

1. Fotoelektron spektroszkópia (XPS)

1.1 A fotoelektron spektroszkópia elve

Fotoelektron spektroszkópiának általában monokromatikus fotonokkal kiváltott fotoelektron energia szerinti eloszlásának mérését nevezzük. Az alkalmazott gerjesztő sugárzás jellegétől függően beszélünk ultrahibolya-gerjesztéssel dolgozó UPS (*Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*) illetve röntgensugárzás-gerjesztést használó XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) módszerekről. Az XPS és ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) elnevezéseket gyakran szinonimaként használják.

E módszer alapja az ún. *fotoinizáció*. A vizsgált mintát 150-1500 eV energiájú fotonokkal (röntgensugárral) gerjesztjük és a sugárzás által keltett elektronokat detektáljuk energiájuk szerint szétválasztva. A primer energia elegendően nagy ahhoz, hogy a fotonok a minta atomjainak belső héjain elhelyezkedő elektronokat is el tudják távolítani, ionizálni a minta atomjait. A fotonok behatolási mélysége az anyagba 1-10 μm közé esik, azonban az elektronok a rendkívül nagy szóródási hatáskeresztmetszetük miatt többszörös szóródást szenvednek, és csak a legfelső atomorból képesek kilépni. A nagy energiájú fotonok a 0-25 eV energia közé eső vegyértékcsávából és a 25-1500 eV kötési energiájú atomi nyólkiról (törzs nyólkiról) is képesek elektronokat kiszakítani. Így az XPS alkalmas a szilárd test felületek elektronstruktúrájának feltérképezésére.

A fotoelektronos folyamat energiaegyenlege:

$$h\nu = E_{\text{F}} + E_{\text{K}} + \Psi_{\text{sp}}$$

ahol $h\nu$ a röntgen foton energiája, E_{F} az elektronoknak a Fermi szinthez viszonyított ionizációs energiája, Ψ_{sp} a spektrométer kilépési munkája és E_{K} a fotoelektronok mozgási energiája. Ψ_{sp} -t azért kell figyelembe venni, mert a minta és spektrométer detektora egymással fémes kontaktusban van és a Fermi nyólk kiegyenlítődése kontakt potenciál kialakulását okozza.

A fenti egyenlethől a sugárforrás energiáját ismerjük, a kilépési munka nemestém etalonok ismert energiájú fotoelektron csúcsának energiájához kalibrálható, E_{K} -t pedig mérjük. Így a E_{F} , amit az elektron kötési energiájának szokás nevezni, meghatározható. Ebből pedig következtetni lehet a vizsgált minta összetételére. Szigetelő minél a mérés során felöltődhetnek, amit a fenti összefüggésben egy Ψ_{f} feltöltődési potenciális energiával vesszünk figyelembe.

Az XPS módszer felület érzékeny, nem destruktív, kvantitatív és kémiai kötésállapot meghatározására is alkalmas. Szigetelőik vizsgálatára is alkalmas.

1.2 XPS berendezések felépítése

Az XPS mérések ultravákuum körülményeket igényelnek. Erről a felületanalitikai mérési módszerek általános bevezetőjében beszélünk. A XPS berendezések két fő egysege a röntgenforrás és az energia analízátor a detektorral UHV kamrában helyezkedik el.

Röntgen forrás

A röntgen sugárzás előállításához 10-15 keV energiájú elektronokat használnak, amit egy izzó volfrám száliból (katódból) kilépő termikus elektronok elektroncsatlak gyorsításával nyernek. Ezen elektronok egy megfelelően megválasztott fémnel bevont anódot bombáznak, amelyből a folytonos eloszlási fékzési sugárzás mellett karakterisztikus röntgen fotonok is kiválhatnak. Leggyakrabban réz hordozóra párolgatót magnetizum vagy alumínium fémrel alkalmazzanak anódként, ugyanis ezek $\text{MgK}\alpha$ illetve $\text{AlK}\alpha$ vonalai nagy intenzitásúak és kis féltértszélességűek, így megfelelő érzékenység és jó felbontóképesség biztosítható. A $\text{MgK}\alpha$ sugárzás energiája 1253,6 eV és féltértszélessége 0,7 eV, az $\text{AlK}\alpha$ vonal energiája 1486,6 eV és a féltértszélessége 0,85 eV. A $\text{MgK}\alpha$ sugárzás energiája elegendően nagy ahhoz, hogy a legtöbb elemet ki tudjuk mutatni vele, bizonyos elemek illetve anyagok esetében szükséges az Al anód alkalmazása. Például a Mg vagy Ge megfelelő érzékenységgel csak $\text{AlK}\alpha$ sugárzás segítségével mutatható ki.

A felbontóképesség javítható monokromátor alkalmazásával. Igen jó energia felbontás érhető el szinkrotron sugárzással.

Elektron energia analízátor

Az elektronok energia szerinti analízisét elektrostatikus elterítési analízátorokkal lehet elvégezni. Az analízátorban az elektronos tér az elektronokat mozgási energiájuk függvényében más és más pályára kényszeríti, és ez teszi lehetővé szeparációjukat. Az energiáfelbontást (tehát azt, hogy milyen energiakülönbségű elektronok tudnak egymástól elkülöníteni) az analízátor típusa és műszaki paraméterei (pl. mérete) határozzák meg.

Gyakran használatos a CMA (hengeres tükrös) analízátorokat, melyekben az elektronok szétválasztása két koaxiális hengert közlő logaritmikus elektronos térben zajlik. CMA-val jó intenzitású, de gyengébb felbontású spektrumok vehetők fel. A CMA-nál a minta elhelyezésére szigorú geometriai megszorítások vonatkoznak.

A koncentrikus félgömb (vagy hemiszférikus) analízátorok (CHA) jobb felbontást ad az elérhető intenzitás viszonylatában.

Az energia analízátoron másodpercenként $<10^6$ elektron jut át. Ilyen kis áramok ($<10^{-13}$ A) detektálásához elektronszorzókat (manapság úgynevezett channeltronokat) alkalmaznak. Ezekkel $\sim 10^7$ -szeres erősítést lehet elérni.

Az XPS méréseljárás használt műszaki adatai

A laborméréseket a BME Atomfizika Tanszékén található berendezésen véggezzük. A Budapesti Műszaki Egyetem Atomfizika Tanszékének Felületfizikai Laboratóriumában egy VG Microtech gyártmányú XPS-SAM komplex felületanalitikai nagyműszer működik, melyben XPS és Auger elektron spektroszkópiát vizsgálatok is végezhetőek.

Az elektron energia analízátor egy CLAM 2 típusú, VG gyártmányú, csontkötött hemiszférikus, 180°-os szektoranalízátor. Adatgyűjtési területé 4x4 mm. Ez a terület szűkíthető 1x1 mm-ig, de ez természetesen az érzékenység csökkenéséhez vezet. A hozzá kapcsolódó detektor 10^6 - 10^8 -szoros erősítésű channeltron. A spektrumvonalt végző felbontása 1,447 eV.

A gerjesztéshez VG XR70X típusú kétanódos (Mg, Al) röntgenforrás áll rendelkezésre. A röntgenforrás teljesítménye 300W (az elektronokat gyorsító feszültség: 15kV, elektron emisszió: 20mA).

A minták felületének in-situ tisztításához az Atomfizika Tanszéken fejlesztett, differenciálisan szívott, elektroniktöltéses argon ionágyút használunk. A tipikus porlasztó ionáram 1-1,5µA, a porlasztott terület nagysága ionoptika segítségével 1x1-től 5x5mm-ig változtatható.

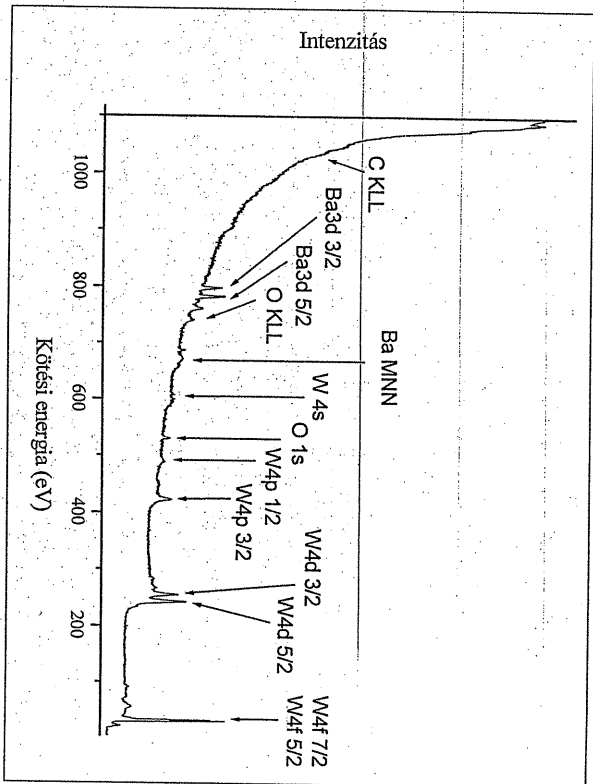
Az analitikai kamrában a vákuumot egy VEB HD EHZ 250.8 iongetter- és egy Edwards gyártmányú EXT 250 turbómolekuláris szivattyú biztosítja. Az iongetter szivattyú sziváshésszege levégőre 560l/s, argonra 152l/s. A turbómolekuláris szivattyú sziváshésszege nitrogénre 240l/sec, nemesgázokra 250l/sec. A mérési pozíció megfelelő megválasztását a mintatartó manipulátor teszi lehetővé, amely a 3 térbeli irányban (x,y és z mentén) elmozdítható, és a tartószerkezet vákuumterbe benyúló tengelye körül elforgatható. A beállítás az x,y,z tengelyeken 0,01mm-, a forgatásnál 1° pontossággal kivitelezhető. A minták in-situ 1000°C-ig fűthetőek. A mintákat egy EXT 250 típusú turbómolekuláris szivattyúval szívott zsírpumpán keresztül juttatjuk az analitikai kamrába.

A mérés-adatgyűjtés a VGX900 nevű szoftver segítségével automatizált. A detektorok által észlelt jelet megfelelő erősítés után a számítógép regisztrálja. A számítógép lépteti megadott diszkrejt értékekkel a spektrométer energia-analizátorát, és lépésenként tárolja a jelintenzitást. A program rendelkezik adatfeldolgozási funkciókkal is, de a részletes feldolgozás általában CasaXPS program segítségével történik.

Ugyancsen kamrában helyezkedik el egy elektron agyú és egy szcintillátor, melyeket a AES méréseknel ismertetünk.

1.3 Az XPS spektromuk szerkezete és kiértékelése

Az XPS mérések során először az összes, a mintában jelenlévő elem feldertésére szolgáló, 1-1100 eV-ig terjedő (a Mg anód által biztosított teljes energiatartomány kihasználásával) áttekinő spektromot (ld.: 1. ábra) rögzítjük. Az elektron intenzitást az XPS vizsgálatoknál kötési energia függvényében szokás ábrázolni. (A számítógépes program a kinetikus energia értékeit az alkalmazott fotonenergiának megfelelően átszámolja.) Az ilyen széles tartományú átfogó spektromok felvételénél az a cél, hogy minél nagyobb legyen az érzékenység, nagy energia felbontásra nem törekszünk. Ezért a spektrométer felbontását kisebbre a lépésközt az energia skálán nagyobbra vehetjük ugyanakkor növeljük a tartózkodási időt az egyes energiaterületeken. A spektromon látható csúcsokat (intenzitás maximumokat) a VGX900 adatgyűjtő szoftver vagy a CasaXPS kiértékelő program adatbázisának segítségével azonosíthatjuk. Az 1. ábrán bemutatott spektromon megfigyelhetjük a W, Ba és O különböző héjáról származó fotoelektron csúcsokat. Ezek mellett detektáljuk az O(KLL) és Ba(MNN) röntgensugárzás által gerjesztett Auger átmenetiből (ld.: AES mérések ismertetőjét) származó csúcsokat is. Ilyen áttekinő spektromok felvételével 0,1% koncentráció határig fel tudjuk deríteni a mintában jelenlévő szennyezőket.



1. ábra: Ba tartalmú anyaggal bevont volfrám lemezen mért áttekinő spektrom.

Mennyiségi elemzés

A mért fotoelektron csúcsok alatti területekből a minta mennyiségi összetételét is meg lehet határozni. Az adott csúcshoz tartozó fotoelektronok száma, amennyiben a minta analízált térfogata homogén:

$$I = n f \sigma \lambda A T$$

ahol n az adott elem atomjainak térfogategységre eső száma, f a röntgensugárzás fluxusa, σ az adott atomi pálya fotoionizációs hatáskeresztmetszete, λ a fotoelektronok szabad úthossza a mintában, A a minta vizsgált területe és T a berendezés transzmissziós tényezője. A fenti egyenlethez kifejezhető az adott elem atomsűrűsége:

$$n = \frac{I}{f \cdot \sigma \cdot \lambda \cdot A \cdot T}$$

A nevezőben szereplő mennyiségek szorzatát S-sel jelöljük és atomi érzékenységi faktornak nevezzük. Ennek segítségével felírva két elem koncentráció aránya:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{I_1 \cdot S_2}{I_2 \cdot S_1}$$

Az S_1/S_2 hányados jó közelítéssel mátrix függetlennek vehető. Bizonyos esetekben anyagról anyagra változik a σ vagy a λ értéke, azonban két elemre vett arányuk már gyakorlatilag állandó. Így a relatív érzékenységi faktorkor (RFS) egy adott berendezésre

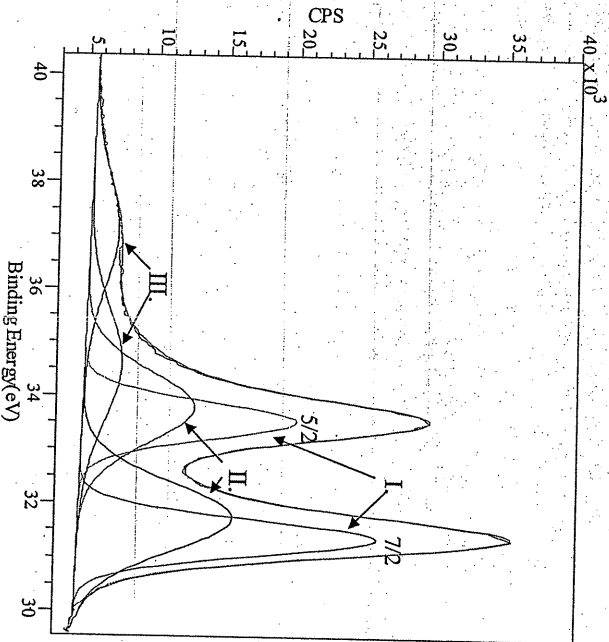
kimérhetők minden elemre (általában C-re vagy F-re vonatkoztatva), és a vizsgált mintában található x-dik elem koncentrációja a csúcsok alatti területekből (I_x) meghatározható:

$$c_x = \frac{n_x}{\sum n_i} = \frac{I_x/S_x}{\sum I_i/S_i}$$

A CasaXPS kiértékelő program adatbázisában az S relatív érzékenységi faktorkok megtalálhatóak.

Kötésállapot meghatározása

A kémiai kötések megváltozása nemcsak a külső elektronhéjat érintik, hanem a főszámítók kötési energiájának akár néhány eV-os változását is okozzák, ami az XPS spektrumokon a fotoelektron csúcsok eltolódásában is megmutatkozik. Így ezek pontos helyzetéből következtetni lehet a vizsgált mintában lévő atomok kötésállapotára. A kötésállapot meghatározásához jó energia felbontást kell elérnünk, ezért a spektrométer felbontását meggya választjuk és az adott fotoelektron csúcs szűk környezetében kis lépésközzel vesszünk fel spektrumokat.



2. ábra: A W4f fotoelektron csúcs felbontása a különböző oxidációsági foknak megfelelően

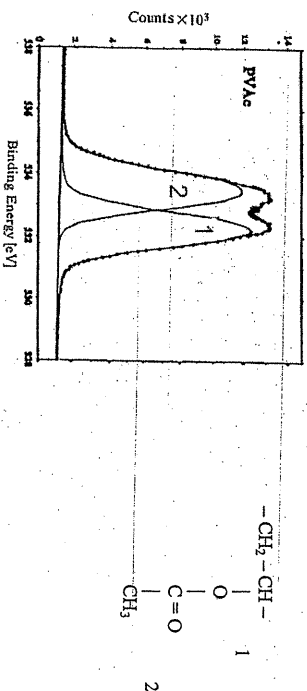
A 2. ábrán a W4f csúcs környezetében felvett XPS spektrum látható (zöld görbe). A mért görbe hat különböző energiánál elhelyezett Gauss görbe összegeből szintetizálható.

31,4eV-nál és 33,5eV-nál lévő (kék és lila) csúcsok a fémes állapotban lévő kötésállapottal azonosíthatók. (A spin-pálya csatlakozás közzönhetően a nem gömbszimmetrikus (tehát az s kivételével a többi p, d, f) atompályák a teljes j impulzusmomentum értékei szerint energiában felhasadnak ($|j| = \pm 1/2$) és dubletté válnak meg.) A 34,6eV-nál és 37,1eV-nál jelentkező dublett (piros és kék görbe) W₀-ból származik, míg a 31,7eV-nál és 33,7eV-nál illeszteti csúcs (fekete és barna görbék) egy alacsonyabb oxidációsági állapotnak felel meg. A csúcsok felbontásához a CasaXPS programot használjuk, a kötésállapottok azonosításához adatbázisok állnak rendelkezésre (ld.: ajánlott irodalom).

1.4 Alkalmazások

A fotoelektron spektroszkópia alkalmazási területei az analitikai kémiától a szilárdtest fizikáig terjednek. Minden olyan területen, ahol a felületnek fontos szerepe van hatékony módszer az XPS. Adszorpciós-deszorpciós jelenségek bizonyos esetekben in-situ is vizsgálhatók, mivel a minta fűtésén kívül gázbevezetésre is van lehetőség a vákuumkamrába finom gázbevezető szelepen keresztül. Ilyen jelenségekkel kapcsolatos ipariag fontos terület a gázérzékelő szenzorok fejlesztése. Mikroelektronikában, felvezető technológiában igen vékony rétegek leválasztására, módosítására van szükség. Ezen folyamatok ellenőrzése, új lehetőségek kutatása során szintén sokszor használt módszer az XPS. Ezzel kapcsolatban példaként említhetjük akár a szilárd elektrolit kondenzátor gyártást vagy a napellenőgyártást. Katódugárcsővekben, gázkiszlító lámpákban a katódokból az elektron kilépési nagymértékben befolyásolja annak felületi bevonata. Ezen bevonatok, emissziós anyagok fejlesztése során XPS-sel vizsgálhatók a hőkezeltések hatására lejátszóódó vegyületképződések, transzportfolyamatok.

Mivel szigetelő anyagok is különösebb gond nélkül mérhetőek e módszerrel, elterjedten alkalmazzzák katalízis folyamatok vagy műanyagok kutatásánál. A 3. ábrán bemutatunk egy spektrumot, ami polivinilacetáttól származó O1s fotoelektron csúcs környezetében készült. Ebben az anyagban az oxigén kétféle kötésállapotban is szerepel és az a spektrumon jól elkülönül.



3. ábra: Polivinilacetáttól készült XPS spektrum az O1s fotoelektron csúcs környezetében, az oxigén kétféle kötésállapottinak megfelelő csúcs illesztéssel

1.5 Mérési feladatok

Acél minta összetételének meghatározása

Cél: A minta felületének és ionporlasztással végzett tisztítás utáni összetételének meghatározása.

Vegyünk fel polírozott acél minta felületéről MgK α röntgensugár gerjesztéssel 1100-0eV kötési energiatartományban XPS spektrumot, majd ezt ismétéljük meg 1 μ A áramerősséggel végzett 15 perc ionporlasztás után, és vegyünk fel AlK α gerjesztéssel 1200-0eV kötési energi tartományban spektrumot. A CasaXPS kiértékelő program segítségével azonosítsuk a fotoelektron csúcsokat. Hasonlítsuk össze a kétféle gerjesztéssel mért spektrumot. Határozzuk meg az acél minta összetételét.

Volfrám lemez XPS vizsgálata

Cél: Volfrám lemez felületén a kötésiállapotok és szennyezők meghatározása.

Vegyünk fel a volfrám lemez felületéről MgK α röntgensugár gerjesztéssel 1100-0eV kötési energiatartományban XPS spektrumot. Azonosítsuk a csúcsokat és ennek alapján döntjük el, hogy mely csúcsok környezetében célszerű részletes spektrumokat felvenni jó energiabontás mellett. Vegyük fel ezeket a spektrumokat is és a CasaXPS program segítségével illesszünk csúcsokat a mért görbékre. Ezek alapján határozzuk meg az összetevők kötésiállapotát.

Teflon szalag XPS vizsgálata

Cél: Szigetelő minták felületének meghatározása és korrigálása

Teflon minta felületéről MgK α és AlK α röntgensugár gerjesztéssel 1100-0eV illetve 1200-0eV kötési energiatartományban XPS spektrumot veszünk fel. Azonosítjuk a csúcsokat és meghatározzuk a felületkódás okozta csúszást a kötési energiában. Ennek megfelelően módosítjuk az energiaskálát.

1.6 Ajánlott irodalom

1. D. Briggs, M.P. Seah: Practical Surface Analysis, Vol 1. Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, John Wiley & Sons, New York, 1992.
2. O. Brühner, J. Heydenreich, K.H. Krebs, H.G. Schneider: Szilárd testek vizsgálata elektronokkal, ionokkal és röntgensugárral. Műszaki Könyvtudó, Budapest, 1984.
3. D. Briggs Surface analysis of polymers by XPS and static SIMS. Cambridge University Press 1998.