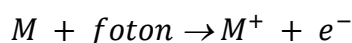


Röntgen fotoelektron-spektroszkópia (XPS), és ultraibolya fotoelektron-spektroszkópia (UPS) összehasonlítása, anyagtudományi alkalmazásai

1. Bevezetés:

Az atomon belül azt a térrészt, amelyen az elektron megtalálási valószínűsége 90%, elektronpályának nevezzük. Az egyes pályák energiáit a kvantummechanika diszkrét függvényei írják le. Az atomba történő ergiabevitellel (semleges atommal, töltött részecskével, fotonnal való kölcsönhatás során) egy elektron kerülhet magasabb energiájú, maghoz még kötött pályára (gerjesztett állapot); vagy végtelen messze távolodhat attól (ionizáció).

Fotoelektron-spektroszkópia során a mintánkat monokromatikus– minden kvantumában ugyanakkora frekvenciájú– fotonokkal bombázzuk, minek hatására abból ún. fotoelektronok lökődnek ki. Attól függően, hogy a gerjesztő sugárzás milyen energiájú, beszélhetünk ultraibolya- ($3,3 \text{ [eV]} < E_{UV}$), és röntgen fotoelektron-spektroszkópiáról ($1000 \text{ [eV]} < E_X$). Előbbi esetén a primer energia a vegyértékhéj elektronok, míg utóbbi esetén mélyebb, ún. törzsnívókon található e^- -ok kiszakítására is elegendő. Módszertől függetlenül fotoionizációról beszélünk:



Az UPS és XPS a kibombázott fotoelektronok kinetikus energiájának mérésén alapul. A spektrum megmutatja az időegység alatt detektorra jutó elektronok számát az e^- -ok kötési energiájának függvényében.

A fotoelektromos folyamat energiaigénye:

$$h\nu = E_i + E_k + \psi_{sp},$$

ahol az E_i - Fermi- szinthez¹ viszonyított ionizációs energián (e^- kötési energia) kívül minden más ismert, hiszen $h\nu$ - a foton (sugárforrás) energiája; ψ_{sp} - spektrométer kilépési munkája, ami kalibrációval meghatározható; E_k - fotoelektronok mozgási energiáját pedig mérjük.

A spektrumok analizálásában segít a Koopmans-tétel, mely kimondja, hogy a molekula j -edik ionizációs energiája (E_{ij}) megegyezik az j -edik molekulapálya energiájának (ε_j) -1-szeresével.

$$E_{ij} = -\varepsilon_j$$

¹ Fermi szint: Az MO elmélet olyan energiaszintje, melynek betöltési valószínűsége 50%.

Az e^- eltávolítását követően a megmaradt e^- -ok energiaminimumra törekszenek, ezért újraprendeződnek (reorganizálódnak). AZ XPS-re jellemző jelenség, hogy mikor egy törzselektron elvesztése után gerjesztett ion keletkezik, akkor a megmaradó e^- -ok nem maradnak változatlanok. A belső (félig) megüresedett héjra távolabbi (törzs- vagy vegyérték) elektron ugorhat be. Az így felszabaduló energiát az egyszeresen pozitív töltésű ion foton, vagy újabb elektron kilépésével adja le. A stabilizáció lehetőségei tehát:

Röntgen-fluoreszcencia:



Auger-effektus:



Az Auger-elektronok csúcsai nagyobb kötési energiájú tartományokban, továbbá a besugárzó foton hullámhosszától függetlenül ugyanott jelennek meg, így a spektrumot Mg és Al gerjesztéssel is felvéve a 233 [eV]-tal eltolódott fotoelektronoktól egyértelműen elkülöníthetők.

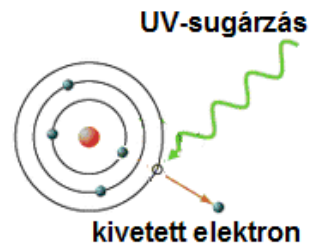
Az UPS spektrumban finomszerkezet jelenik meg, mivel az ionizáló sugárzás hatásaként nem csupán elektron emittálódik, de a minta rezgési és forgási energiaállapotai is megváltoznak.

Az UPS és XPS módszerek között jelentkező további különbségek:

	UPS	XPS
Bombázó foton	Energiája	
	3,3 [eV] < E	1000 [eV] < E
	Forrás	
	He I: 21,2 [eV]; vagy He II: 40,8 [eV]	MgK _α : 1253,6 [eV]; vagy AlK _α : 1486,6 [eV]
Mintából kilökött e⁻-ok	vegyérték e ⁻ -ok (molekulára jellemző)	vegyérték e ⁻ -ok és törzsnívók e ⁻ -jai (atomokra jellemző)
Minta halmazállapota	főként gáz	főként szilárd (felület vizsgálat)
Behatolási mélység	~ 2–5 [nm]	~ 10 [nm]
Felbontás	~ 0,01 [eV]	~ 0,3–0,7 [eV]

1.táblázat: UPS és XPS összehasonlítása

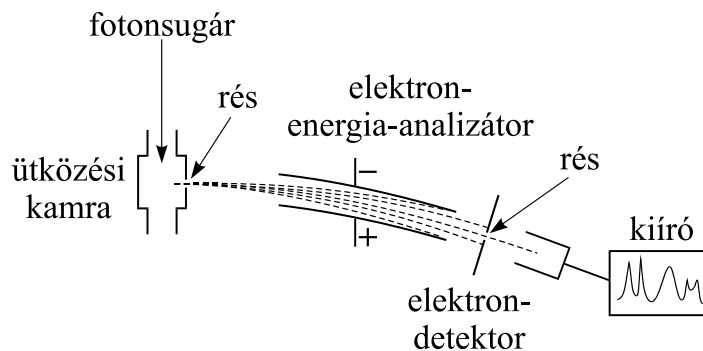
2. UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy):



1.ábra: foton hatására kilépő vegyértékelektron (UPS)

Távoli UV sugárzással csupán vegyértékhéj elektronokat lehetséges kibombázní, a foton energiája ugyanis egyéb elektronok kiváltására nem elegendő.

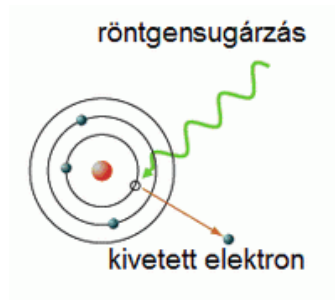
Az UV-spektrométernek három fő egysége van, a sugárforrás, az energia analizátor és a detektor. Sugárforrásként héliumot tartalmazó kisülési csövet használnak. A He vonalai közül pedig vagy a He(I): 21,22 [eV] energiáját, vagy a He(II) 40,81 [eV] energiáját alkalmazzák.



2.ábra: UP-spektrométer vázlat

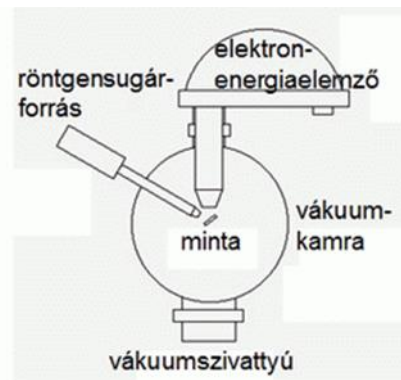
Az ütközési kamrában fotonokkal bombázott mintából minden irányba fotoelektronok lépnek ki. Ezek egy része a résen át az elektronenergia-analizátorba jut. Itt a létrehozott potenciálkülönbség hatására az elektronok gyorsulnak, és sebességüktől függően különböző sugarú pályákat futnak be. Mivel a sebesség és a mozgási energia között az $E = \frac{1}{2}mv^2$ összefüggés teremt kapcsolatot, a sebesség szerinti elkülönülés egyben kinetikus energia szerinti elkülönülést is jelent. A kilépő résen áthaladó elektronok számítógéppel összekapcsolt jelfeldolgozó elektronikába (detektorba) kerülnek.

3. XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy):



3.ábra: törzsnívóról foton hatására kilépő elektron

A mérés ultravákuum (UHV) körülmények közt zajlik (10^{-7} – 10^{-10} [Pa]). A röntgen forrás egy izzó W szálból (katód) és egy magnéziummal, vagy alumíniummal bevont Cu hordozóból (anód) áll. A katódról hevítés hatására kilépő termikus elektronokat elektrosztatikusan gyorsítják. Ezekkel bombázva a megfelelő fémmel bevont anódot, az $K\alpha$ bomlást szenved, mely során folytonos eloszlású fékezési sugárzás mellett röntgenfotonok is keletkeznek. A $MgK\alpha$ illetve $AlK\alpha$ vonlak megfelelő intenzitásúak és kis félérték szélességűek, így a spektrumfelvétel során jó felbontóképesség és érzékenység biztosítható. Továbbá sugárzások energiája elegendően nagy a legtöbb elem kimutatására. Ezekkel a fotonokkal bombázott, mintából kiváltott e^- -ok energia szerinti szétválasztása, és detektálása az UPS esetében tárgyaltaknak megfelelően zajlik.



4.ábra: XP-spektrométer vázolata

4. UPS és XPS anyagtudományi felhasználása:

UPS-t és XPS-t az anyagtudományban főként felületek és vékonyrétegek vizsgálatára használják. Ezen belül alkalmasak felületi (laterális) eloszlás analízisre (chemical map), mélységi profil felderítésére (szögfüggés), minőségi (csúcsok helye) és mennyiségi (csúcsok intenzitása) meghatározásra, valamint szerkezetvizsgálatra (kémiai eltolódások).

4.1. Minőségi és mennyiségi meghatározás (XPS):

Minőségi meghatározáshoz először egy áttekintő spektrumot vesznek fel, melynél a lényeg, hogy a mintában jelenlevő összes elemet felderítsék. Éppen ezért széles

energiatartományt (1-1100 eV-ig), és kis felbontást (nagy lépésközt) állítanak be a készüléken, viszont növelik a tartózkodási időt az egyes energiaértékeken, ezek által növelve a mérés érzékenységét.

XPS esetén az elektronok intenzitását (I) mérjük a kötési energia függvényében. A mennyiségi meghatározás a csúcsok alatti területekből kiintegráló software alkalmazásával történik. A relatív érzékenységet állandónak tekintve az összetétel az alábbi képlet segítségével határozható meg:

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

ahol n - adott elem atomsűrűsége, σ - fotoionizációs hatáskeresztmetszet, f - röntgen sugárzás fluxusa, A - vizsgált minta területe, T a berendezés transzmissziós tényezője, λ - fotoelektronok szabad úthossza a mintában.

4.2. Kötésállapotok vizsgálata:

Az elektronok kilökésével a mintában változnak a kémiai kötések. Ezt a spektrumban akár több eV-os kémiai eltolódás jelzi, ezért, ha elég nagy felbontást és megfelelően kicsi lépéstávolságot állítunk be egy adott csúcs környezetében, következtethetünk a kötésállapotokra.

4.3. UPS és XPS gyakorlati felhasználás:

A mintával szemben támasztott követelmény, hogy ne degradálódjon UV/ röntgensugárzás hatására, illetve legyen vákuum álló. Az UPS és XPS porszerű minták elemzésére nem alkalmas.

Az iparban széles körben alkalmazott módszerek, hiszen az analitikai információ nyéréshez rendkívül kis mintamennyiség is elegendő. Segítségükkel az elektronikai iparban mikroelektronikai alkatrészek vizsgálata, vagy a szenzorkészítés technológiai lépéseinek ellenőrzése oldható meg. Vegyiparban egyebek között heterogén katalizátor-, műanyagiparban polimerfejlesztésénél alkalmazzák, továbbá fóliák felületének vizsgálatokor használják. Előnyösen használhatók mikroanalitikában és felületi kémiai/fizikai folyamatok vizsgálatában. Hátrányuk, hogy a drága és bonyolult nagyvákuum technika miatt nem mindig versenyképesek a hagyományos anyagvizsgáló módszerekkel.

XPS módszerrel többek között biológiai mintákat is elemezhetnek, például gyógyszer kioldódás vizsgálatok, implantátumok felületeinek kialakítása és kopásállóságának ellenőrzése, fogászati anyagok korróziós tulajdonságainak felderítése céljából.

Felhasznált irodalom:

- **Öveges József:** Sugárözönben élünk
- **Veszprémi Tamás:** Általános kémia (352-356. o.); (406-408. o.)
- **Galbács Gábor, Ilisz István, Felinger Attila:** Illusztrált segédanyag a modern műszeres analitikai kémia oktatásához (109-115. o.)
http://www.tankonyvtar.hu/en/tartalom/tamop412A/2011_0025_vegy_4/ch08.html
(2018.04.09)
- **Veszprémi Tamás, Fehér Miklós:** A kvantumkémia alapjai és alkalmazása (106-108. o.)
http://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop425/2011_0001_531_kvantumkemia/ch06s06.html (2018.04.08)
- **Egri Sándor doktori értekezése:** Ni és Ge felületi rétegekből keltett K-Auger spektrumok elemzése (1-10. o.)
<http://w3.atomki.hu/PhD/these/Egri%20S%C3%A1ndor/esphd%20B5.pdf>
(2018.04.08)
- fizipedia.bme.hu/images/2/2c/XPS_leiras.pdf (2018.04.01. 11:58)