

RENTGENOWSKA SPEKTROSKOPIA FOTOELEKTRONÓW

1. Wprowadzenie

Istnieje wiele technik badawczych, które służą do uzyskania informacji o właściwościach fizykochemicznych materiału. Spośród nich najbardziej uprzywilejowane miejsce zajmuje spektroskopia fotoelektronów. W metodzie tej mierzy się rozkład energetyczny elektronów emitowanych z próbki pod wpływem naświetlania jej promieniowaniem ultrafioletowym (ang. *UPS - Ultraviolet photoelectron spectroscopy*) lub promieniowaniem rentgenowskim (ang. *XPS - X-ray photoelectron spectroscopy*). Obie metody mają podobną ideę fizyczną i umożliwiają bezpośredni pomiar elektronowych stanów energetycznych. Jedyna różnica polega na energii padających na próbkę fotonów (UPS: 10-150 eV oraz XPS: ~ 150- 3000 eV). Ze względu na możliwość uzyskania informacji o elektronach powłok wewnętrznych XPS stał się jedną z podstawowych metod badania struktury elektronowej ciał stałych.

2. Rys historyczny

Spektroskopia fotoemisyjna jest oparta na emisji elektronów z powierzchni próbki pod działaniem promieniowania ultrafioletowego. Zjawisko to, nazwane efektem fotoelektrycznym, stało się przedmiotem badań wielu naukowców. Efekt fotoelektryczny został zaobserwowany przez Hertza (Rys. 1) w 1887 roku podczas eksperymentu nad wyładowaniami iskrowymi między dwoma powierzchniami metalicznymi. Fizyk zauważył, że pierwotna iskra z jednej powierzchni wytwarza wtórną iskrę na drugiej, oraz udowodnił, że wtórna iskra jest spowodowana przez światło pierwszej. Wiadomo było, że iskry zawierają w swoim widmie znaczną ilość nadfioletu, więc Hertz prawidłowo uznał, że światło ultrafioletowe przechodząc między elektrodami cewki indukcyjnej ułatwia wyładowanie iskrowe. Hertz jednak ograniczył się jedynie do opublikowania uzyskanych wyników bez próby ich wyjaśnienia [1].



Rys. 1. H.R. Hertz.

W 1888 roku Hallwachs wykazał, że wypolerowana płytka cynkowa, naładowana ujemnie traci ładunek wskutek oświetlenia promieniowaniem nadfioletowym. Efekt ten nie występował, gdy cynk był naładowany dodatnio. Tym samym Hallwachs odkrył zjawisko fotoelektryczne zewnętrzne. Wyników Hertza nie udało się wyjaśnić aż do roku 1899, kiedy to Thomson, badając promieniowanie ultrafioletowe w lampie katodowej uznał, że jest ono strumieniem cząstek o ładunku ujemnym.

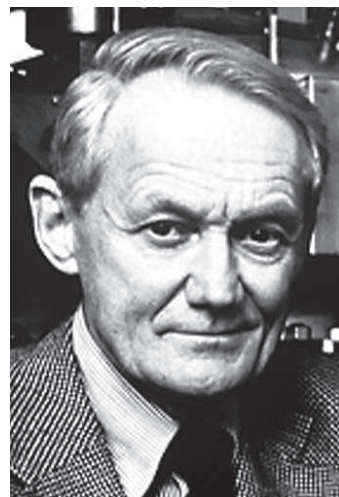
Kluczowego odkrycia dokonał w 1902 roku Lenard, stwierdzając, że: 1) liczba emitowanych z powierzchni fotokatody elektronów jest proporcjonalna do natężenia padającego promieniowania elektromagnetycznego; 2) maksymalna energia kinetyczna elektronów jest wprost proporcjonalna do częstości promieniowania, nie zależy natomiast od jego natężenia; 3) istnieje graniczna częstość ν_{gr} , poniżej której efekt nie zachodzi, tzn. promieniowanie o częstości niższej

niż charakterystyczna dla danego metalu częstość graniczna nie powoduje emisji elektronów [2]. Otrzymane przez Lenarda rezultaty nie dawały się wyjaśnić na podstawie fizyki klasycznej. W klasycznej teorii energia magazynuje się w naświetlanym ciele w sposób ciągły i niezależnie od częstości światła – po dostatecznie długim czasie naświetlania elektrony muszą zacząć z metalu wychodzić.

Wyjaśnienie zjawiska fotoelektrycznego przedstawił w 1905 roku Einstein w „*Annalen der Physik*” opierając się na założeniach mechaniki kwantowej. Einstein założył, że światło jest strumieniem cząstek (nazwanych później fotonami), których energia jest proporcjonalna do częstości fali świetlnej [3].

Późniejsze badania, w których próbkę wzbudzano fotonami o energii z zakresu promieniowania rentgenowskiego reprezentują początki techniki XPS. W 1907 roku Innes oświetlał metale używając lampy rentgenowskiej z platynową antykataodą. Do wytworzenia jednorodnego pola magnetycznego i rozdziału emitowanych fotoelektronów zastosował on układ dwóch cewek Helmholtza. Układ detekcji stanowiła płyta fotograficzna. W rezultacie Innes otrzymał pierwsze widmo fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim. Badania te zostały rozwinięte przez Rutherforda i jego współpracowników, którzy posiadali odpowiednie doświadczenie zarówno w zakresie spektroskopii promieniowania β jak i spektroskopii rentgenowskiej, które było skutecznym narzędziem do zrozumienia struktury elektronowej atomu. W 1911 roku Rutherford opublikował pracę, w której opisał model budowy atomu. Jego badania zbiegły się w czasie z pracami Moseleya, który w 1913 roku rozszerzył znaczenie liczby atomowej dzięki badaniu widma promieni rentgenowskich w zależności od wysyłającego je ciała. Również w 1913 roku Bohr opisał postulaty, z których wynika, że promienie orbit elektronu oraz energie elektronu na poszczególnych orbitach są skwantowane. Rutherford toteż był doskonale przygotowany do zrozumienia znaczenia wczesnych doświadczeń z fotonami rentgenowskimi dla badań nad strukturą atomu. Kluczowym posunięciem było zastąpienie promieniotwórczej próbki w spektrometrze β próbką, która mogła być poddana działaniu promieniowania X. Pierwsze eksperymenty przeprowadzone zostały przez Moseleya, Rawlisona i Robinsona. W 1914 roku gdy opublikowano pierwsze wyniki badań Rutherford usiłował wstępnie powiązać energię kinetyczną promieniowania β z energią promieni X [3,4].

Po pierwszej wojnie światowej prace nad spektroskopią fotoelektronów kontynuowali niezależnie od siebie Robinson (Anglia) i de Broglie (Francja). Obaj uczeni w swoich badaniach stosowali analizator magnetyczny z rejestracją na błonie fotograficznej. W tym czasie uzyskano wiele widm fotoelektronów, które mogły zostać w pełni zinterpretowane dopiero po roku 1925,



Rys. 2. K.M. Siegbahn.

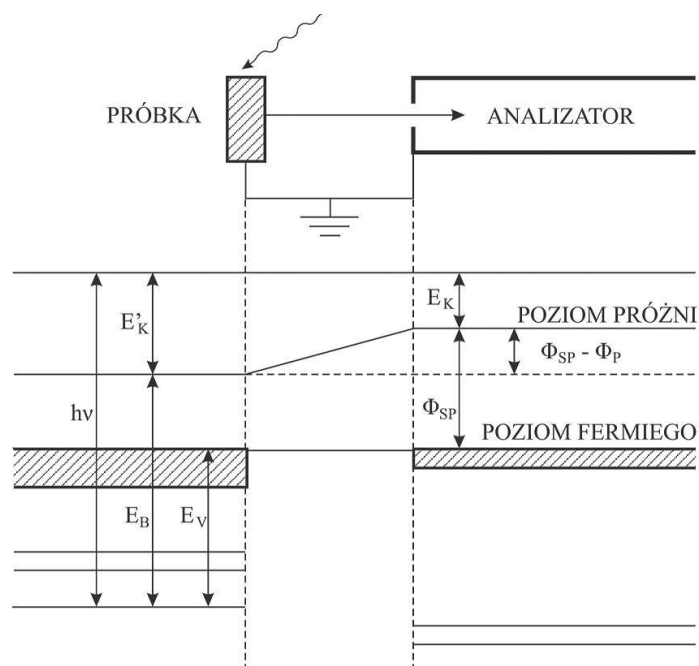
kiedy to Auger opisał proces bezpromienistego przejścia elektronów. Jednakże spektroskopię fotoelektronów jako potencjalne narzędzie analityczne, szczególnie do badań składu warstw powierzchniowych wykorzystano dopiero po drugiej wojnie światowej. W 1950 roku Steinhardt pod kierunkiem promotora opublikował pracę, o proroczym wówczas tytule „Spektroskop fotoelektronów wybijanych promieniowaniem rentgenowskim do celów analizy chemicznej”. Przełomowe znaczenie dla techniki XPS mają lata pięćdziesiąte. Siegbahn (Rys. 2) udoskonalił magnetyczny, podwójnie ogniskujący spektrometr elektronowy służący pierwotnie do badania promieniowania β i zastosował go do niskoenergetycznej spektroskopii elektronowej. Dzięki dalszym udoskonaleniom aparatury szwedzki uczoney otrzymał w 1945 roku pierwsze rozdzielcze widmo fotoelektronowe z przełamu kryształu chlorku sodu [6]. W 1967 roku ukała się pierwsza publikacja, w której Siegbahn opisał szczegóły stosowanej przez niego techniki i nazwał ją spektroskopią elektronową do celów analizy chemicznej (ESCA). Siegbahn za wkład w rozwój spektroskopii elektronowej, a w szczególności za spektroskopową analizę wpływu promieniowania elektromagnetycznego na materię otrzymał w 1981 roku nagrodę Nobla w dziedzinie fizyki. W latach 1969- 1970 pojawiły się pierwsze komercyjne instrumenty. Z czasem miejsce analizatorów magnetycznych zajęły analizatory elektrostatyczne zaś płytki wielkanałowe wprowadzono w miejsce powielaczy elektronowych. Bardzo szybki rozwój spektroskopii fotoelektronów możemy w dużej mierze przypisać pojawieniu się zaawansowanych technik próżniowych.

3. Podstawy fizyczne metody

W rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów zogniskowana wiązka promieni rentgenowskich, zawierająca kwanty promieniowania linii $K\alpha$ Mg lub $K\alpha$ Al pada na próbkę powodując wybitego elektronu z wewnętrznej powłoki atomu. Wybito elektron przechodzi w stan swobodny z określoną energią E'_K . Podstawowym równaniem, które opisuje zjawisko fotoelektryczne, na którym oparta jest spektroskopia fotoelektronów, jest równanie Einsteina (1):

$$h\nu = E'_K + E_B \quad (1)$$

gdzie: E_B – energia wiązania elektronu w rdzeniu atomowym mierzona względem poziomu próżni (E_V), E'_K – energia kinetyczna wybitego fotoelektronu, $h\nu$ – energia padającego na próbkę fotonu.



Rys. 3. Schemat poziomów energetycznych w próbce i spektrometrze.

Z powyższego równania wynika, że jeśli zostanie zmierzona energia kinetyczna E_K wybitych fotoelektronów możliwe staje się określenie energii wiązania elektronów na poszczególnych powłokach. Wielkości E'_K oraz E_K są różne (Rys. 3), co wynika z różnic pracy wyjścia elektronu z próbki Φ_P i z materiału, z którego zrobiony jest analizator spektrometru Φ_{SP} . W spektrometrach elektronów energia wiązania elektronów w ciele stałym mierzona jest względem poziomu Fermiego materiału analizatora. Na skutek kontaktu elektrycznego, poziomy Fermiego próbki i spektrometru wyrównują się w związku z tym wyżej przedstawione równanie przyjmuje postać (2) [7]:

$$h\nu = E_B + \Phi_{SP} + (E_K + \Phi_{SP} - \Phi_P) \quad (2)$$

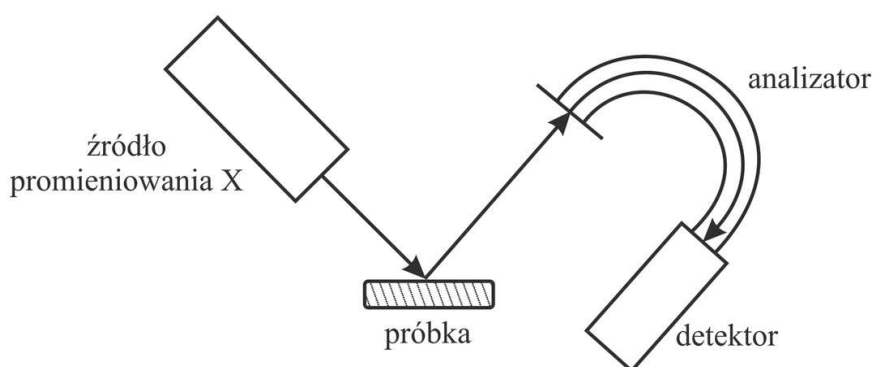
Energia kinetyczna wyemitowanego fotoelektronu jest zależna od jego energii wiązania na odpowiedniej powłoce elektronowej atomu i jest opisana zależnością (3):

$$E_K = h\nu - E_B - \Phi_{SP} \quad (3)$$

Wyznaczenie energii wiązania w przypadku próbek przewodzących nie stanowi większego problemu. W przypadku materiałów półprzewodzących i nieprzewodzących wyznaczenie tej wartości staje się bardziej złożone. Dokładność z jaką określana jest energia wiązania zależy bowiem nie tylko od dokładności pomiaru energii kinetycznej fotoelektronów, monochromatyzacji padającej wiązki, ale również od prawidłowo przeprowadzonej kalibracji uzyskanego widma. Do tego celu stosuje się linię C1s węgla występującego w układzie. Precyzyjnie wykonane pomiary stwarzają szerokie możliwości, dostarczając tym samym ważnych informacji o danej próbce.

4. Aparatura

Idea eksperymentu fotoemisyjnego wydaje się dosyć prosta. Jednak warunki techniczne jakie musi spełnić aparatura są dosyć restrykcyjne, dlatego do przeprowadzenia pomiaru techniką XPS niezbędna jest unikatowa aparatura. Schemat instrumentu do badań XPS przedstawia poniższy rysunek (Rys. 4.). Podstawowymi komponentami aparatury są: układ próżniowy, źródło promieniowania X, analizator energii elektronów oraz detektor.



Rys. 4. Ogólny schemat aparatury do pomiarów metodą XPS.

4.1 Układ próżniowy

Istnieją trzy powody, dla których wysoka próżnia stanowi niezbędny element do przeprowadzenia badań metodą XPS. Po pierwsze wbity z powierzchni próbki fotoelektron musi dotrzeć do analizatora bez kolizji z cząsteczkami w fazie gazowej. Po drugie, niektóre elementy aparatury, jak np. źródło promieniowania X do poprawnej pracy wymagają warunków próżniowych. Trzecim, bardzo ważnym warunkiem jest dobry stan powierzchni próbki. Pierwsze dwa wymogi można spełnić w próżni rzędu $10^{-4} - 10^{-5}$ Pa. Bardziej restrykcyjnych warunków próżnio-

wych wymaga spełnienie trzeciego warunku. W efekcie wymagana jest praca warunkach bardzo wysokiej próżni. Do większości prowadzonych badań wystarcza próżnia rzędu 10^{-8} Pa, w przypadku badań materiałów polimerowych dobre wyniki uzyskuje się stosując próżnię 10^{-6} Pa. Próbkę na odpowiednim nośniku najczęściej wprowadzane są do układu wysokiej próżni przez służę lub z komory preparatywnej. W wielu przypadkach przed wprowadzeniem próbki do komory analitycznej wymaga się złożonych procesów jej przygotowania, dlatego układ do badań XPS zaopatrzony jest dodatkowo np. w źródła nanoszenia par metali. Po umieszczeniu próbki w komorze analitycznej, za pomocą manipulatorów ustawia się jej pozycję w trzech kierunkach. Istnieje również możliwość obracania próbką w jednym lub dwóch kierunkach [8].

Od 1996 roku, polska firma Prevac Sp. z o.o. specjalizuje się w produkcji unikalnej aparatury dla techniki próżniowej. Firma ta, należy do nielicznych na świecie producentów rozbiernych lamp rentgenowskich, które są stosowane w badaniach XPS.

4.2 Źródła promieniowania

Źródło promieniowania w spektroskopii fotoelektronów musi spełniać przynajmniej dwa podstawowe wymagania. Po pierwsze, padająca wiązka fotonów musi być monochromatyczna, drugim wymogiem jest wysoka intensywność wiązki. W celu osiągnięcia wykrywalnego przez detektor strumienia fotoelektronów wymagana jest intensywność wiązki rzędu $10^{10} - 10^{12}$ fotonów s^{-1} [8].

Promieniowanie rentgenowskie otrzymuje się w wyniku bombardowania wysokoenergetycznymi elektronami (10 – 15 keV) metalu anody. Elektrony wiązki pierwotnej (emitowane z rozgrzanego włókna wolframowego) wybijają elektron z wewnętrznej powłoki atomów znajdujących się w warstwie powierzchniowej, co skutkuje powstaniem luki, którą wypełnia elektron z wyższej powłoki. Przeskokowi elektronu towarzyszy emisja fotonu rentgenowskiego. Jeśli elektron przeskakuje z powłoki L na powłokę K wówczas wiązka promieni rentgenowskich zawiera kwanty promieniowania linii $K\alpha$.

W badaniach XPS jako źródła promieniowania używa się zazwyczaj lampy rentgenowskiej lub lampy rentgenowskiej z monochromatorem, chociaż duże znaczenie ostatnio zyskuje promieniowanie synchrotronowe. Powszechnie stosowane materiały anody, oraz energie i szerokości połówkowe ich linii charakterystycznych przedstawiono w tabeli (Tabela 1). Standardowe achromatyczne źródło promieniowania zaopatrzone jest w podwójną anodę Al/Mg.

Stosowanie lampy, o której mowa spełnia wymagania stawiane natężeniu wiązki oraz szerokości naturalnej linii $K\alpha$ promieniowania rentgenowskiego, która stanowi granicę instrumentalnej zdolności rozdzielczej.

Tabela 1. Zestawienie powszechnie stosowanych anod oraz cech ich linii charakterystycznych.

Materiał anody	Linie emisyjne	Energia (eV)	Szerokość połówkowa (eV)
Mg	$K\alpha$	1253.6	0.7
Al	$K\alpha$	1486.6	0.85
Si	$K\alpha$	1739.5	1.0
Zr	$L\alpha$	2042.4	1.7
Ag	$L\alpha$	2984	2.6
Ti	$K\alpha$	4510	2.0
Cr	$K\alpha$	5415	2.1

Wiązkę achromatycznego promieniowania rentgenowskiego można bezpośrednio kierować na próbkę, jednak tego typu postępowanie posiada pewne wady. Po pierwsze na widmie ciągłym oprócz linii promieniowania charakterystycznego mogą pojawić się dodatkowe linie (satelity),

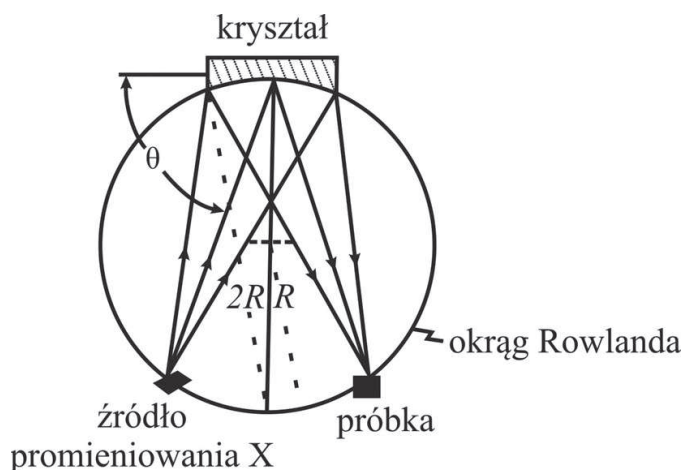
które komplikują widmo fotoelektronów. Po drugie wysokoenergetyczne elektrony, promieniowanie hamowania (niem. *bremstrahlung*), oraz wytworzone ciepło padają bezpośrednio na próbkę, co może prowadzić do jej zniszczenia [9]. Aby zminimalizować strumień elektronów i wpływ promieniowania hamowania stosuje się ciekłą, przezroczystą folię, którą wprowadza się pomiędzy źródło promieniowania a próbkę. W przypadku anod Al i Mg powszechnie stosuje się folię o grubości $\sim 2\mu\text{m}$.

Najlepszą drogą do uzyskania wiązki promieniowania o ściśle określonej energii jest zastosowanie monochromatora. W monochromatorach wykorzystuje się odbicie wiązki promieni rentgenowskich na powierzchni kryształu kwarcu, równoległej do wybranej płaszczyzny d_{hkl} . Warunkiem, który należy spełnić w celu zogniskowania padającej wiązki, jest umieszczenie źródła promieniowania, kryształu kwarcu, oraz ogniska na okręgu Rowlanda (Rys. 5.). Dzięki zastosowaniu monochromatora, można pozbyć się promieniowania hamowania oraz znacznie poprawić zdolność rozdzielczą.

Oprócz oczywistych zalet wynikających ze stosowania monochromatora, można wskazać również pewne wady. Przede wszystkim wadą monochromatora jest obniżenie natężenia promieniowania rentgenowskiego, które jednak może być kompensowane przez użycie soczewek skupiających, analizatorów i wielokanałowych detektorów.

Monochromatory zostały wprowadzone na rynek w 1970 roku i od tego czasu, są one powszechnie stosowane w aparaturze XPS. W ostatnich latach w technice XPS pojawiła się możliwość wykorzystania promieniowania synchrotronowego jako źródła wzbudającego (ang. *ERXPS – Energy-Resolved XPS*). Promieniowanie synchrotronowe ma widmo ciągłe, które rozciąga się od podczerwieni do twardego promieniowania rentgenowskiego (Rys. 6). Dzięki temu możliwe jest wykonywanie pomiarów przy dowolnej energii promieniowania.

Inną zaletą stosowania promieniowania synchrotronowego jest uzyskanie koherentnej wiązki, spolaryzowanej liniowo.

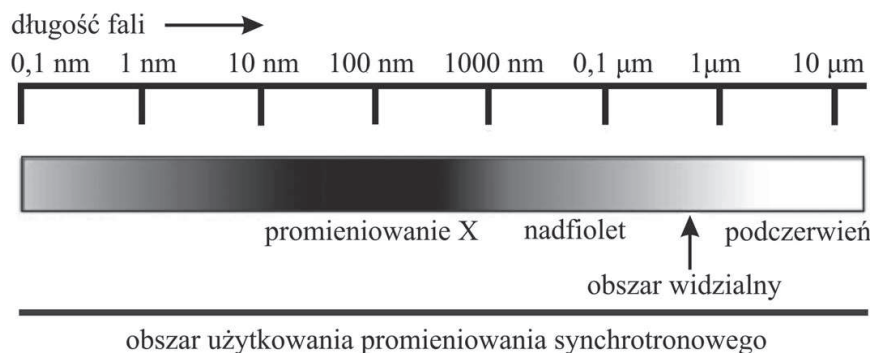


Rys. 5. Schemat monochromatyzacji metodą Rowlanda.

4.3 Analizator energii elektronów

Zadaniem analizatora jest określenie rozkładu ilości fotonów w funkcji ich energii kinetycznej. W przeszłości obok analizatorów elektrostatycznych w użytku były również analizatory magnetyczne. Obecnie w technice XPS znaczenie mają dwa typy analizatorów elektrostatycznych: cylindryczny analizator zwierciadlany (ang. *CMA – Cylindrical Mirror Analyzer*) i analizator cylindryczny półkulisty (ang. *HEA – Hemispherical Energy Analyzer*). Spośród dwóch wyżej wymienionych analizatorów najczęściej używanym jest HEA ze względu na znacznie lepszą rozdzielczość i transmisję. CMA zapewnia rozdzielczość energetyczną około 0,4 – 0,6% w od-

niesieniu do energii do której urządzenie jest dostrojone, HEA pozwala osiągnąć dziesięciokrotnie lepsze rezultaty [4]. HEA zbudowany jest z dwóch koncentrycznych półkul. Półkula wewnętrzna ma dodatni potencjał względem półkuli zewnętrznej. Tory elektronów przebiegają pomiędzy okładkami kondensatora, a ich kształty zbliżone są do półokręgu. Pomiedzy próbką a wejściem do analizatora znajduje się soczewka, bądź układ soczewek, które spełniają rolę układu opóźniającego. Energia kinetyczna fotoelektronów emitowanych z powierzchni jest zbyt duża do uzyskania odpowiednio wysokiej rozdzielczości, dlatego elektrony muszą być opóźniane.



Rys. 6. Rozkład widmowy promieniowania synchrotronowego. Zaciemiony pasek ilustruje poglądowo charakterystyczny rozkład natężenia (jasności) wiązki promieniowania synchrotronowego w funkcji długości fali.

Energia elektronów przechodzących przez HEA (energia przejścia) wynosi $E_0 \equiv eV_0$. Elektrony są rozpraszane przez potencjał V_2 (ujemny w odniesieniu do V_0) oraz przyciągane przez V_1 (dodatni w odniesieniu do V_0).

Ogniskowanie nastąpi gdy elektrony zakreślą łuk o promieniu $R_0 = (R_1 + R_2)/2$ [10,11] przy potencjałach V_1 , V_2 , które są związane z R_0 , R_1 i R_2 zależnością (4):

$$v_1 = v_0 \left(3 - 2 \frac{R_0}{R_1} \right) \quad (4)$$

$$v_2 = v_0 \left(3 - 2 \frac{R_0}{R_2} \right)$$

Różnica potencjałów między okładkami kondensatora określona jest wzorem (5):

$$v_2 - v_1 = v_0 \left(\frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2} \right) \quad (5)$$

4.4 Układ detekcyjny

Obecnie w spektrometrach elektronowych powszechnie stosuje się kanalikowe powielacze elektronowe (channeltrony) oraz płytki mikrokanalikowe.

Channeltrony zbudowane są z materiału izolującego w kształcie rurki pokrytej od wewnątrz substancją charakteryzującą się wysokim współczynnikiem emisji wtórnej. Stosunek długości do średnicy rurki wynosi ~ 50 [4]. W wyniku przyłożenia wysokiego napięcia (2 – 4 kV) do końców rurki, elektrony zderzają się wielokrotnie ze ściankami channeltronu, przy czym na skutek emisji wtórnej ich liczba szybko rośnie. Na wyjściu detektora otrzymuje się sygnał, który po wzmacnieniu jest rejestrowany. Przy użyciu channeltronu uzyskuje się wzmacnienie rzędu $10^7 - 10^8$.

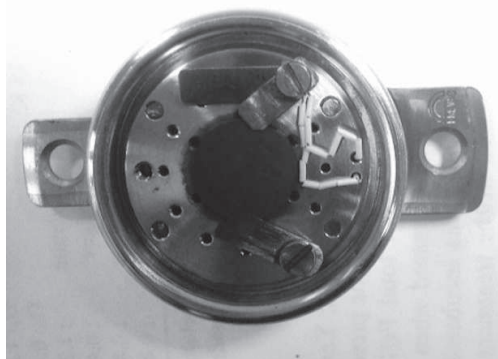
Płytką mikrokanałowa zbudowana jest ze szkła z otworami (kanałami) o średnicy 6 – 20 μm , a odległość między nimi wynosi 15 μm . Do zewnętrznych powierzchni płytki przykładana jest napięcie rzędu 100 – 170 V i elektron uderzając o ściankę kanału wybija lawinę elektronów wtórnych. Osiągane wzmocnienie jest rzędu 10^2 – 10^3 .

5. Przygotowanie próbek

Sposób przygotowania powierzchni o określonej strukturze atomowej i utrzymania jej podczas pomiaru były bardzo istotnym czynnikiem ograniczającym rozwój techniki XPS przed rokiem 1909. Początkowo technika XPS została opracowana do badania prostych materiałów. Obecnie zastosowanie metody XPS nie ogranicza się jedynie do badań ciał stałych. Badaniom XPS poddawane są także ciecze oraz gazy [12-15].

W większości dostępnych komercyjnie aparatów XPS nośniki zaprojektowane są do badań materiałów litych, stąd próbka przeznaczona do badania powinna być w postaci litego kawałka materiału o minimalnych wymiarach od 4 mm x 4 mm do 20 mm x 20 mm i o grubości nie przekraczającej 5 mm. Próbka taka poddawana jest zazwyczaj dodatkowym procesom czyszczenia. W przeciwieństwie do próbek litych, analiza próbek proszkowych prowadzona jest na ich niemodyfikowanej powierzchni. Jak zostało wcześniej wspomniane, umieszczana w uchwycie próbki (*sample holder*) próbka powinna być materiałem litym, dlatego w przypadku próbek proszkowych konieczne jest użycie specjalnych technik montażu. Proszek można swobodnie wysypać do specjalnie zaprojektowanego uchwytu próbek, jednak istnieje ryzyko, że ulegnie on rozsypaniu podczas pompowania lub transportu próbki wewnątrz aparatury. Inną niedogodnością jest brak możliwości badania próbki w pozycji pionowej bądź odwróconej. W związku z tym najczęściej próbki przymocowuje się do uchwytu próbki. W tym celu można próbkę nakleić na dwustronną, przewodzącą taśmę adhezyjną lub wprasować próbkę w folię indową. W przypadku wymienionych rozwiązań do widma XPS wprowadza się dodatkowy sygnał pochodzący od materiału wiążącego. W przypadku materiałów o dużym stopniu rozdrobnienia można nanieść na powierzchnię nośnika kroplę ich zawiesiny w lotnym rozpuszczalniku np. w alkoholu lub w eterze. Jednak i w tym rozwiązaniu należy liczyć się z faktem uzyskania dodatkowych sygnałów na widmie XPS. Dobrym sposobem na uzyskanie próbki jest sprasowanie proszku do postaci tabletki (Rys. 7) jednak nie wszystkie materiały dają się łatwo prasować [15].

Przygotowanie próbki jest uzależnione nie tylko od formy badanego materiału, ale i od posiadanych możliwości technicznych, oraz planowanych badań. Odpowiednio przygotowana próbka wymaga przeniesienia do bardzo wysokiej próżni. Przed umieszczeniem próbki w komorze analitycznej należy zatem usunąć z jej powierzchni lotne składniki. W tym celu próbkę umieszcza się w niezależnym urządzeniu bądź komorze próżni wstępnej.



Rys. 7. Próbka katalizatora proszkowego, sprasowana w formę pastylki, zamontowana na nośniku reaktorowym. Zdjęcie wykonane w Centrum Nanomateriałów Funkcjonalnych w Lublinie.

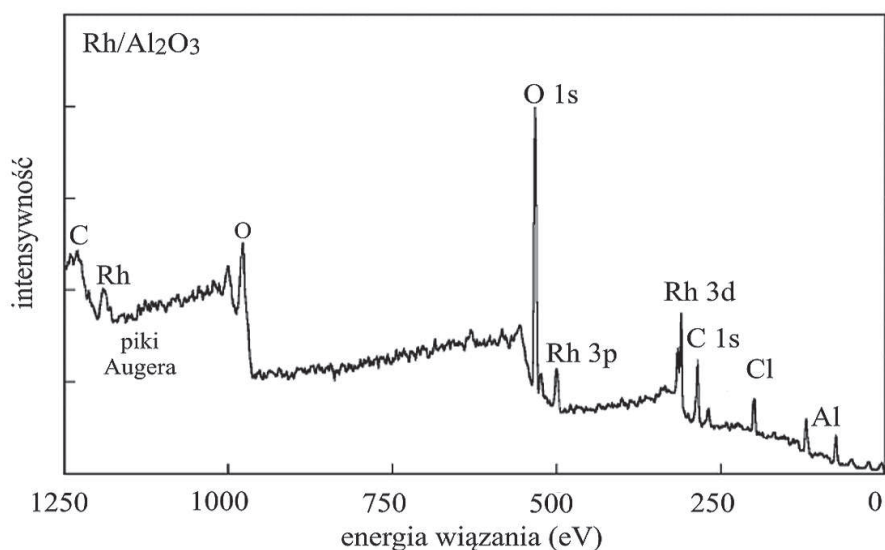
6. Opracowanie danych

Przystępując do badania próbki metodą XPS w pierwszej kolejności wykonuje się tzw. widmo zbiorcze. Widmo to, obejmuje cały zakres energii, który interesuje badacza, jednak pomiar prowadzony jest z mniejszą rozdzielczością niż pomiar szczegółowy. Czas trwania takiego pomiaru wynosi zwykle kilka minut. Typowe widmo XPS przedstawiono na poniższym rysunku (Rys. 8). Widma XPS przestawia się na wykresie zależności liczby zliczeń na sekundę w funkcji energii wiązania lub energii kinetycznej fotoelektronu (eV). Wzrost energii kinetycznej przyjmuje się w kierunku od strony lewej do prawej. Na widmie widoczne są charakterystyczne piki pochodzące od fotoelektronów (węższe linie) jak również piki Augera (szersze linie), które są generowane w procesie relaksacji. Źródłem tła są niesprężyste rozproszone fotoelektrony [17]. Widmo zbiorcze umożliwia, określenie granic energetycznych dla pomiarów szczegółowych, jak również dokładne określenie pierwiastków znajdujących się w warstwie powierzchniowej. Wartości energii wiązania charakterystycznych pików fotoelektronów zostały stabelaryzowane, stąd analiza jakościowa składu warstwy powierzchniowej jest dosyć prosta.

Widmo szczegółowe jest widmem wysokorozdzielczym. W zależności od długości czasu pomiaru w jednym punkcie oraz zakresu energetycznego, długość trwania pomiaru wynosi od około godziny do kilku godzin.

Jak już zostało wspomniane, oprócz linii charakterystycznych, na widmie XPS pojawiają się linie satelitarne. Powstają one przy przejściach w atomach podwójnie zjonizowanych. Innymi liniami, pojawiającymi się na widmie, są linie strat energii (plazmony). Plazmony są skutkiem zbiorowych oscylacji we wnętrzu, bądź na powierzchni ciała stałego. Na widmie można zaobserwować również rozszczepienie multipletowe, powstające na skutek oddziaływania spinowego i orbitalnego momentu elektronu wewnętrznego ze spinowym i orbitalnym momentem elektronu na niezapełnionej powłoce. Zjawisko to jest typowe dla metali przejściowych, które mają niewypełnione poziomy d i f [7].

Dodatkowe linie mogą się pojawić w przypadku gdy fotoelektron powoduje emisję dwóch (rzadziej trzech) elektronów. Ostatecznie drugi elektron zostanie wzbudzony do wyżej leżących stanów związanych (ang. *shake-up*) bądź do stanów niezwiązanych (ang. *shake-off*). W rezultacie fotoelektron traci energię kinetyczną i pojawia przy wyższej energii wiązania na widmie. Obserwowane straty energii mają istotną wartość diagnostyczną, gdyż obrazy strat energii zależą od otoczenia atomu [1].



Rys. 8. Widmo XPS katalizatora Rh/Al₂O₃ otrzymanego metodą impregnacji [1].

Otrzymane widmo podlega usunięciu linii satelitarnych, wygładzeniu, procedurze odjęcia tła, oraz rozdzieleniu nakładających się linii w celu przeprowadzenia dokładnej analizy ilościowej.

Innym zjawiskiem, prowadzącym do zniekształcenia widma XPS jest ładowanie próbki wywołane emisją fotoelektronów. Jeśli ładunek powstaje w próbkach przewodzących, wówczas jest on kompensowany przez elektrony pochodzące ze spektrometru. Jeśli między drobinami proszku nie ma dobrego kontaktu, który umożliwiłby przepływ elektronów, bądź próbka jest izolatorem wówczas kompensacja ta nie jest możliwa. Niekiedy powierzchnia próbki ładuje się niejednorodnie i dochodzi do zjawiska określanego jako ładowanie różnicowe. Niejednorodność rozkładu ładunku prowadzi do przesunięcia, zniekształcenia i poszerzenia linii fotoelektronów. W takim przypadku ładunek należy skompensować strumieniem powolnych elektronów z działa neutralizującego [15].

Widmo XPS dostarcza wielu, niezwykle ważnych informacji o stanie powierzchni i zjawiskach na niej zachodzących co zdecydowało o kierunkach zastosowań tej techniki.

7. Kierunki zastosowań metody XPS

Badania prowadzone na przełomie lat sześćdziesiątych i siedemdziesiątych wyznaczyły podstawę dla aktualnie prowadzonych eksperymentów. Siegbahn jako pierwszy zauważył potencjalne możliwości wykorzystania techniki XPS. Obecnie badania wykonane metodą XPS znajdują zastosowanie nie tylko na płaszczyźnie akademickiej, ale również i przemysłowej. Dzięki tej technice możliwe jest określenie defektów oraz składu powierzchniowego proszków, włókien oraz modyfikowanych materiałów polimerowych. Istnieje także możliwość uzyskania informacji dotyczącej grubości powłok jak również głębokościowej lokalizacji różnych pierwiastków [17].

Rzeczywisty zasięg metody XPS wynosi kilka nanometrów. Wynika to z faktu, że przy ustawieniu próbki względem osi spektrometru pod kątem 90° , grubość warstwy, z której elektrony opuszczają materiał bez strat energii kinetycznej jest równa (6):

$$d_{\max} = 3\lambda \quad (6)$$

gdzie d_{\max} – głębokość analizy, λ – średnia droga swobodna elektronów.

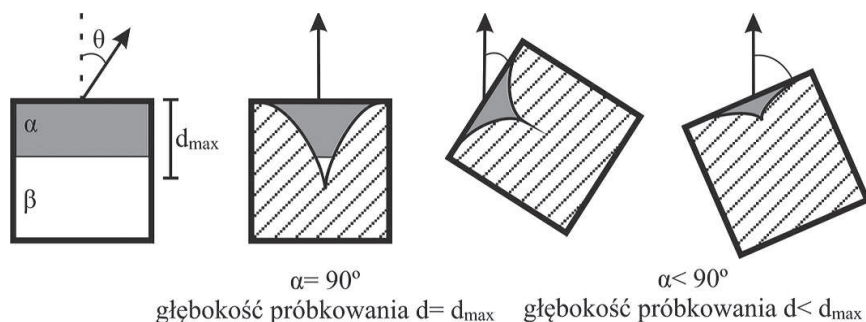
W celu zmniejszenia głębokości próbkowania stosuje się analizę kąto- rozdzielczą XPS (ang. *ARXPS – Angle- Resolved XPS*). Metoda ta polega na ustawieniu próbki względem osi spektrometru pod kątem mniejszym niż 90° (Rys. 9). Dzięki manipulacji próbką możliwe jest uzyskanie informacji o głębokościowej lokalizacji różnych pierwiastków w danym materiale. W miarę zmniejszania kąta zasięg analizy maleje i wynosi (7):

$$d = 3\lambda \sin\theta \quad (7)$$

gdzie: θ – kat emisji analizowanych fotoelektronów.

Zwiększenie głębokości analizy XPS można uzyskać przez zastosowanie trawienia jonowego. Metoda ta polega na usuwaniu kolejnych warstw materiału przy użyciu wiązki jonowej co umożliwia prowadzenie analizy do głębokości ~ 1000 nm. Jednak trawienie jonowe jest metodą niszczącą, a ponadto posiadającą wiele wad. Rozpylanie jonowe może być nierównomierne, tzn. jon padającej wiązki pierwotnej może spowodować wybicie różnej liczby atomów z powierzchni. Ponadto zaburzony zostaje skład ilościowy powierzchni, a także istnieje możliwość częściowej zmiany wartościowości niektórych pierwiastków [18].

Otrzymanie informacji z kilku warstw powierzchniowych jest także możliwe w sposób niszczący, przy użyciu promieniowania rentgenowskiego o różnych energiach. Doskonałym przykładem może być wykorzystanie w tym celu źródeł synchrotronowych [19].



Rys. 9. Zmiana kąta zbierania elektronów (θ) pozwala uzyskać widma pochodzące od pierwiastków znajdujących się na różnych głębokościach próbki.

Badania wewnętrznej struktury białek umożliwiły powiązanie ich struktury chemicznej z czynnościami fizjologicznymi [21]. XPS znalazł również zastosowanie w medycynie do charakteryzacji nanocząstek krzemowych do badań *in vitro* i *in vivo* [22].

Nayak i Banerjee wykorzystali XPS do wyznaczenia udziału wiązania jonowego w cienkiej warstwie Zn_3P_2 osadzonego na podłożu przez odparowanie wiązką elektronów [23].

Metodę XPS można wykorzystać do określenia wiązań węgla występujących na powierzchni badanych materiałów, ma to istotne znaczenie przy określaniu rodzajów grup funkcyjnych w związkach organicznych.

Fliu Jr. i in wykorzystali XPS w celu obserwacji zmiany składu chemicznego w trakcie zachodzących procesów korozji w stopie magnezowo- glinowym [24].

Dzięki zastosowaniu XPS stwierdzono zjawiska segregacji powierzchniowej w stopach, a także zjawiska wzbogacania powierzchni w jeden ze składników tlenkowych w mieszanych układach tlenkowych.

Innym zastosowaniem badań XPS jest oznaczenie zanieczyszczeń znajdujących się na powierzchni [20].

Możliwość określenia składu powierzchni oraz badania zmian na niej zachodzących pod wpływem reakcji sprawiła, że XPS znalazł szerokie zastosowanie w katalizie.

7.1 Zastosowanie XPS do badania katalizatorów

Charakterystyka układu katalitycznego obejmuje między innymi określenie struktury warstwy powierzchniowej faz uczestniczących w reakcji katalitycznej oraz zjawisk na niej zachodzących w zetknięciu z reagentami.

W krótkim opracowaniu nie sposób wyliczyć wszystkich możliwości zastosowania techniki XPS w katalizie. Aktualnie badania katalizatorów metodą XPS prowadzone są w wielu kierunkach. Najbardziej podstawowe zastosowanie XPS obejmuje określenie składu ilościowego i jakościowego warstwy powierzchniowej katalizatora [25]. XPS umożliwia detekcję i analizę ilościową prawie wszystkich pierwiastków (wyjątek stanowi wodór i hel) z czułością 0,1 – 0,5 at.% w warstwie powierzchniowej dla materiału o grubości rzędu kilku nanometrów.

W praktyce, ocena zawartości danego pierwiastka na powierzchni próbki sprowadza się do założenia, że intensywność sygnału pochodzącego od fotoelektronów jest wprost proporcjonalna do jego stężenia w próbce (8):

$$c_i = \frac{I_{K_i} / S_{K_i}}{\sum_j I_{L_j} / S_{L_j}} \quad (8)$$

gdzie: i, j – pierwiastki obecne na powierzchni próbki, K_i, L_j – linie spektralne K lub L analizowane dla danego pierwiastka, c_i – stężenie atomowe pierwiastka i , I_{K_i} – natężenie linii spektralnej K_i , S_{K_i} – względny atomowy współczynnik czułości dla linii spektralnej K_i , definiowany następująco (9):

$$S_{K_i} = C \sigma_{K_i} L_K \lambda_{K_i} T_{K_i} \quad (9)$$

gdzie: C – pewna stała, tak dobrana aby $S_{C1s} \equiv 1$, σ_{K_i} – przekrój czynny na jonizację danego pierwiastka, L_K – współczynnik asymetrii kątovej (określający zależność intensywności emitowanych fotoelektronów od kąta pomiędzy kierunkiem padania promieni X na próbkę, a kierunkiem ich analizy), λ_{K_i} – średnia droga swobodna fotoelektronów o określonej energii kinetycznej, T_{K_i} – funkcja transmisji analizatora.

Położenie maksimum analizowanego sygnału lub zmiana kształtu danego piku na widmie sugeruje zmianę stanu chemicznego danego pierwiastka.

Brinen i Melera [26] prowadząc badania XPS katalizatorów rodowych wykazali, że istnieje bezpośrednia zależność pomiędzy aktywnością katalityczną badanego katalizatora a stosunkiem tlenu do metalu. Kolejnym przykładem zastosowania badań XPS jest charakterystyka powierzchni katalizatora przed i po reakcji chemicznej [27,28].

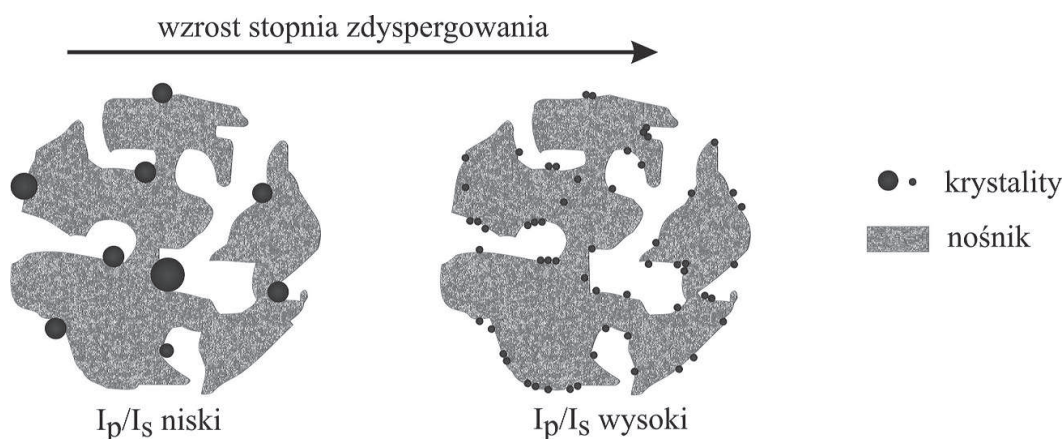
Możliwe jest również określenie wpływu preparatyki katalizatora oraz jego obróbki na skład powierzchniowy [29,30]. Wpływ preparatyki katalizatora badany jest również po przeprowadzeniu reakcji [31].

Duża czułość powierzchniowa techniki XPS pozwala na ocenę stopnia dyspersji cząstek na nośniku. Na poniższym rysunku (Rys. 10) przedstawiono schematycznie dwa katalizatory o różnym stopniu zdyspergowania krystalitów na powierzchni nośnika. W przypadku małego stopnia rozproszenia krystalitów, w pomiarze metodą XPS, uzyskuje się niską intensywność sygnałów pochodzących od krystalitów (I_p) oraz względnie wysoką intensywność sygnałów od nośnika (I_s). W związku z tym stosunek wartości I_p/I_s jest niski. Dla katalizatorów o dużym stopniu dyspersji stosunek intensywności I_p/I_s przyjmuje wysoką wartość [1,32].

Badania prowadzone są również w kierunku określenia zmian aktywnych form katalizatora w czasie jego obróbki termicznej w określonej atmosferze [33,34] lub użyciu określonej reakcji chemicznej. Torres i in. za pomocą techniki XPS badali wpływ promotora na redukowalność kobaltowej fazy aktywnej [35].

Szeroko zakrojone prace badawcze, dowiodły istnienie silnych oddziaływań wysoko zdyspergowanego zredukowanego metalu i nośnika w katalizatorach (ang. *SMSI – strong metal-support interaction*). Dowodem na obecność omawianych oddziaływań są przesunięcia chemiczne wartości energii wiązania na widmie XPS [36].

Wspomniana wcześniej technika ARXPS w połączeniu z możliwością analizy głębokościowej jest potężnym narzędziem służącym do charakteryzacji modelowych katalizatorów heterogenicznych [37,38].



Rys 10. Zastosowanie metody XPS do oszacowania stopnia dyspersji krystalitów na powierzchni nośnika [1].

Przedstawione informacje pozwalają ocenić jak potężnym narzędziem badawczym jest technika XPS. W ciągu ostatnich 50 lat pojawiła się szeroka gama publikacji świadczących o możliwościach praktycznego i powszedniego wykorzystania badań uzyskanych tą metodą. Mnogość zastosowań XPS oraz nieustanny rozwój aparatury sprawia, że XPS jeszcze długo pozostanie dominującą techniką, odgrywającą ogromną rolę w kształtowaniu naszej wiedzy w zakresie fizykochemii powierzchni.

Literatura

- [1] J.W. Niemantsverdriet, *Spectroscopy in Catalysis. An Introduction*, Wiley, Weinheim 1993
- [2] A. Łukasik, *Filozofia Atomizmu*, UMCS, Lublin 2006
- [3] H.P. Bonzel, CH. Kleint, *Prog. Surf. Sci.*, **49** (1995) 107-153
- [4] *Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (pod red. D. Briggs, J.T. Grant), IM Publications, Chichester, 2003
- [6] *Fizykochemiczne metody badań katalizatorów kontaktowych* (pod red. M. Najbar), Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, 2001, 79- 97
- [7] *Fizyczne metody badań w biologii, medycynie i ochronie środowiska* (pod red. A.Z. Hryniewicz, E. Rokita), PWN, Warszawa 1999, 8- 238
- [8] *Encyclopedia Of Spectroscopy & Spectrometry* (pod red. J.C. Lindon, G.E. Tranter, J.L. Holmes), Elsevier Science, USA 2000
- [9] G. Gauglitz, T. Vo-Dinh, *Handbook Of Spectroscopy*, Wiley, Weinheim 2003, 586- 591
- [10] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications*, Springer, Berlin 1994
- [11] *Surface Analysis Methods in Materials Science* (pod red. D.J. O'Connor, B.A. Sexton, R. St. C. Smart), Springer, Heidelberg 1992
- [12] B. Winter, M. Faubel, *Chem. Rev.*, **106** (2996) 1176- 1211
- [13] H. Bluhm, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, M. Kiskinova, Schlögl R., Salmeron M., *MRS Bulletin*, **32** (2007) 1022-1030
- [14] S.C. Avanzino, W.L. Jolly, *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (1978) 2228- 2230
- [15] *Nauka i przemysł metody spektroskopowe w praktyce nowe wyzwania i możliwości* (pod red. Z. Hubicki), UMCS, Lublin 2011
- [16] *Nanotechnologie* (pod red. R.W. Kelsall, I.W. Hamley, M. Googhegan), PWN, Warszawa 2008
- [17] T. Nunney, R. White, *Microscopy Today*, **19** (2011) 22- 28
- [18] M. Kilo, M. Hund, G. Sauer, A. Baiker, A. Wokaun, *J. Alloys and Compounds*, **236** (1996) 137- 150
- [19] H. Yamato, Y. Yamada, M. Sasase, F. Esaka, *J. Phys: Conference Series*, **100** (2008) 0120444
- [20] S. Geng, S. Zhang, H. Onishi, *Mater. Technol.*, **17** (2002) 234- 240
- [21] B.D. Lamp, D. Hobar, M.D. Porter, K. Niki, T.M. Cotton, *Langmuir*, **13** (1997) 736-741
- [22] N. O'Farrell, A. Houlton, B.A. Horrocks, *Int. J. Nanomedicine*, **1** (2006) 451-472
- [23] A. Nayak, H.D. Banerjee, *Appl. Surf. Sci.*, **148** (1999) 205- 210
- [24] S. Flieu Jr., C. Maffiotte, J.C. Galván, A. Pardo, M. C. Merino, R. Arrabal, *The Open Surf. Sci. J.*, **3** (2011) 1- 14
- [25] R. Smith, *Platinum Metals Rev.*, **53** (2009) 55-56
- [26] J.S. Brinen, A. Melera, *J. Phys. Chem.*, **76** (1972) 2525- 2526
- [27] F.A. de Bruijn, G.B. Marin, J.W. Niemantsverdriet, W.H.M. Visscher, A.R. van Veen, *Surf. Interface Anal.*, **19** (1992) 537- 542
- [28] H. Song, U.S. Ozkan, *J. Catal.*, **261** (2009) 66-74
- [29] A.M. Visco, F. Neri, G. Neri, A. Donato, C. Milone, S. Galvagno, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1** (1999) 2869- 2873
- [30] A.C.Q.M. Meijers, A.M. de Jong, L.M.P. van Gruijthuisen, J.W. Niemantsverdriet, *Appl. Catal.*, **70** (1991) 53-71
- [31] B. Bayram, I.I. Sokal, D. von Deak, J.T. Miller, U.S. Ozkan, *J. Catal.*, **284** (2011) 77- 89
- [32] M.C. Sánchez- Sánchez, R.N. Navarro, J.L.G. Fierro, *Internat. J. Hydrogen Energy*, **32** (2007) 1462- 1471
- [33] M. Najbar, J. Camra, *Solid State Ionics*, **101-103** (1997) 707- 711
- [34] J. Llorca, N. Homs, J. Sales, R. de la Piscina, *J. Catal.*, **209** (2002) 306- 317

- [35] J.A. Torres, J. Llorca, A. Casanovas, M. Domínguez, J. Salvadó, D. Mantané,
Journal of Power Sources, **169** (2007) 158- 166
- [36] B. Grzybowska- Świerkosz, *Elementy katalizy heterogenicznej*, PWN, Warszawa 1993, ,131-132
- [37] Ch. Linsmeier, E. Tahlauer, *Appl. Catal. A: Gen.*, **391** (2011) 175- 186
- [38] F. Verpoort, G. de Doncker, A.R. Bossuyt, L. Fiermans, L. Verdonck,
J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom., **73** (1995) 271- 281