

Regolamento servizio di Spettroscopia di fotoemissione XPS

Il servizio di spettroscopia XPS è a disposizione del personale del Dipartimento di Chimica, della Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali e dell'Ateneo Sapienza tutto. Il servizio effettua anche attività conto terzi per utenti esterni, con modalità stabilite dalla Sapienza.

Le quote acquisite (v. tariffario allegato oltre) serviranno alla gestione ordinaria dello strumento e alla sua manutenzione.

Si mette in evidenza che, essendo la strumentazione utilizzata in maniera preponderante per scopi di ricerca nell'ambito della scienza dei materiali, è possibile avviare collaborazioni scientifiche che ne coinvolgano l'utilizzo.

Il responsabile scientifico e tecnico è il prof. Andrea Giacomo Marrani (andrea.marrani@uniroma1.it)

Strumentazione

Lo spettrometro MXPS (Omicron Nanotechnology, GmbH) è dotato di sorgente a raggi X ad anodo doppio (K α Mg/Al) non-monocromatica, e di una sorgente Al K α con monocromatore. L'analizzatore è emisferico ad energia costante ed è dotato di sistema per il conteggio elettronico a 7 channeltron.

Preparazione dei campioni

Le misure possono essere effettuate solo su campioni solidi che siano conduttori di elettricità. In alcuni casi si possono analizzare con successo anche campioni non perfettamente conduttori. Le dimensioni della superficie esposta devono essere di ca. 1 cm x 1 cm; lo spessore ed il peso complessivo del campione non debbono essere elevati. Le misure vengono condotte in regime di ultra-alto vuoto, pressione $\leq 10^{-9}$ mbar. Il campione viene sottoposto ad una radiazione di ca. 1.5 keV per una-due ore. La potenza dissipata sull'area esposta tipicamente è di 224 W (16 mA · 14 kV).

Una conoscenza elementare di base della spettroscopia di fotoemissione può aiutare a comprendere i vantaggi ed i limiti che tale analisi può offrire nell'indagine sui propri campioni. Si offre una consulenza accurata sulla fattibilità delle misure, preliminarmente al loro ottenimento, la registrazione e l'analisi delle misure stesse.

Breve descrizione della tecnica

Le spettroscopie fotoelettroniche sono un insieme di tecniche operanti in ultra-alto vuoto e rivolte all'ottenimento delle informazioni riguardanti la struttura elettronica (ma anche magnetica e, in casi particolari, geometrica) di campioni in diversi stati di aggregazione. Il fenomeno "fotoemissione" consiste nell'emissione di elettroni liberi in vuoto (i "fotoelettroni") come risultato dell'eccitazione del campione con fotoni (ma anche elettroni) di energia opportuna, almeno superiore alla funzione lavoro del solido esaminato (tipicamente 4-5 eV). Il processo di interazione radiazione-materia genera fotoelettroni aventi energie cinetiche KE che possono essere convertite nelle corrispondenti energie di legame, BE, nota l'energia del fotone eccitante, $h\nu$, attraverso la relazione di Einstein per l'effetto fotoelettrico: $h\nu - KE = BE$. Questo è verificato solo entro un ristrettissimo volume superficiale, quello entro il quale i fotoelettroni prodotti non hanno subito perdite energetiche per scattering, principalmente elettrone-elettrone. Infatti, lo spessore investigato in XPS corrisponde ai primi strati atomici, 2-5 nm (a seconda della natura chimica del campione). E' richiesto l'uso di una sorgente di energia nota e stabile per ricavare sperimentalmente i valori di energia di legame dei fotoelettroni ed assegnarli alle transizioni elettroniche caratteristiche.

Vantaggi e applicabilità

Lo spostamento in energia di legame, misurato rispetto ad un riferimento opportuno (in genere l'elemento atomico, preso nello stato zerovalente) è detto "chemical shift" in XPS. Questo parametro è fondamentale per poter assegnare gli stati di ossidazione elementari alle varie componenti atomiche di un campione. Ad esempio, si possono distinguere agevolmente solfati da solfiti o solfuri o zolfo elementare, così come tioli e tiolati. Oltre a fornire informazioni sullo stato di ossidazione di ogni elemento (solo H ed He non hanno orbitali interni e non hanno picchi di "core"), l'XPS è anche una tecnica analitica, sempre di superficie. I risultati di un'analisi quantitativa XPS sono espressi come rapporti stechiometrici, non come quantità assolute. L'analisi (semi)quantitativa XPS è utilmente integrata da informazioni indipendenti sulla composizione massiva del campione. In questo modo, infatti, si possono evidenziare differenze nella

distribuzione tra superficie e bulk negli elementi caratteristici. In termini semplici, l'XPS fornisce un'immagine accurata della superficie esposta del campione, sia in termini elementari, sia in termini di stato di ossidazione, sia anche in termini quantitativi relativi.

Questa tecnica è largamente utilizzata sia nell'ambito della ricerca scientifica pura, sia in ambito applicativo/industriale (studi su materiali metallici e semiconduttori, su polimeri, catalizzatori, particelle di varie dimensioni, etc).

Richiesta misure XPS

Per richiedere la raccolta di spettri XPS bisogna contattare il responsabile per fissare un appuntamento, inviando una e-mail a: andrea.marrani@uniroma1.it

specificando:

- nome e qualifica del richiedente,
- gruppo di ricerca,
- indirizzo e-mail,
- numero di telefono,
- tipo di analisi richiesta,
- tipologia e numero di campioni da analizzare,
- esplicita dichiarazione che i campioni sono costituiti da materiale non tossico, non pericoloso - diversamente, elencare le proprietà dei campioni che li rendono materiale a rischio

Il richiedente verrà poi ricontattato per discutere sulla fattibilità e le modalità per effettuare le misure, concordando anche le tempistiche.

Tariffe per la raccolta e l'elaborazione degli spettri XPS

Premesso che le misure XPS richiedono un grosso dispendio di risorse in termini di:

- energia: costi funzionamento macchinario
- tempo:
 - Il campione grezzo può necessitare di un pretrattamento che lo porti nella forma più adatta alla misura XPS in ultra alto vuoto;
 - tipicamente il campione da misurare viene inserito nello strumento il giorno prima della misura per garantire il raggiungimento delle condizioni di vuoto ottimale;
 - le misure stesse su un unico campione, in base alle sue caratteristiche, possono durare ore, e possono richiedere delle repliche variando parametri geometrici come l'angolo di raccolta dei fotoelettroni, oppure sorgente d'eccitazione;
 - Lo strumento non è dotato di controlli automatici o da remoto, quindi durante la misura è necessaria (salvo in casi eccezionali) la presenza dell'operatore per l'ottimizzazione di parametri in-time e controllo su possibili malfunzionamenti.
- post-trattamento dati: i dati grezzi degli spettri raccolti raramente forniscono informazioni rilevanti così come sono, e necessitano di una complessa e ragionata procedura di elaborazione;

si riporta di seguito un tariffario orario (IVA esclusa) per le misure degli spettri XPS (inclusivo dell'eventuale pretrattamento del campione e tempistiche di introduzione e movimentazione del campione nel sistema ad ultra alto vuoto) per le varie tipologie di utenti, e includendo o meno l'elaborazione degli spettri.

- **Personale interno al Dipartimento di Chimica, Università Sapienza di Roma**
Registrazione spettri: 55 euro/ora
Registrazione + elaborazione dati: 80 euro/ora
- **Personale esterno al Dipartimento di Chimica, ma interno ad Università Sapienza di Roma**

Registrazione spettri: 90 euro/ora
Registrazione + elaborazione dati: 130 euro/ora

- ***Personale di altre Università ed Enti di Ricerca***

Registrazione spettri: 150 euro/ora
Registrazione + elaborazione dati: 200 euro/ora

- ***Personale di aziende ed enti privati****

Registrazione spettri: 180 euro/ora
Registrazione + elaborazione dati: 280 euro/ora

* Si evidenzia che le misure e le eventuali elaborazioni su campioni di industrie (che abbiano le caratteristiche dovute per la misurabilità) saranno condotte in pieno rispetto della riservatezza richiesta.