

RENTGENSKA FOTOELEKTRONSKA SPEKTROSKOPIJA

Ingrid Milošev, Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 61111 Ljubljana

X-ray photoelectron spectroscopy

ABSTRACT

The X-ray photoelectron spectroscopy is one of the most common techniques in surface analysis. Its background and instrumentation, as well as some typical spectra, namely survey spectra, core level and valence band spectra, will be presented.

POVZETEK

Rentgenska fotoelektronska spektroskopija je ena od najpogostejše uporabljenih metod za študij površin trdnih snovi, ki omogoča kvalitativno in kvantitativno kemijsko analizo. Obravnavali bomo fizikalno-kemijske osnove te metode in aparaturu ter si ogledali primere pregledanih spektrov, spektrov notranjih nivojev ter spektrov valenčnega pasu.

1 Uvod

Študij lastnosti površin in tankih plasti, kot tudi razvoj novih materialov, si ni mogoče predstavljati brez uporabe metod za analizo površine. Procese, kot so na primer adsorpcija, oksidacija, kontaminacija, obraba, pasivacija, interdifuzija, adhezija, dopiranje, rast kristalov, lahko kontroliramo z metodami za analizo površin, ki omogočajo visoko globinsko ločljivost. Razvoj komor za ultra visoki vakuum in detektorjev elektronov sredi šestdesetih let je omogočil tudi razvoj komercialnih instrumentov, ki so se začeli pogosteje uporabljati v sedemdesetih letih. Od tedaj pa do danes je bilo razvito večje število metod. Danes se najpogosteje uporabljajo: spektroskopija Augerjevih elektronov (AES¹), rentgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS²), sekundarna ionska masna spektroskopija (SIMS³) in spektroskopija sipanih ionov (ISS⁴) /1/. Njihova skupna značilnost je, da lahko analizirajo območje na površini, ki je debelo samo do nekaj atomskih plasti /2/. V tem prispevku bo obravnavana rentgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS).

Osnovne principe fotoelektronskega efekta je razložil že Einstein v svojem znamenitem delu, za katerega je leta 1921 dobil tudi Nobelovo nagrado /3/. Eksperimenti so pokazali, da obstaja minimalna frekvenca (ali minimalna energija fotona)*, pod katero svetloba, ne glede na njeno intenziteto, iz površine trdne snovi ne more izbiti elektronov. Einstein je pokazal, da je svetloba sestavljena iz fotonov z energijo:

$$E = h \nu, \quad (1)$$

kjer je h Planckova konstanta in ν frekvenca. Minimalna frekvenca, ν_c , torej odgovarja minimalni

energiji, $e\phi$, potrebni za prenos elektrona iz kovine do vakuumu:

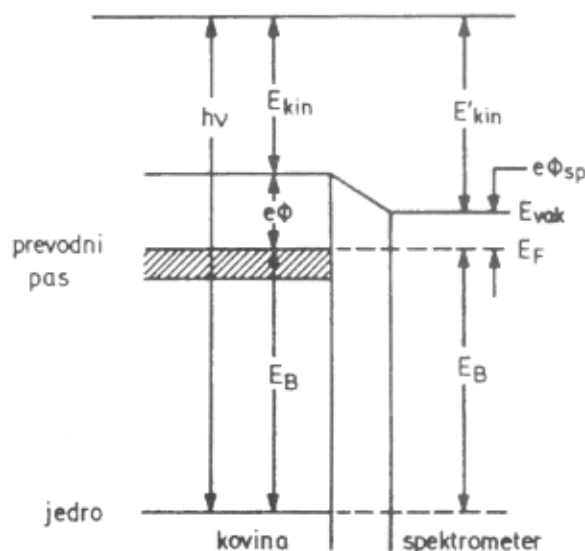
$$e\phi = h\nu_c \quad (2)$$

ϕ imenujemo tudi izstopno delo, e pa je naboj elektrona. Navadno ima ϕ vrednost med 2 in 6 eV. Na sliki 1 je prikazan diagram energijskih nivojev pri procesu fotoemisije. Pri višjih frekvencah se fotoelektroni izbijajo v vakuum z maksimalno kinetično energijo, $E_{\max,k}$, ki izraža presežek energije fotona nad izstopnim delom:

$$E_{\max,k} = h\nu - e\phi \quad (3)$$

Maksimalna kinetična energija je povezana s tistimi elektroni, ki so izbiti iz neposredne bližine Fermijevega nivoja, slika 1. Če elektrone izbijemo iz globljih nivojev, slika 1, je njihova kinetična energija za ustrezno vrednost manjša, in sicer za vrednost vezne energije, E_B :

$$E_k = h\nu - E_B - e\phi \quad (4)$$



Slika 1. Shema energijskih nivojev pri fotoemisiji /5/

Ko nam je torej znana kinetična energija posameznega elementa, lahko po enačbi (4) izračunamo tudi vezno energijo. Če izvajamo eksperiment s fotoni, katerih energija je veliko večja od vrednosti izstopnega dela, bo spekter kinetične energije direktno izražal razporeditev zasedenih elektronskih stanj. Siegbahn in njegovi sodelavci z

1 Auger Electron Spectroscopy (AES)

2 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

3 Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS)

4 Ion Scattering Spectroscopy (ISS)

Univerze v Uppsali na Švedskem so opravili pionirske raziskave rentgenske fotoemisije in pokazali, da s to metodo lahko pridobimo podatke o kemijski sestavi analizirane površine /4/. Metodo so imenovali elektronska spektroskopija za kemijsko analizo ali **ESCA** (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). Danes se za to metodo uporablja drugačna oznaka, ki označuje vrsto vzbujevalnih delcev, namreč rentgenska fotoelektronska spektroskopija ali **XPS** (X-ray Photoelectron Spectroscopy), ko uporabljamo rentgenske žarke, in ultravijolična fotoelektronska spektroskopija ali **UPS** (Ultra-violet Photoelectron Spectroscopy), ko uporabljamo ultravijolično svetlobo.

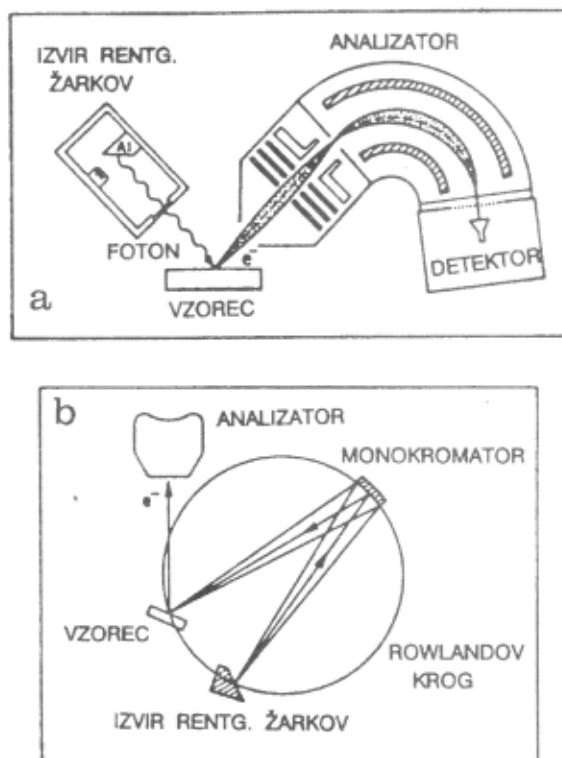
2 Instrumentacija

Osnovna procesa pri fotoelektronski spektroskopiji sta absorpcija kvanta rentgenske svetlobe z energijo $h\nu$ in izbijanje fotoelektrona, čigar kinetična energija je povezana z vezno energijo elektrona v atomu vzorca. Pri tem procesu vpadni fotoni v celoti prenesejo svojo energijo elektronu v trdni snovi. Kemijska analiza je potem zasnovana na meritvi energije elektrona, ki je izbit iz trdne snovi brez izgube energije. Na sliki 2a je prikazana shema rentgenskega fotoelektronskega spektrometra /5/.

Kot izvire rentgenskih žarkov običajno uporabljamo anode Mg ali Al. Izbiro izvira določa potreba po visokem fluksu fotoelektronov in dobri ločljivosti. Približno polovica rentgenskih žarkov, ki nastajajo z bombardiranjem anod Al ali Mg s curkom elektronov iz katode, so $K\alpha$ rentgenski žarki (odgovarjajo prehodu $2p_{3/2} \rightarrow 1s$). Žarki $K\alpha$ Mg imajo energijo 1253,6 eV in širino vrha 0,7 eV, medtem ko imajo žarki $K\alpha$ Al energijo 1486,6 eV in širino vrha 0,85 eV (širina vrha se nanaša na širino na polovični višini). Glede na energijo žarkov $K\alpha$ sta Mg in Al $K\alpha$ "mehka" rentgenska izvira. Danes so v večini komercialnih spektrometrov vgrajene dvojne anode⁵, ki omogočajo izbiro bodisi Mg ali Al izvira. Za večino aplikacij je ločljivost v spektru, ki je določena s širino vrha vzbujevalnega žarka, dovolj visoka. Da bi dosegli višjo ločljivost, lahko uporabimo monokromator, navadno kremenov kristal, ki rentgenski žarek natančno usmerja na vzorec, slika 2b. Pri uporabi monokromatorja se moramo zavedati, da bo povečanje ločljivosti spektra spremljalo ustrezno zmanjšanje intenzitete signala. Najboljši izvir predstavlja sinhrotronska svetloba, ki ustvarja kontinuirni spekter z mnogo večjo intenziteto od tiste, ki jo omogočajo klasični izviri rentgenskih žarkov. Žal zaradi omejenega dostopa do sinhrotrona njegova uporaba za kemijske preiskave še ni rutinska.

Žarek na poti od izvira do vzorca prehaja skozi režo, ki je iz materiala, prepustnega za rentgenske žarke, navadno Al ali Be, slika 2a. Po procesu fotoemisije merimo v analizatorju kinetično energijo nastalih fotoelektronov. Splošno poznamo dve vrsti analizatorjev: odklonske⁶, kjer elektroni potujejo vzdolž ekvipotencialnih linij, in zrcalne⁷, kjer elektroni potujejo prečno na ekvipotencialne linije. Pri odklonskih analizatorjih, slika 2a, obstaja potencialna razlika med dvema koncentričnima ploškama. Elektron

potuje skozi analizator, ne da bi pri tem spremenil svojo energijo. Sistem detekcije je zasnovan na "channeltronih", slika 2a, ki so cevi z visoko uporabnostjo iz polprevodnega stekla z visokim koeficientom sekundarne emisije (do 10^8).



Slika 2. Shema rentgenskega fotoelektronskega spektrometra (a) in sistema z monokromatorjem /6/

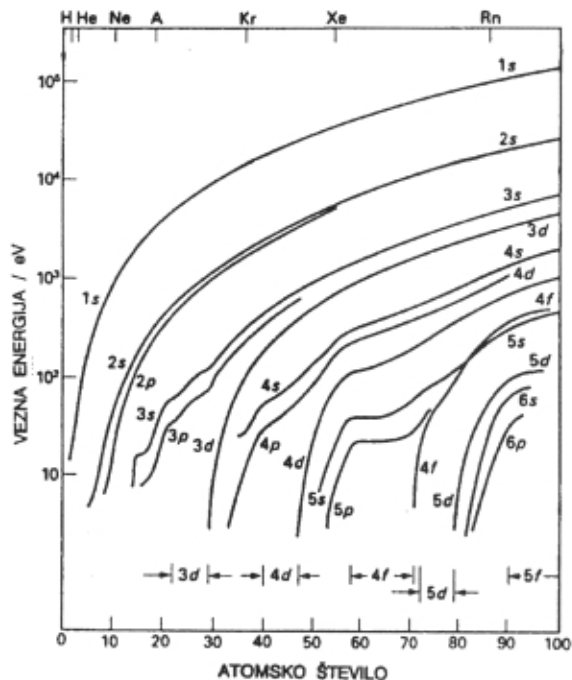
3 Značilni spektri

Kinetična (oziroma vezna) energija fotoelektrona je specifična za vsak posamezen element, kar predstavlja osnovo za **kemijsko analizo** z rentgensko fotoelektronsko spektroskopijo /5,6,7/. Kot je razvidno s slike 3, je vezna energija specifična tudi za vsak posamezen nivo v elementu. Vezne energije vrhov v spektrih fotoelektronov preiskovanih vzorcev primerjamo z znanimi podatki o veznih energijah za posamezne elemente, ki so tabelirani in dostopni v priročnikih /5/. Na ta način *kvalitativno* določimo sestavo površine preiskovanega vzorca.

Splošno so vrhovi, ki jih dobimo v spektru, vzbujenem z rentgenski žarki, posledica emisije treh vrst elektronov: notranjih, valenčnih in Augerjevih. Oglejmo si najprej celotni spekter, ki je bil posnet v širokem energijskem območju (0 - 1486,6 eV za Al $K\alpha$). Na absciso je nanesena vezna energija, na

5 twin anode
6 deflector-type
7 mirror-type

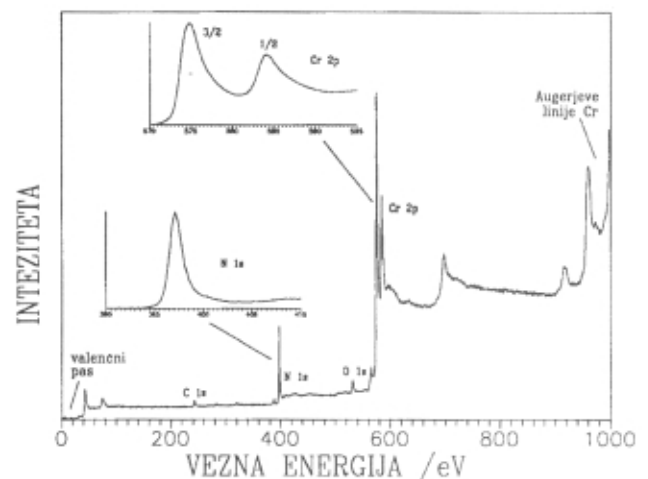
ordinato pa intenziteta, slika 4 /8/. Ostri vrhovi pri določenih veznih energijah odgovarjajo posameznim energijskim nivojem. Spekter na sliki 4 je bil posnet na površini ionsko jedkanega vzorca CrN. Pri veznih energijah 574,5 eV in 397,1 eV se pojavljata ostra vrhova, ki sta povezana s fotoelektroni Cr 2p in N 1s. Na površini je tudi nekaj kisika (O 1s), čigar signal se pojavlja pri 530 eV, kot tudi ogljika (C 1s) pri 287 eV. Oznaka vrha v spektru je sestavljena iz kemijskega simbola elementa, glavnega kvantnega števila n ($n=1,2,3,\dots$), stranskega kvantnega števila l (0,1,2,3 za nivoje s,p,d,f) in kvantnega števila j , ki predstavlja vsoto stranskega in spinskega kvantnega števila s , ki ima vrednost $\pm 1/2$, ($j=l+s$).



Slika 3. Vezne energije notranjih nivojev posameznih elementov /5/

Spekter, posnet v širokem območju energij, kaže prisotnost vseh elementov, ki so na površini vzorca. Če nas zanima samo spekter določenega elementa, ga posnamemo v ožjem energijskem območju. Na sliki 4 sta zgloda za Cr 2p in N 1s signal. Signal Cr 2p je sestavljen iz dveh vrhov, medtem ko kaže signal N 1s le en vrh. Pojav enega ali dveh vrhov v spektru je direktna posledica atomske strukture elementa. Elektronska stanja, katerih stransko kvantno število l je različno od nič, se kažejo v spektru kot dublet (npr. Cr 2p). Dva vrhova odgovarjata končnima stanjema $j_+=l+s=3/2$ in $j_-=l-s=1/2$, kjer je $l=1$ za nivo p in $s=\pm 1/2$, slika 4. Razmerje intenzitet vrhov je podano z razmerjem $(2j_++1)/(2j_++1)$, kar je 1:2 za $p_{1/2}:p_{3/2}$, 2:3 za $d_{3/2}:d_{5/2}$ in 3:4 za $f_{5/2}:f_{7/2}$ vrhove. Pri signalu dušika N 1s je stransko kvantno število l enako nič in je torej $j=1/2$. Vrh je enojen.

Poleg tega, da je kinetična energija fotoelektrona vsakega posameznega elementa specifična, je tudi odvisna od kemijskega okolja tega elementa. Ta pojav imenujemo **kemijski premik** in je v molekularnih sistemih povezan s stopnjo kovalentnosti. Odvisno od tipa vezi bo jedro odbijalo ali privlačilo valenčne elektrone. Splošno velja: čim večja je elektronegativnost vezanega elementa, tem večji bo prenos naboja in tudi večja bo vezna energija notranjih elektronov osnovnega elementa. Na sliki 5a je prikazan primer kemijskega premika fotoelektronov kromovega nitrida (CrN) in kromovega(III) oksida (Cr_2O_3) glede na fotoelektrone Cr 2p kovinskega kroma /8/. Z večanjem oksidacijskega števila kroma se torej postopoma večja tudi njegova vezna energija. Med kovinskim kromom in kromovim nitridom je kemijski premik le 0,3 eV, medtem ko se vrhova Cr 2p_{3/2} v kromovem nitridu in kromovem(III) oksidu razlikujeta za 1,6 eV. Pri titanovih spojinah, titanovem nitridu, TiN, in titanovem(IV) oksidu, TiO_2 , je pojav kemijskega premika še bolj izrazit, slika 5b /8/. Energija vrha Ti 2p_{3/2} v titanovem(IV) oksidu je kar za 4 eV višja od tiste v titanovem nitridu.

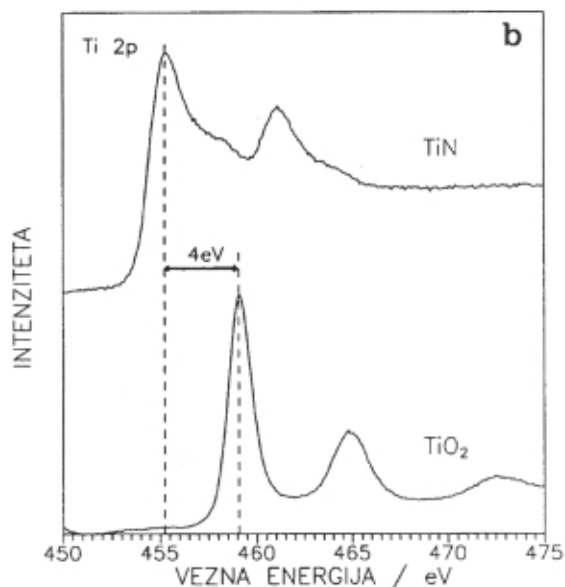
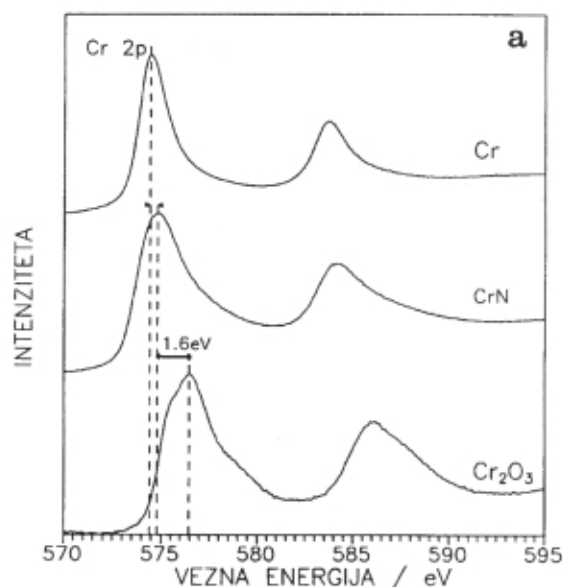


Slika 4. Zgled za **kemijsko analizo** - pregledni spekter, posnet na površini ionsko jedkanega vzorca kromovega nitrida /8/

Kemijski premik omogoča uporabo rentgenske fotoelektronske spektroskopije v **analitične namene**, za ugotavljanje posameznih oksidacijskih stanj atomov na površini trdne snovi.

Pri vzbujanju atomov nastajajo poleg fotoelektronov tudi Augerjevi elektroni, slika 4. Pozicije vrhov Augerjevih elektronov so znane in zbrane v priročnikih /5/. Za razliko od fotoelektronov pa kinetična energija Augerjevih elektronov ni odvisna od energije rentgenskih žarkov in se lahko s pozicijo Augerjevih vrhov preverja točnost kalibracije spektrometra.

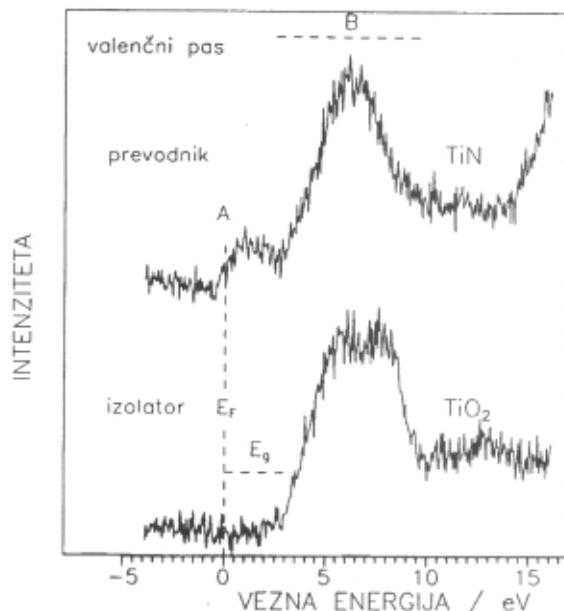
Valenčni nivoji so zasedeni z elektroni z nizko vezno energijo (od 0 do 20 eV), slika 4, in so vključeni



Slika 5. Zgled za **kemijski premik** - primerjava vrhov Cr 2p v Cr, CrN in Cr₂O₃ (a) in vrha Ti 2p v TiN in TiO₂ (b) [8]

v delokalizirane ali nevezne orbitale. Spekter je v tem področju sestavljen iz velikega števila bližnjih nivojev, ki tako tvorijo pas. Pri izolatorju je valenčni pas ločen od praznega prevodnega pasu, medtem ko se pri kovinah oba prekrivata. Najvišje ležeče zasedeno stanje se imenuje Fermijev nivo, E_F . V primeru rentgenske fotoelektronske spektroskopije je kinetična energija valenčnih elektronov takšna, da dobljena oblika spektra fotoelektronov valenčnega pasu dobro izraža začetno gostoto zasedenih stanj. Rentgenska fotoelektronska spektroskopija se lahko uporablja za študij tipa **kemijske vezi in elektronske strukture** materiala. Eksperimentalno določeno strukturo valenčnega pasu lahko primerjamo z teoretično izračunanim diagramom gostote stanj.

Kot zgled si oglejmo spektra valenčnih pasov TiN in TiO₂, slika 6 [8]. Titanov nitrid kaže izredne lastnosti, kot so na primer relativno visoka električna prevodnost, visoka temperatura tališča in visoka trdota. Struktura valenčnega pasu nam lahko razloži vzroke za tako kombinacijo lastnosti. Pri Fermijevem nivoju E_F obstaja določena gostota stanj (točka A), kar je karakteristično za kovine. Posledica tega je električna prevodnost titanovega nitrída. V območju energij od 3 do 10 eV, območje B, prihaja do prekrivanja kovinskih (Ti 3d) in nekovinskih (N 2s) nivojev, kar je značilnost kovalentnih spojin, kot so na primer diamantu podobne spojine. Delno kovalentni značaj kemijske vezi je odgovoren za visoko temperaturo tališča TiN in njegovo visoko trdoto. Končno, zaradi prenosa naboja od titanovih proti dušikovim atomom ima kemijska vez delno tudi ionski karakter. Nasprotno od titanovega nitrída pa pri titanovem (IV) oksidu leži Fermijev nivo znotraj prepovedane cone. Titanov (IV) oksid je zato označen kot izolator. Širina prepovedanega pasu, E_g , je približno 3 eV.



Slika 6. Zgled za analizo **elektronske strukture** - spektri valenčnega pasu TiN in TiO₂ [8]

4 Ločljivost in občutljivost

Rentgenski fotoelektronski spektri so dobljeni v zelo tanki plasti na površini vzorca. Da jim lahko izmerimo kinetično energijo, morajo fotoelektroni, ki nastajajo v globini trdne snovi preiti najprej do površine vzorca, potem pa skozi vakuum do analizatorja spektrometra. Že na poti skozi trdno snov se fotoelektroni, ki so nastali v globljih nivojih, neelastično sipajo, pri čemer se zmanjša njihova kinetična energija. Oster vrh, ki ga dobimo v spektru, se torej nanaša samo na tiste fotoelektrone, ki so nastali v neposredni bližini površine, in se na njihovi

poti kinetična energija ni spremenila. To pot imenujemo srednja neelastična prosta pot elektronov, λ_n , in je 2-3 nm, kar je obenem tudi globina analize, dosežena z rentgensko fotoelektronsko spektroskopijo. Srednja neelastična prosta pot elektronov je specifična za vsak element. Seah in Dench sta na podlagi analize velikega števila empiričnih podatkov prišla do enačbe, ki podaja razmerje med srednjo prosto potjo elektrona in kinetično energijo /5,9/. Za kinetične energije, večje od 150 eV, velja enačba:

$$\lambda_n = B \sqrt{E} \quad (5)$$

kjer je λ_n srednja prosta pot elektronov (nm), B konstanta (0,054 za elemente in 0,096 za anorganske spojine /9/) in E kinetična energija (eV).

Intenziteta posameznega signala v rentgenskem fotoelektronskem spektru je odvisna od fotoionizacijskega preseka, σ , srednje proste poti elektronov, λ , površinske hrapavosti, prisotnosti nečistoč in še nekaterih drugih parametrov. Vrednosti fotoionizacijskega preseka izračunamo iz masnih absorpcijskih koeficientov. Najpogosteje uporabljamo podatke po Scofieldu /10/. Vrednost fotoionizacijskega preseka vodika in helija je prenizka, zato ta dva elementa ne moremo zaznati v rentgenskem fotoelektronskem spektru.

Pri starejših komercialnih spektrometrih je analizirana površina vzorca reda velikosti nekaj mm². Uporaba visoko ločljive rentgenske fotoelektronske spektroskopije (SAXPS⁸) omogoča analizo manjše površine, do premera približno 100 μ m.

Na gladkih in čistih površinah vzorcev s homogeno sestavo lahko dosežemo občutljivost rentgenske fotoelektronske spektroskopije okrog 0,1 at. %. Priprava površine vzorca je pomembna za natančnost analize.

5 Kvantitativna analiza

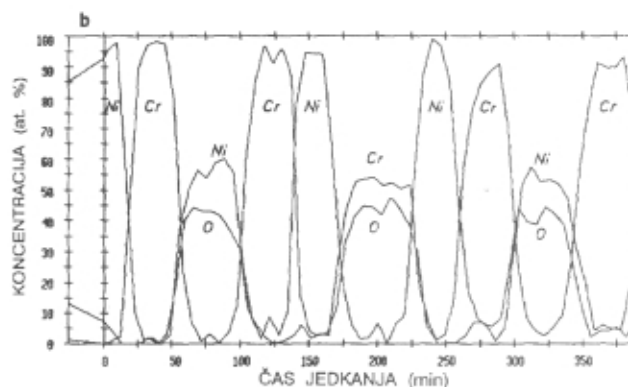
Intenziteta signala, ki odgovarja površini pod vrhom v spektru, je direktno proporcionalna koncentraciji tega elementa na površini. Rentgenska fotoelektronska spektroskopija zato omogoča poleg kvalitativne tudi kvantitativno kemijsko analizo vzorca. V enem izmed naslednjih prispevkov bosta evalvacija in kvantitativna analiza rentgenskih fotoelektronskih spektrov obravnavani posebej.

V kombinaciji z ionskim jedkanjem lahko izvajamo analizo tankih plasti po njihovi globini (*profilna analiza*). Na sliki 7 je primer profilne analize večplastnega vzorca Ni/Cr/NiO/Cr₂O₃ /11/.

6 Sklep

⁸ Small Area X-ray Photoelectron Spectroscopy (SAXPS)

Rentgenska fotoelektronska spektroskopija je ena od najpogosteje uporabljenih metod za analizo površin trdnih snovi. Možnost kvalitativne in kvantitativne kemijske analize ter pridobivanje informacij o oksidacijskem stanju posameznega elementa ji je odprla možnost uporabe na področjih, kjer preučujemo spremembe na površinah, ki so posledica različnih fizikalno-kemijskih procesov, na primer adsorpcije, desorpcije, oksidacije, korozije, pasivacije in drugih. Žal v Sloveniji rentgenskega fotoelektronskega spektrometera še nimamo in tako bomo tudi v prihodnosti prisiljeni izvajati analize v različnih laboratorijih v tujini.



Slika 7. Zgled za profilno analizo - globinski fotoelektronski spekter večplastnega vzorca Ni/Cr/NiO/Cr₂O₃ /11/

7 Literatura

- /1/ A. Zalar, *Vakuumist*, **22**(1), 6 (1991).
- /2/ S. Hofmann, *Surface and Interface Analysis*, **9**, 3 (1986).
- /3/ A. Einstein, *Annalen der Physik*, **17**, 132 (1905).
- /4/ K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P.F. Heden, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L.O. Werme, R. Manne, Y. Baer, "ESCA applied to free molecules", North Holland, Amsterdam (1969).
- /5/ "Practical Surface Analysis for AES and XPS", D. Briggs in M.P. Seah (urednika), John Wiley&Sons, Chichester, New York (1990).
- /6/ L.C. Feldman, J.W. Mayer, "Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis", North Holland, New York, Amsterdam, London (1986).
- /7/ "Solid State Chemistry Techniques", A.K. Cheetham in P. Day (urednika), Oxford Science Publications, New York (1987).
- /8/ I. Milošev, Doktorsko delo, Fakulteta za naravoslovje in tehnologijo, Univerza v Ljubljani (1993).
- /9/ M.P. Seah, W.A. Dench, *Surface and Interface Analysis*, **1**, 2 (1979).
- /10/ J.F. Scofield, *Journal of Electron Spectroscopies and Related Phenomena*, **8**, 129 (1976).
- /11/ A. Zalar, B. Praček, M. Drab, S. Hofmann, P. Panjan, V. Kraševac, *Vacuum*, **43**, 489 (1992).