hoá học của nguyên tố trong mẫu
- Nhận diện nguyên tố nào và hàm lượng của nguyên tố đó trong bề mặt mẫu có kích thước ~10nm
 - ❖ Vd 1: dùng phương pháp XPS thu được phổ vùng 1 và 2, sau đó so sánh ta thấy có sự có mặt của Flo trong vùng có chất phân tử



- ❖ Vd 2: phân giải cao hơn của phổ Carbon 1s từ cùng một khu vực cho thấy có sự có mặt của CF trên bề mặt polymer



- Những phân tích trên ta có thể:

- Các loại các bước xử lý vật lý: phương pháp làm sạch, khắc plasma, oxy hoá nhiệt, hình thành màng mỏng silic...
- Các loại vật liệu hoặc bột trên màng mỏng (đầy, thành phần hoá học)

7. Đánh giá:

- Ưu điểm của XPS:
 - Phân tích các vật liệu: các hợp chất vô cơ, hợp kim, chất bán dẫn, polime, chất xúc tác, thu tinh, ceramic... bao gồm những vật liệu dẫn điện và những vật liệu không dẫn điện.
 - Có khả năng phân tích trạng thái hoá học cao hơn, phân tích nguyên tố chính xác hơn.
- Nhược điểm:

Thư cảm ơn xin gửi lên địa chỉ email: www.myyagy.com/mientay

- XPS ghi nhận tất cả các nguyên tố từ Z=11-92. XPS không thể hiện các nguyên tố H và He
- Gây phá hủy mẫu
- Tích hợp cho chế độ quét liên tục
- Thời gian phân tích nhỏ nhất chỉ là 10 µm
- Thời gian phân tích lâu
 - So sánh với các kỹ thuật khác: XPS có nhiều ưu điểm hơn so với các phương pháp khác, tuy nhiên AES thì có ưu điểm hơn XPS. Dưới đây là một số ưu điểm khác biệt giữa XPS và AES:

XPS	AES
Có thể phân tích các kim loại và polimer	Chỉ phân tích các nguyên tố kim loại nặng
Thời gian phân tích nhỏ nhất 10µm	Có thời gian phân tích ngắn (tính hàng phút)
Gây phá hủy mẫu, tích hợp cho mẫu	Không gây nhiễu mẫu
Thời gian phân tích lâu	Tốc độ nhanh hơn
Khả năng phân tích trạng thái hóa học liên kết	
Phân tích nguyên tố chính xác hơn	

8. Kết luận:

Vì những ưu điểm trên thì XPS là một trong những phương pháp thông dụng nhất.