

Kultananopartikkelien pinnan hapettumisen tutkiminen fotoelektronispektroskopiolla

Laura Jussila
LuK-tutkielma
Fysiikan tutkinto-ohjelma
Luonnontieteellinen tiedekunta
Oulun yliopisto
2021

Sisältö

1	Johdanto	2
2	Elektronirakenne	3
3	Teoria ja laitteisto	5
3.1	XPS—Fotoelektronispektroskopia	5
3.1.1	Elektronien energia-analysointilaitteisto	7
3.1.2	Röntgensäteilylähde	8
3.1.3	Muut laitteiston osat	9
3.2	Laserablaatio	9
3.3	Spektrin muodostuminen	10
4	Datan käsittely	12
5	Tulokset	13
6	Johtopäätökset ja pohdintaa	17

1 Johdanto

Kultananopartikkeleita on käytetty jo pitkään niin taiteessa, lääketieteessä kuin elektroniikassakin. Uusia ominaisuuksia ja sovellutuksia tutkitaan edelleen menestyksekkäästi. Nanomateriaalien koon ylärajan on yleisesti ajateltu olevan 100 nm [1].

Biologian ja lääketieteen aloilla nanopartikkelien käyttö on jo arkipäivää. Kultananopartikkelit absorboivat voimakkaasti valoa, joka voidaan sitten muuttaa lämmöksi. Tätä voidaan hyödyntää syövän ja muiden sairauksien hoidossa. Kultananopartikkeleita voidaan myös päällystää erilaisilla molekyyileillä, jolloin ne toimivat lääkkeiden kuljetusaineena. Useissa tutkimuksissa kultananopartikkelit on myös todettu tehokkaiksi luotaimiksi esimerkiksi syövän kuvantamisessa, ja ne toimivat hyvin kontrastina syönsairauksien, syövän ja taudinaiheuttajien diagnosoinnissa. [2]

Teknologian kehityksen myötä elektroniikka muuttuu yhä pienemmäksi ja nanoluokan partikkelit saavat yhä tärkeemmän roolin. Kultananopartikkeleita käytetään johtimina niin tulostinmusteissa kuin elektronisissa siruissakin. Jälkimmäisessä niitä käytetään muun muassa yhdistämään vastuksia, johtimia ja muita elementtejä. [3]

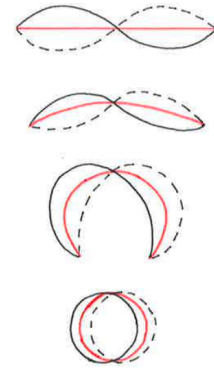
Muinaisen Rooman ajoista lähtien kultaa on käytetty lasin värjäämiseen eri punaisen sävyisiksi. Pienet hiukkaset sirottavat paremmin sinistä valoa, jolloin lasi näkyy katsojalle punaisena. Väri riippuu nanopartikkelien koosta ja muodosta. Eri värejä saatiin aikaan käyttämällä myös muita aineita tai metalliyhdisteitä [4]. Nykyään lasi voidaan värjätä käyttämällä niin kutsuttua kolloidista kultaa, joka käytännössä tarkoittaa nestettä, jossa leijuu kultapartikkeleita [5].

Tämä LuK-tutkielma pohjautuu dataan tutkimuksesta, jonka yksi osa oli kartoittaa kultananopartikkelien koostumusta. Röntgenfotoelektronispektroskopiaa (XPS) käyttäen tutkittiin mitä aineita kullaa lisäksi näytteestä löytyi, erityisesti kiinnosti löytyykö happea, eli olivatko nanopartikkelit hapettuneet. Tutkimuksesta tehty artikkeli löytyy nimellä *Assessing the surface oxidation state of free-standing gold nanoparticles produced by laser ablation*. [6]

Aluksi tutkielmassa käsitellään hieman kiinteän aineen muodostumista ja ominaisuuksia, jonka jälkeen käydään läpi fotoelektronispektroskopian perusteita ja laitteiston toimintaa. Käydään läpi myös, miten kultananopartikkelit valmistettiin ja miten laitteistosta saadaan ulos tulkittavia spektrejä. Lopuksi tarkastellaan saatua dataa ja tehdään johtopäätökset vertailukohteiden perusteella.

2 Elektronirakenne

Kaikki maailman aine muodostuu atomeista, jotka koostuvat positiivisesti varautuneesta ytimeistä ja sitä kiertävistä negatiivisesti varatuista elektroneista. Ydin voidaan jakaa vielä positiivisesti varautuneisiin protoneihin ja neutraaleihin neutroneihin [7]. Bohrin atomimallin mukaan elektronit kiertävät atomin ydintä tarkasti määrätyillä radoilla, siinä missä kvanttimekaniikan orbitaalit kertovat alueen, missä elektroni todennäköisimmin sijaitsee. Elektronit eivät kuitenkaan kierrä ydintä samoin kuin planeetat aurinkoa. Ympyräradalla olevalla kappaleella on kiihtyvyys ja kiihtyvässä liikkeessä oleva hiukkanen säteilee energiaa. Tällöin elektronin liike-energia vähenisi ja se lähtisi syöksykierteellä kohti ydintä. Sen sijaan elektronit ovat ytimen ympärillä seisovina aaltoina, joiden aallonpituus on de Broglie aallon monikerta. Tätä havainnollistaa oheinen kuva 1, jonka olen piirtänyt mukailen Arthur Beiserin teosta *Concepts of modern physics* [8].



Kuva 1: Punainen viiva on elektronin reitti, ja musta on de Broglie aalto.

Pyrin selittämään, mitä ovat elektronien orbitaalit ja miten niitä merkitään. Esimerkkinä käytän kullon $4f_{7/2}$ ja $4f_{5/2}$ orbitaaleja, jotka ovat olennaisia tutkielmani kannalta. Ennen näihin syöksymistä on syytä mainita kvanttiluvut, jotka siis yhdessä kertovat, missä kvanttitilassa systeemi on. Elektroneista puhuttaessa mainitaan yleensä pääkvanttiluku n , ratakvanttiluku l (engl. orbital quantum number), magneettinen kvanttiluku m_l , spinmagneettinen kvanttiluku m_s ja spinkvanttiluku s . [8]

Pääkvanttiluku kertoo elektronin energiatason ja keskimääräisen etäisyyden ytimeistä. Elektronit, joilla on sama pääkvanttiluku muodostavat pääkuoret, joita merkitään K, L, M, N, O, ..., joita siis vastaavat kvanttiluvut $n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$ [8]

Ratakvanttiluku määrittää elektronin rataliikemäärämomentin L suuruuden. Saman ratakvanttiluvun elektronit muodostavat alikuoret. Näitä merkitään s, p, d, f, g, h, ..., joita vastaavat kvanttiluvut $l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots, (n - 1)$. [8]

Magneettisen kvanttiluvun m_l avulla voidaan selvittää alikuoren orbitaalien lukumäärä. Magneettinen kvanttiluku voi saada arvot $m_l = -l, -l+1, -l+2, \dots, 0, \dots, l-2, l-1, l$, joiden avulla orbitaalien lukumäärä voidaan laskea kaavalla $2l + 1$. [9]

Esimerkkini kannalta oleellista on myös mainita spin-rata vuorovaikutus, joka pilkkoo alikuoret $l \pm \frac{1}{2}$ orbitaaleiksi, joita merkitään alaindeksillä j . Alikuorelle mahtuvien elektronien lukumäärä voidaan laskea kaavalla $j \cdot 2 + 1$. [10]

Elektroneilla on myös sisäinen impulssimomentti, spin, johon liittyy kvanttiluvut s ja m_s . Spinkvanttiluku s voi saada vain arvon $\frac{1}{2}$. Spinmagneettinen kvanttiluku m_s kertoo elektronin pyörimissuunnan oman akselinsa ympäri ja saa arvot $\pm \frac{1}{2}$. [9]

Atomissa elektronit asettuvat kuorilleen siten, että systeemin energia on pienin mahdollinen. Elektronien lukumäärä kuorilla määräytyy Paulin kielto säännön mukaan. Tämä tarkoittaa, että saman kuoren kahdella elektronilla kaikki kvanttiluvut eivät saa olla samoja. Kullekin orbitaalille mahtuu siis korkeintaan kaksi elektronia, sillä jos kyseisen orbitaalin kvanttiluvut n, l ja m_l ovat samoja, täytyy spinmagneettinen kvanttiluku olla eri. [9]

Esimerkki: Jos $n = 2$, l saa arvot 0 ja 1. Alikuorta $l = 0$ vastaava magneettinen kvanttiluku saa arvon $m_l = 0$. Kaavalla $2l + 1$ saadaan orbitaalien lukumääräksi $2 \cdot 0 + 1 = 1$, jolle mahtuu siis kaksi elektronia. Elektronien lukumäärä alikuorella $l = 0$ on siis

kaksi. Alikuorta $l = 1$ vastaavat magneettiset kvanttiluvut $m_l = -1, 0, 1$. Orbitaaleja on nyt $2 \cdot 1 + 1 = 3$, joista jokaiselle mahtuu kaksi elektronia. Alikuorelle $l = 1$ mahtuu siis yhteensä kuusi elektronia. Asiaa selventää oheinen taulukko 1.

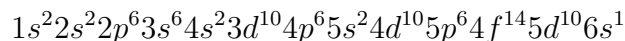
Taulukko 1

n	l	m_l	elektronien lkm
1	0 (1s)	0	2
2	0 (2s)	0	2
	1 (2p)	-1,0,1	2+2+2=6

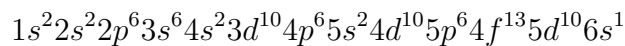
Esimerkki kuorien täyttymisestä.

Nyt voidaan selittää kultaorbitaali seuraavasti: 4 kertoo pääkvanttiluvun n , f tarkoittaa ratakvanttilukua $l = 3$, ja $j = \frac{7}{2}$ saadaan kun lasketaan $j = 3 + \frac{1}{2} = \frac{7}{2}$. Orbitaalille mahtuu siis $\frac{7}{2} \cdot 2 + 1 = 8$ elektronia. Jos l ja s vektorit osoittavat päinvastaisiin suuntiin saadaan $j = 3 - \frac{1}{2} = \frac{5}{2}$, jolloin orbitaalille mahtuu $\frac{5}{2} \cdot 2 + 1 = 6$ elektronia.

Näillä tiedoilla voimme rakentaa aineen elektronikonfiguraation, joka kuvaa elektronien sijoittumista kuorille. Ensin merkitään pääkvanttiluku, sitten ratakvanttiluku kirjaimella ja lopuksi laitetaan yläindeksiin elektronien lukumäärä. Kullalla on 79 elektronia ja sen elektronikonfiguraatio on



Kun on kyse raskaammista alkuaineista kuorien täyttymisjärjestys vaihtelee ja kullan kuori $5d$ täyttyy ennen $6s$ kuorta. Kun kulta ionisoituu elektronikonfiguraatio on muotoa



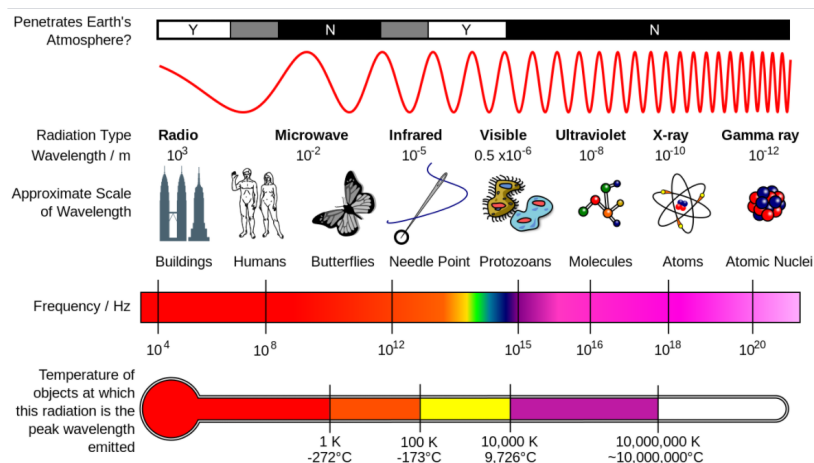
Kiinteä aine muodostuu, kun atomit muodostavat sidoksia jakamalla elektroneita. Aineen ominaisuuksiin, kuten sähkönjohtavuuteen ja ulkonäköön vaikuttavia tekijöitä on monia. Muun muassa miten atomit ovat järjestäytyneet, eli muodostavatko ne säännöllisiä kiteitä (kuten kulta) vai puuttuuko toistuva rakenne täysin, eli onko aine amorfista (esim. lasi), sekä se miten elektronit jakautuvat atomien kesken vaikuttavat osaltaan aineen yksilöllisiin ominaisuuksiin. Kiinteässä aineessa atomit ovat tiukasti kiinni toisissaan, mutta pääsevät värähtelemään paikoillaan. Metalleissa elektronit voivat vapaasti vaeltaa aineessa johtavuuskaistalla, josta lisää myöhemmin. [11]

Elektronijakaumaa voidaan kuvata myös hapetusluvun avulla. Atomin hapetusluku kovalenttisessa yhdisteessä määritellään kuvitteellisena varauksena, joka atomilla olisi, jos elektronit olisi jaettu tasan samanlaisten toisiinsa sitoutuneiden atomien välille. Eri-laisten atomien kohdalla kaikki elektronit osoitettaisiin kunkin sidoksen siihen atomiin, jolla on niihin suurin vetovoima. [12] Kullalla on kaksi hapetuslukua +I ja +III, joista jälkimmäinen on pysyvämpi [7].

3 Teoria ja laitteisto

3.1 XPS—Fotoelektronispektroskopia

XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy), usein myös ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) on fotoelektronispektroskopian muoto, jossa röntgensäteillä irroteetaan elektroneja materiaalin pinnasta. XPS:n tarkoituksena on muun muassa määrittää aineen kemiallista koostumusta ja mitä epäpuhtauksia näytteen pinnalta löytyy. Röntgensäteet ovat sähkömagneettisen säteilyn laji, jonka aallonpituus on 0.01 ja 10 nanometrin välillä. Sähkömagneettinen säteily koostuu fotoneista, massattomista hiukkasista, jotka kulkevat valon nopeudella. Mitä lyhempi aallonpituus säteilyllä on, sitä suurempi on sen taajuus ja näin ollen energia. Tämä käy ilmi aaltoliikkeen perusyhtälöstä $\lambda = \frac{v}{f}$, jossa λ on aallonpituus, f on säteilyn taajuus ja v on aallon etenemisnopeus, joka on nyt siis valonnopeus c . Kuten kuvasta 2 nähdään sähkömagneettisen säteilyn spektri jaetaan alueisiin aallonpituuden perusteella pisimmästä lyhimpään seuraavasti: radio- ja mikroaallot, infrapunäsäteily, näkyvä valo, ultravioletti-, röntgen- ja gammasäteily. Röntgensäteilyn aallonpituus on siis huomattavasti lyhempi kuin näkyvän valon.

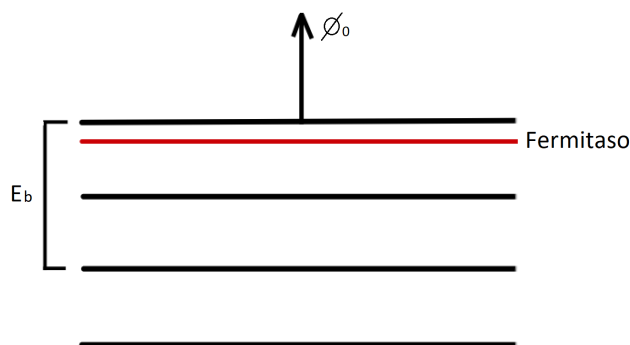


Kuva 2: Sähkömagneettisen säteilyn spektri (Wikimedia Commons, käyttäjä Inductiveload, https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/c/cf/EM_Spectrum_Properties_edit.svg

(CC BY-SA 3.0))

XPS perustuu pääosin valosähköiseen ilmiöön, sillä käytetyt röntgensäteet ovat melko matalaenergisiä — siis pehmeitä röntgensäteitä. Valosähköisessä ilmiössä metallin, tai jonkun muun aineen, pintaa ammutaan tietyn energian fotoneilla, jolloin pinnasta irtoaa elektroneita. Irronneita elektroneita kutsutaan fotoelektroneiksi.

Nyt elektronit voivat joko siirtyä korkeammalle energiatasolle eli virittyä tai lähteä kokonaan atomin vaikutuspiiristä, jolloin atomi ionisoituu. Fotoelektronin liike-energia saadaan kaavasta $E_k = h\nu - E_b$, jossa h on Planckin vakio, ν on fotonin energia ja E_b on elektronin sidosenergia, siis energia, joka vaaditaan elektronin ionisoitumiseen. Metalleille elektronin ionisaatioenergia lasketaan työfunktion ϕ_0 avulla. Työfunktio on se energia, joka tarvitaan irrottamaan elektroni Fermi-tasolta, eli atomin ylimmältä miehitetyltä energiatilalta. Tätä havainnollistaa kuva 3. Alempien energiatasojen elektronien ionisaatioenergia lasketaan siis kaavalla $E_i = \phi_0 + E_b$. Elektronin liike-energian yhtälö saa siis muodon $E_k = h\nu - E_b - \phi_0$. [13]

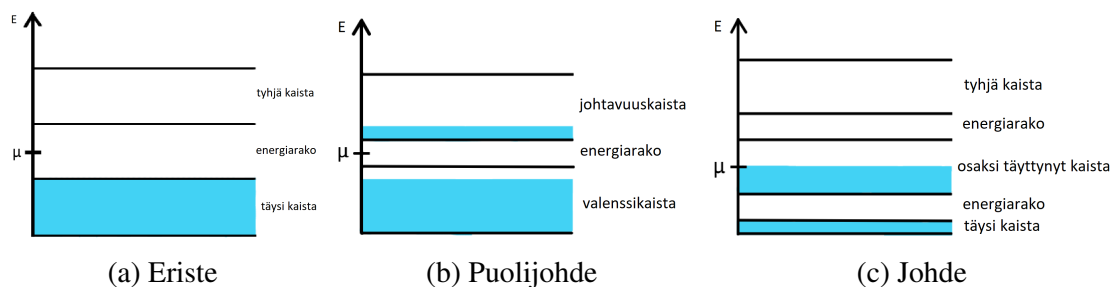


Kuva 3: Metalleille fermi-taso on käytännössä sama kuin ylin miehitetty taso.

Jotta saataisiin selville, onko näytteessä alkuainekullan lisäksi kultaa, joka on sitoutunut happiatomeihin, voidaan tutkia kemiallista siirtymää. Ilmiö aiheutuu, kun happiatomi muodostaa sidoksen kulta-atomin kanssa ja nämä jakavat elektroneja. Tämä muuttaa sisäkuorten elektronien sidosenergioita muuttamalla ulkokuorten varjostusta sisäelektroneihin, mikä voidaan havaita muutoksina spektrissä [14]. Kemiallisen siirtymän avulla voidaan erottaa toisistaan myös pinta- ja bulkkiatomit, sillä pinta-atomit saavat osakseen vähemmän varjostusta kuin syvemmällä näytteessä olevat atomit [15].

Pohditaan hieman tarkemmin miksi metallin eli johteen pinnalta on helpompi irrottaa elektroneja kuin eristeen. Elektronit asettuvat aineessa energiatasoille, jotka täyttyvät alhaalta lukien fermi-tasoon asti. Kiinteässä aineessa on paljon atomeita lähekkäin, jolloin elektronien energiatasot lomittuvat ja muodostuu energiakaistoja/-vöitä. Kaistat voivat olla tyhjiä, täysiä tai vaan osittain täynnä. Täysi kaista on valenssikaista ja osittain täysi on johtavuuskaista. Kaistojen välissä on energiarakoja, joiden leveys osaltaan vaikuttaa aineen sähkönjohtavuuteen. Eristeillä rako valenssi- ja johtavuusvyön välillä on leveä, eikä johtavuusvyölle siksi pääse virittymään elektroneja. Eristeiden johtavuusvyö on siis tyhjänä sähköä kuljettavista elektroneista, eikä eriste siis johda sähköä. Puolijohteilla vastaava rako kaistojen välillä on kapea ja elektroneja virittyy johtavuuskaistalle pelkästään lämpötilankin takia. Tämän vuoksi puolijohteet ovat erinomaisia materiaaleja elektroniikassa. [11]

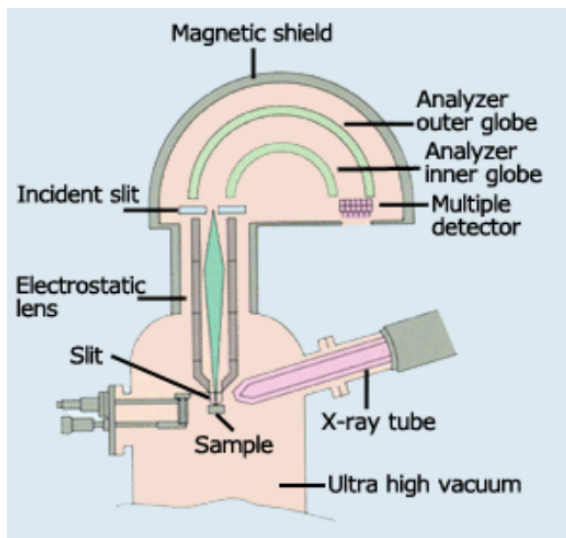
Puhtaissa puolijohteissa ja eristeissä fermi-taso on suunnilleen energiaraon puolivälissä. Johteilla fermi-taso sijoittuu osaksi täyttyneeseen kaistaan [11]. Seuraavissa kuvissa 4a, 4b ja 4c on havainnollistettu kaistojen täyttymistä energian kasvaessa. Fermi-tasoa kuvaa merkki μ .



Kuva 4: Energiatasot eristeelle, puolijohteelle ja johteelle.

3.1.1 Elektronien energia-analysaattori

Elektronispektrometrien päätarkoitus on erotella vapaat elektronit niiden liike-energian perusteella, vähän samalla tavalla kuin prisma erottelee valonsäteet aallonpituuden mukaan. Spektrometri muodostaa jakauman, joka siis kertoo kuinka paljon minkäkin energian elektroneja on. Elektronispektrometrin suunnittelussa kaksi tärkeintä tavoitetta ovat korkea energioresoluutio ja transmissio. Korkealla resoluutiolla pyritään saamaan energiaero erotettavissa olevien elektronien välillä mahdollisimman pieneksi. Transmissio puolestaan tarkoittaa kuinka tehokkaasti spektrometri kerää elektroneja. Kuitenkin nämä ominaisuudet ovat ristiriidassa. Resoluutiota kasvattamalla transmissio pienenee ja päinvastoin. Spektrometrin suunnittelussa pyritäänkin löytämään tasapaino näiden välillä. [13]



Kuva 5: Fotoelektronispektrometri <https://www.jeol.co.jp/en/science/xps.html>
Copyright © JEOL Ltd.

analyysointiin niin kutsutulla läpäisyenergiällä E_l , jonka suuruus on $E_l = E_0 - eV_h$. Tätä elektroneja sähkökentällä hidastavaa laitetta kutsutaan elektronilinsiksi. Elektronien hidastamisen lisäksi linssi myös ohjaa niitä, samalla tavalla kuin lasiset linssit ohjaavat ja fokuoivat näkyviä valonsäteitä. [13]

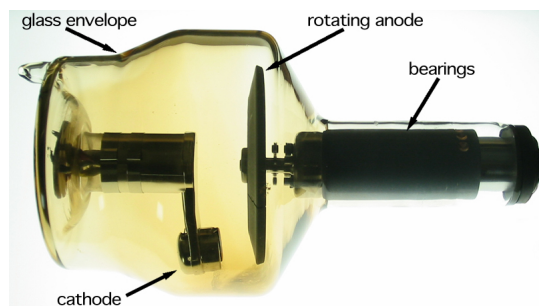
Puolipalloanalyysointilaitteet ovat yleisimmin käytettyjä elektronispektrometrejä, sillä niillä päästään hyvin suuriin resoluutioihin. Etuna on myös polttotasoa (engl.focal plane), jolla saadaan eri liike-energioiden elektronit kohdistumaan eri kohtiin ulostuloaukkoa (engl.exit slit), jolloin voidaan käyttää modernimpaa paikkaherkkää detektoria (position sensitive detector), joka parantaa huomattavasti resoluutiota. Tämän tutkimuksen laitteistossa käytettiin kuitenkin kanavamonistinputkea (engl. channeltron, channel electron multiplier). [13]

Jotta saataisiin tietoa intensiteetistä halutulla liike-energialla, täytyy ulostuloaukon läpi mennyt elektronit laskea. Yksittäisen elektronin liike-energia on kuitenkin liian pieni mitattavaksi, sillä se ei luo kunnollista pulssia. Pienin havaittava varauspulssi on luokkaa 10^6 elektronia. Detektorin täytyy siis monistaa elektronit. Tähän käytetään kanavamonistinputkea. Putki on torven mallinen laite, jonka sisäpinta on helposti ionisoituvaa materiaalia. Elektronit saapuvat putkeen ja törmätessään irrottavat lisää elektroneja ja nä-

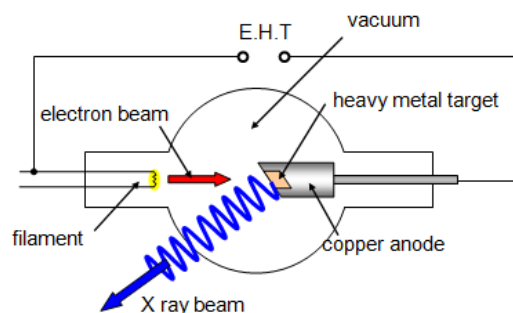
mä irronneet elektronit irrottavat uusia elektroneja ja niin edelleen. Putken käyrä muoto mahdollistaa sen, että uusia elektroneja syntyy mahdollisimman paljon. Putkeen on liitetty myös positiivinen varaus, jotta irtoavat elektronit kiihtyvät ennen kuin ne törmäävät uudestaan putken seinämään. [13]

3.1.2 Röntgensäteilylähde

Tutkimuksessa näytettä siis ammuttiin röntgensäteillä. Nämä säteet muodostuvat röntgenputkessa, jossa katodia eli hehkulankaa kuumennetaan siten, että siitä irtoaa elektroneja. Nämä elektronit matkaavat tässä tapauksessa alumiinista valmistetulle anodille, jossa ne sitten synnyttävät röntgensäteitä. Katodin ja anodin välillä on jännite-/potentiaaliero, jolla elektronit kiihdytetään, jotta niiden energia riittäisi röntgensäteiden tuottamiseksi. Mitä suurempaa jännite-eroa käytetään, sitä enemmän elektroneilla on liike-energiaa ja sitä lyhyempi on röntgensäteiden alloonpituus. Putken sisällä on tyhjiö, jotta elektronit eivät menettäisi energiaansa matkanvarrella. Putken rakenne selkeää kuvista 6 ja 7 [8]. Röntgenputken jälkeen tulee kaareva kidemonokromaattori, joka taittaa ja fokuoisi röntgensäteet siten että syntyneellä säteellä on kapeampi aallonpituusjakauma [16].



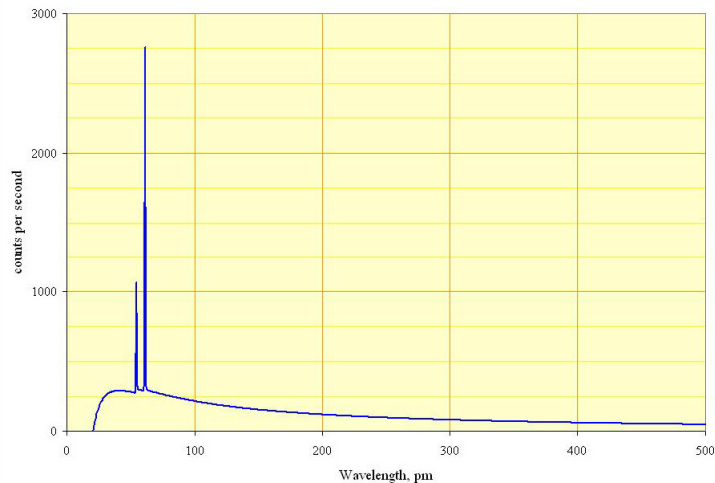
Kuva 6: Tyypillinen röntgenputki pyörivällä anodilla. (Wikimedia Commons, käyttäjä Daniel W. Rickey, https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/d/d5/Rotating_anode_x-ray_tube_%28labeled%29.jpg (CC BY-SA 3.0))



Kuva 7: Kaavakuva röntgenputkesta. (PhysicsOpenLab <http://physicsopenlab.org/2017/10/24/x-ray-generator/> (CC BY 4.0))

Röntgensäteet syntyvät putkessa kahdella tavalla. Jarrutussäteily syntyy, kun kiihdytetty hiukkanen säteilee sähkömagneettista säteilyä. Nyt elektronit hidastuvat voimakkaasti törmätessään anodiin ja säteilevät röntgenaaltoja. Ilmiössä pieni osa elektronien liike-energiasta E_k muuttuu fotonin energiaksi $h\nu$. Näin syntyneelle säteilylle on myös saksankielinen nimi bremsstrahlung. Tällä tavalla syntyy suurin osa röntgenputken säteilystä. Elektronin törmätessä anodiin se saattaa irrottaa muita elektroneja anodin pinnalta. Tällöin irronneen elektronin jättämä aukko pyrkii täyttymään korkeampien energiatasojen elektroneilla. Kun elektroni siirtyy energiatasolta eli kuorelta toiselle vapautuu fotoni, jonka aallonpituus on aineelle ominainen. Tätä kutsutaan karakteristiseksi säteilyksi. Tässä tutkimuksessa käytetty säteily syntyy, kun siirtymä tapahtuu L-kuorelta K-kuorelle, eli tapahtuu $K\alpha$ -siirtymä. Yhdessä nämä emittoituvat röntgensäteet muodostavat spektrin, jossa jarrutussäteily on tasainen käyrä ja karakteristinen säteily näkyy piikkeinä. Tämä näkyy hyvin kuvasta 8. Spektristä valitaan karakteristinen säteily monokromaattorilla ja sitä käytetään sitten irrottamaan elektroneja näytteestä. [8]

Kun muistellaan aiempaa elektronin liike-energian kaavaa $E_k = h\nu - E_b$, jossa siis $h\nu$ on röntgensäteilyemme energia, voidaan todeta, että on käytännöllisintä valita täksi energiaksi jokin karakteristisista säteilyistä. Kun valittu energia on kapealla alueella liike-energia saa tarkempia arvoja ja myös sidosenergia voidaan määrittää tarkemmin. Karakteristinen säteily erotellaan muusta röntgensäteilystä monokromaattorilla. Jos näyte laitetaisiin anodin paikalle röntgenputkella saatua säteilyä voitaisiin käyttää alkuaineanalyysissä, mutta kemialliseen analyysiin se ei käy. Röntgenspektrin piikit ovat huomattavasti leveämpiä kuin XPS:llä saadut ja tarjoavat siten vähemmän informaatiota.



Kuva 8: Röntgenspektri, josta voidaan selkeästi havaita jarrutussäteily ja karakteristiset piikit. (Wikimedia Commons käyttäjä LinguisticDemographer, <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/5/5c/TubeSpectrum.jpg> Public Domain)

3.1.3 Muut laitteiston osat

Elektronien energia-analysaattorin ja röntgensäteilylähteen lisäksi laitteistoon kuuluu myös valmistelukammio ja argonsputteerointilaitteisto, jolla näyte puhdistetaan. Laitteiston sisällä ylläpidetään tyhjiötä, jotta ylimääräiset hiukkaset eivät häiritsisi mittauksia. Normaali ilmapaineessa elektronit törmäilisivät muihin hiukkasiin ja molekyyliin ja menettäisivät liike-energiaa tai muuttaisivat kulkureittejään. Laitteiston sisällä vallitsee erittäin voimakas tyhjiö (engl. ultrahigh vacuum), noin $10^{-12} - 10^{-9} \text{ torr}$ tai 10^{-7} Pa . Tällöisen tyhjiön pumppaamiseen menee aikaa, joten näyte laitetaan ensin valmistelukammioon, johon pumpataan noin 10^{-2} torr tyhjiö, josta näyte sitten siirretään niin kutsutulla manipulaattorilla paikalleen ja se on valmis tutkittavaksi. [13]

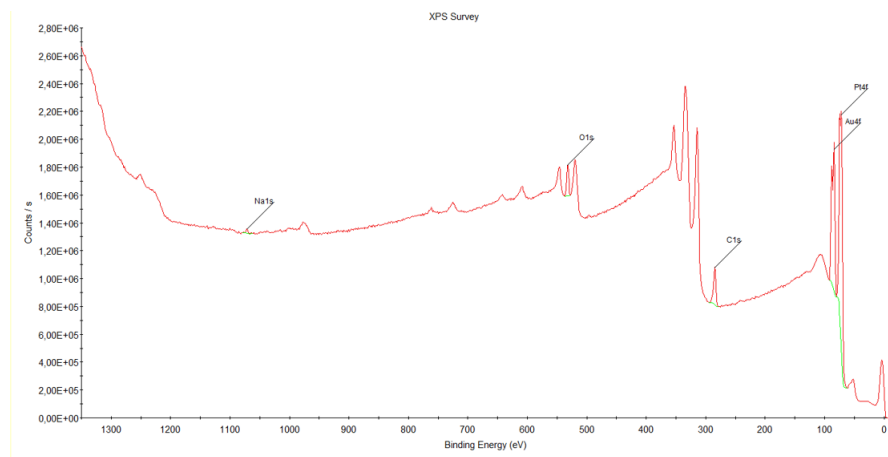
3.2 Laserablaatio

Tutkimuksessa käytetyt kultananopartikkelit valmistettiin laserablaatio-menetelmällä, jossa kiinteältä pinnalta poistetaan materiaalia lasersäteellä [17]. Yleensä laserablaatio viittaa materiaalin poistamiseen pulssitetulla laserilla, mutta myös jatkuvan lasersäteiden käyttö on mahdollista, jos intensiteetti on tarpeeksi korkea [17]. Yleinen määritelmä nanomateriaalin ylärajalle on 100 nm, mutta monia kiintoisia ominaisuuksia ilmenee kun nanopartikkelien koko on 10 nm tai pienempi [1]. Menetelmän etuna on, että sillä voidaan

valmistaa nanopartikkeleja, joiden pinta on hyvin puhdasta kultaa. Näytteet valmisti IM-RA America, Inc. Laserablaation voidaan ajatella olevan niin kutsuttu "ylhäältä alas"(top down) -menetelmä, joka perustuu partikkelien hajottamiseen suuremmasta kappaleesta. Tällä tavoin voidaan tuottaa suurempia määriä nanopartikkeleita, mutta niiden koon hallitseminen on hankalampaa [18]. Kultananopartikkeleita voidaan valmistaa myös muilla menetelmillä, kuten pelkistämällä kultasuolaa. Tähän tarvitaan kuitenkin pelkistimiä, liuottimia ja stabilointiaineita, jolloin lopputulos ei ole yhtä puhdas kuin laserablaatiolla – pääasiassa pelkistysaine- ja anionijäämien vuoksi [19]. Tällaiset kemialliset menetelmät ovat vastaavasti "alhaalta ylös"(bottom up) -menetelmiä, joissa partikkelit muodostetaan pienemmistä hiukkasista. Tällä menetelmällä partikkelien kokoa ja muotoa voidaan hallita helpommin, mutta niiden laatu kärsii [18].

3.3 Spektrin muodostuminen

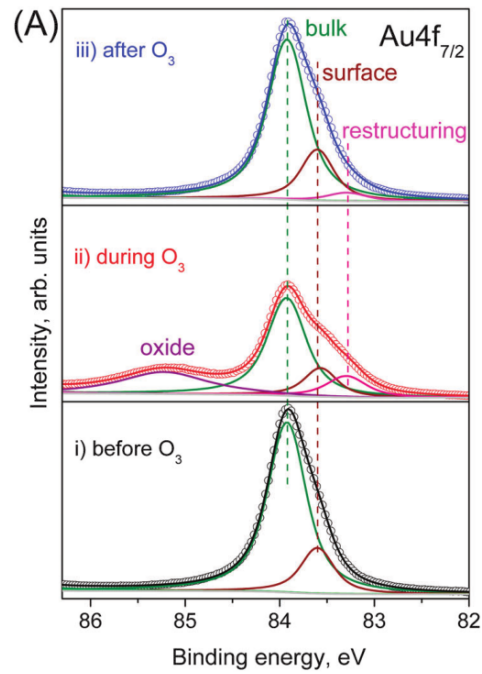
Miten alla olevassa kuvassa oleva spektri lopulta saatiin aikaan? Kun röntgensäteet irrottavat elektronit substraatista ne matkaavat linssiin. Linssi valikoi tietyn liike-energian elektronit muuttamalla jännitettä ja päästää ne läpi puolipalloanalyssaattorin kautta kanavamonistinputkelle, jonka tuottamat signaalit lasketaan ja merkitään kuvaajaan. Sama toistetaan usealle eri liike-energialle, jolloin muodostuu survey-spektri kutsuttu kuvaaja 9. Survey-spektri on ikään kuin alkuaineanalyysi, josta nähdään mitä aineita näyte sisältää. Tämän jälkeen mitataan tarkemmin tutkittavien aineiden spektrit.



Kuva 9: XPS survey platina substraattilla.

Survey-spektristä nähdään, että tausta (kuvassa vihreä viiva) kasvaa sidosenergian mukana. Yksi selitys tälle on, että kun näytteestä ionisoidut fotoelektronit matkaavat kiinteän aineen läpi, niillä on hyvä mahdollisuus siirtää energiaa ympäröivistä elektroneista ja menettää energiaa. Spektrometri laskee nämä elektronit korkeamman sidosenergian elektroneiksi. Nämä näkyvät sitten taustalla fotoionisaatiopiikkien vasemmalla puolella siinä kohtaa johon niiden olisi alun perin kuulunut mennä, mikä aiheuttaa taustan porrastyyppisen nousun [14]. Myös muita taustaan vaikuttavia tekijöitä on. Fotoelektronien sironta laitteiston pinnasta ja jäljellä olevista kaasuhiukkasista näkyy taustalla. Fotoionisaatiosta jäänyt aukko elektronikuoreen voi johtaa Auger-siirtymään, josta syntynyt fotoni saattaa ionisoida atomin uudelleen. Lähtenyt elektroni kutsutaan Auger-elektroniksi. Ionisaatiota tai Auger-siirtymää saattaa seurata satelliittisiirtymä, jossa toinen elektroni virittyy pääsiirtymän aikana [13].

Kemiallinen siirtymä havaitaan spektrissä piikkien siirtymänä ja uusina oksidipiikkeinä. Seuraavassa kuvassa 10 on esitetty kullan $4f_{7/2}$ -piikin muutos kun näytettä on altistettu otsonille. Keskimmaisessä kuvassa nähdään oksidi-komponentti suurimmalla sidosenergialla [20].



Kuva 10: Kullan $4f_{7/2}$ -piikin muutos otsonille altistettaessa. [20](CC3.0).

4 Datan käsittely

Datan käsittelyyn käytettiin Advantage nimistä ohjelmaa, josta saatiin siis aiemmin esitetty survey-spektri ja tuloksissa olevat kuvaajat. Advantage on ThermoFisher Scientificin ohjelmistopaketti, jota käytetään niin laitteiston toiminnan ohjailuun kuin datan käsittelyynkin [21]. Erilaisten atomien suhteelliset lukumäärät selvitetään arvioimalla piikkien pinta-aloja taustan yläpuolelta [22]. Tässä työssä tausta poistettiin spektristä smart-funktiolla, joka huomioi myös aiemmin mainitun taustan kasvun jokaisen piikin jälkeen. Smart-funktio pohjautuu Shirley-funktioon, mutta rajoittaa lisäksi taustaa siten, ettei sen intensiteetti voi olla datapisteitä suurempi [21].

Seuraavaksi datapisteisiin pyrittiin sovittamaan piikkejä käyttäen Gaussin ja Lorenzin funktioita. XPS-piikki voidaan kuvata näiden konvoluutiona, josta Advantagessa käytetään lyhennettä L/G mix. Gaussin funktio mallintaa mittaustulosta ja Lorenzin funktio kuvaa luonnostaan aiheutuvaa piikin levenemistä.[21]

Piikkien pinta-ala tulee lisäksi normalisoida, sillä laitteisto mittaa eri tehokkuudella eri energian elektroneja. Tämä tehdään käyttämällä erilaisia korjaustekijöitä (engl. correction factor) [22]. Laitteiston mittaustehokkuuden vaihteluun on kaksi syytä. Elektronien vapaa matka (engl. mean free path) eli se, kuinka syvältä elektronit irtoavat nytteestä riippuu elektronien energiasta. Toiseksi analysointilaitteen transmissio on erilainen eri elektro-neille [23].

Lisäksi täytyy huomioida, että Al $K\alpha$ -säteilyllä on erilainen todennäköisyys ionisoida eri alkuaineiden orbitaaleja. Tällaisia kutsutaan advantagessa herkkyystekijöiksi (engl. sensitivity factor) (SF) ja niiden arvot saadaan kirjastoista. Useimmiten puhutaan Scofield tai Wagner kirjastoista. Scofieldin herkkyystekijät on johdettu teoreettisesti fotoionisaatio todennäköisyyksistä ja Wagner herkkyystekijät on määritetty empiirisesti suuresta määrästä näytteitä 1980-luvulla. Riippuen siitä kumpaa kirjastoa käytetään, voidaan saada hieman erilaisia tuloksia. Tässä työssä käytettiin Scofield kirjastoa.[21]

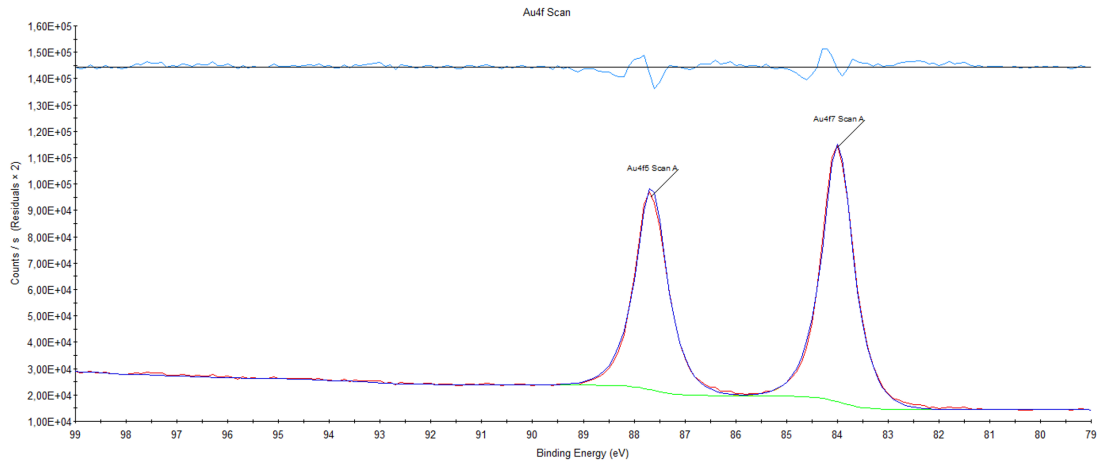
Muita korjaustekijöitä SF:n lisäksi ovat transmissiofunktio (engl. transmission function) (TXFN) ja energian korjaustekijä (engl.energy correction factor) (ECF). Tarkalleen ottaen SF on jonkin aineen tietyn piikin luontainen intensiteetti. TXFN puolestaan kertoo mittaustehokkuuden tietyn energian elektroneille ja ECF kuvaa elektronien sirontaa näytteessä. Normalisoitu piikin pinta-ala saadaan näiden avulla kaavasta

$$A_n = \frac{A_p}{SF \cdot TXFN \cdot ECF},$$

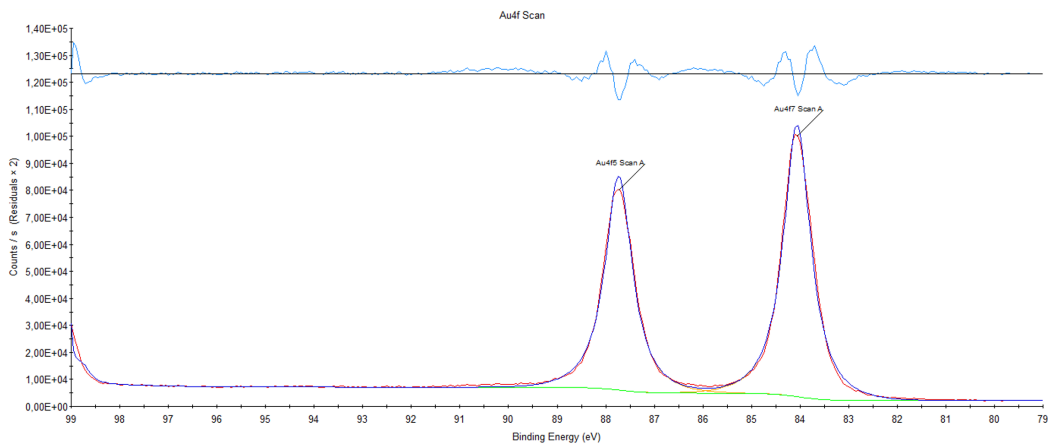
jossa siis A_p on mitattu piikin pinta-ala.[22]

5 Tulokset

Tutkimus toteutettiin platina- ja piisubstraateilla, jotta nähtäisiin vaikuttaako tämä kuvaajan piikkien muotoon. Alla olevista kuvaajista 11 ja 12 nähdään, että tausta on hieman voimakkaampaa platina- kuin piisubstraateilla. Tämä johtuu siitä, että platinan piikit ovat paljon korkeampia kuin kullan, jolloin kultapiikit ikään kuin lepäävät platinapiikkien kaltevan "hännän" päällä ja tausta on voimakkaampi. Vastaavasti piin piikit nököttävät kultapiikkien hännän päällä, mutta tutkittavana aineena oli kulta, joten tätä ei tarvitse enempää huomioida. Tarkastellaan siis jatkossa vain piisubstraateilla saatuja tuloksia.



Kuva 11: Platina-substraatilla saatu spektri.

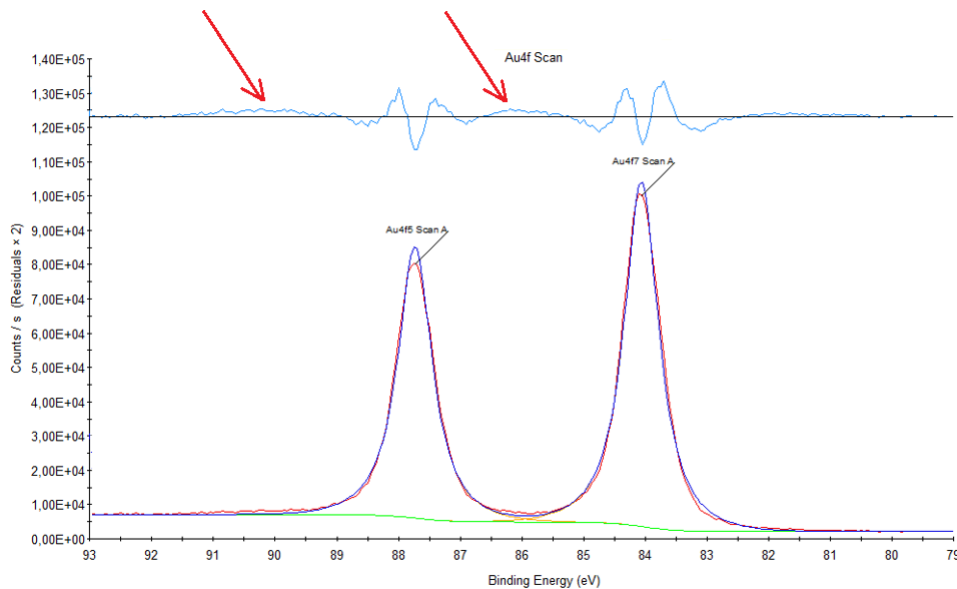


Kuva 12: Pii-substraatilla saatu spektri.

Lisäksi tutkittavana oli vanhempi, vuonna 2015 synkrotronisäteilymittauksiin käytetty näyte sekä uudempi kultananopartikkeli näyte. Pian kuitenkin todettiin, ettei tällä ollut juuri merkitystä kuvaajiin.

Ennen spektrien tulkitsemista on ne syytä kalibroida. Tämä suoritetaan yleensä käyttämällä tunnettuja sidosenergioita, esimerkiksi näytteen pinnalle kertyvän hiilen sidosenergia asetetaan vastaamaan arvoa 248.8 eV. Myös itse substraatin sidosenergia on hyvä vaihtoehto.

Avantagea käyttämällä dataan sovitettiin funktioita, joita tulkitsemalla oli tarkoitus nähdä, onko kullassa oksidia. Aluksi kokeiltiin kahden piikin funktiota, eli pelkästään $4f_{7/2}$ ja $4f_{5/2}$ piikit. Kuvaajissa spektrin yläpuolella on jäännösspektri, joka kertoo mitattujen datapisteiden ja sovitetun suoran välisen erotuksen. Tätä tarkastelemalla nähdään, että korkeamman sidosenergian piikin puolelta puuttuu intensiteettiä, joka on merkitty punaisella nuolella kuvaan 13. Sovitettujen piikkien muoto ei myöskään sovi dataan täysin, jolloin jäännösspektrin muoto jää kulmikkaaksi.



Kuva 13: Kahden piikin sovitus pii-substraatilla.

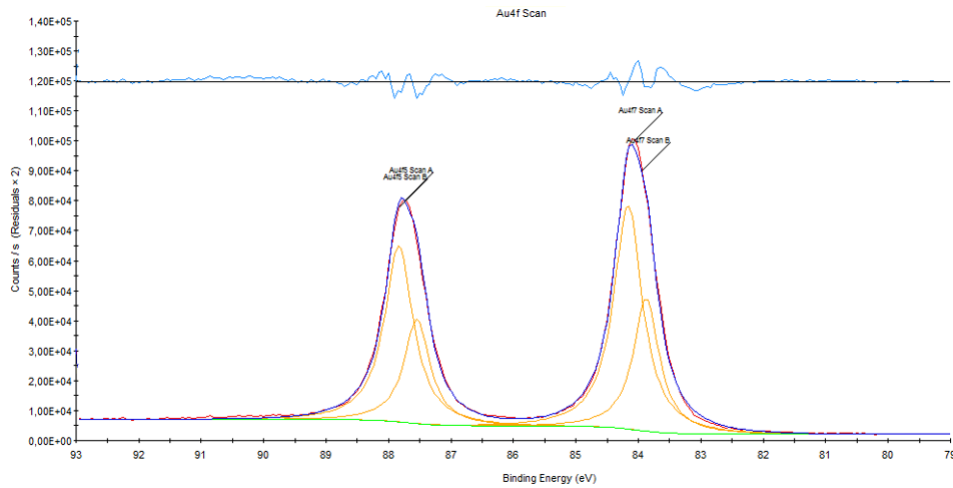
Taulukko 2

Au	Be(eV)	FWHM(eV)	%
$4f_{7/2}$	84.06	0.67	100
$4f_{5/2}$	87.73	0.67	

Kahden piikin sovituksen sidosenergia (Be), leveydet (FWHM) ja prosenttiosuudet.

Taulukossa 2 on kerrottu kunkin piikin sidosenergia ja leveydet elektronivolteissa, sekä kuinka monta prosenttia tiettyä kullan komponenttia on kokonaiskultamäärästä. Sovituksia tehdessä $4f_{7/2}$ ja $4f_{5/2}$ piikkien leveydet pyrittiin pitämään samana kullekin komponentille.

Piikkien muotoa koitettiin korjata lisäämällä molempien piikkien pinta- ja bulkki komponentit. Tämä on siis neljän piikin sovitus.



Kuva 14: Neljän piikin sovitus pii-substraatilla.

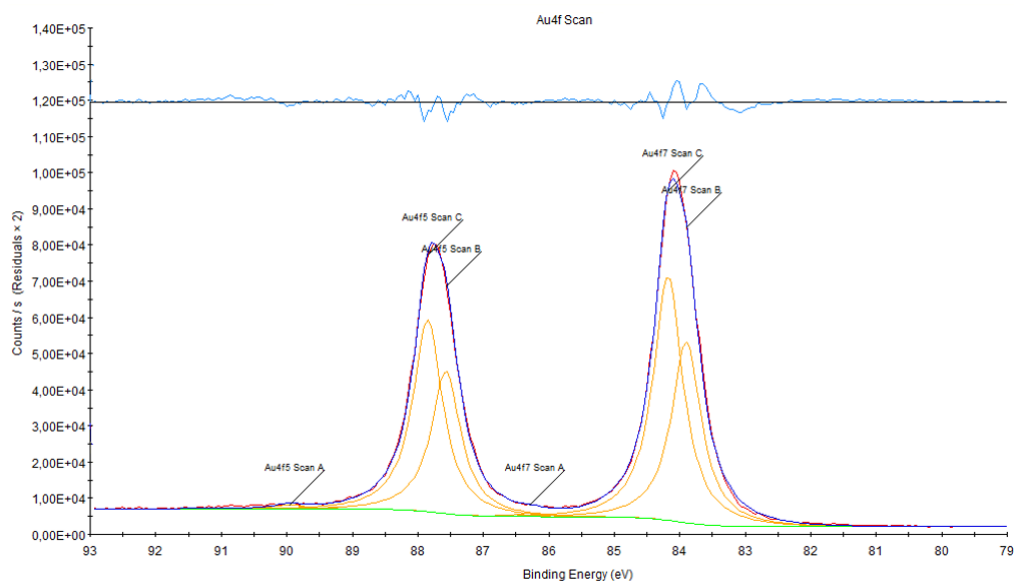
Taulukko 3

Au	Be(eV)	FWHM(eV)	%
$4f_{7/2}$ bulkki	84.16	0.55	65.41
$4f_{5/2}$ bulkki	87.83	0.55	
$4f_{7/2}$ pinta	83.87	0.50	34.59
$4f_{5/2}$ pinta	87.54	0.50	

Neljän piikin sovituksen sidosenergiat, leveydet ja prosenttiosuudet.

Klyushinin artikkelissa kerrotaan, että pinta-komponentti tulee matalimmalle sidosenergialle ja tämä nähdään myös kuvasta 10 [20]. Kuvassa 14 pintakomponentti on siis matalampi oranssi piikki ja bulkki on korkeampi. Myös taulukosta 3 nähdään, että pinta-komponentin osuus on pienempi, mikä käy järkeen sillä onhan näytteen pinnalla vähemmän atomeja kuin pinnan alla. Pinta- ja bulkkikomponentit ovat keskenään yhtä leveät kuten pitääkin.

Intensiteetin puutetta jäännösspektrissä korjattiin lisäämällä oksidipiikit, jolloin saatiin oheinen kuuden piikin sovitus. Nyt jäännösspektri näyttää melko hyvälle pientä kaareilua lukuun ottamatta.



Kuva 15: Kuuden piikin sovitus pii-substraatilla.

Taulukko 4

Au	Be(eV)	FWHM(eV)	%
$4f_{7/2}$ bulkki	84.18	0.54	56.94
$4f_{5/2}$ bulkki	87.85	0.55	
$4f_{7/2}$ pinta	83.90	0.55	42.32
$4f_{5/2}$ pinta	87.57	0.54	
$4f_{7/2}$ oksidi	86.28	0.54	0.74
$4f_{5/2}$ oksidi	89.95	0.55	

Kuuden piikin sovituksen sidosennergiat, leveydet ja prosenttiosuudet.

Oksidi-komponentti on korkeimmalla sidosennergialla, eli kuvassa 15 ne sijoittuvat pääpiikkien vasemmalle puolelle. Sininen ja punainen kuvaaja eivät vielä täysin mene päällekkäin, eli sovitus ei vastaa täysin dataa. Piikkejä voitaisiin sovittaa vielä lisää, mutta tämän tutkimuksen tarkoituksia varten tämä on kuitenkin tarpeeksi tarkka. Taulukosta 4 nähdään että bulkki-komponentin osuus on edelleen suurin ja oksidikomponentin osuus on vain alle prosentin. Tämä selittää miksi oksidi-piikki on kuvassa 15 niin matala.

6 Johtopäätökset ja pohdintaa

Kullan hapettumista on tutkinut muun muassa Alexander Yu. Klyushin kollegoineen. Artikkelissa *A near ambient pressure xps study of au oxidation* tutkitaan kullan ja otsonin välistä vuorovaikutusta käyttämällä XPS:ää ja SEM:iä (engl. scanning electron microscopy). Näytteenä ollut kultakalvo puhdistettiin argonsputteroinnilla kuten tämänkin tutkielman kultananopartikkelit. $Au4f_{7/2}$ ja $O1s$ spektrit mitattiin neljällä eri kineettisellä ergialla pitäen resoluutio suhteellisen muuttumattomana. Energiaresoluutio oli 0.2 eV $Au4f$ alueella, siinä missä tämän tutkimuksen resoluutio oli 0.4 eV. [20]

Artikkelissa todettiin, että O_3 :lle altistaminen muuttaa spektriä verrattuna puhtaaseen $Au4f$:ään (ks. kuva 10) ja että O_3 aiheutti muutoksia näytteen pintaan. Lisäksi todettiin, että hapetustila ei ole kovin pysyvä ja kun O_3 poistetaan spektri ei palaa täysin alkuperäiseen tilaan, vaikka hapetustila poistuukin. [20]

Klyushinin artikkelissa bulkkipiikki tulee sidosenergialle 83.92 eV ja oksidipiikki sidosenergialle 85.22 eV siinä missä tämän tutkimuksen vastaavat sidosenergiat olivat 84.18 eV ja 86.28 eV. Siten oksidipiikin etäisyys bulkista on Klyushinin tutkimukselle 1.3 eV ja tälle tutkimukselle 2.1 eV. Eroa on siis aika mukavasti, joten voidaan päätellä, että kysessä ei ole sama oksidipiikki. [20]

Artikkelissa *Electron spectroscopic characterization of oxygen adsorption on gold surfaces* on esitetty kullan oksideita seuraavasti: $Au(+I)$ -komponentti vastaa energiaeroa 1.5 eV ja $Au(+III)$ -komponentti vastaa energiaeroa 2.1 eV [24]. Tämän mukaan voidaan siis päätellä, että tämän tutkimuksen oksidi oli $Au(+III)$ -komponenttia ja Klyushin artikkelin oksidi $Au(+I)$ -komponenttia.

Datan ja vertailukohteiden avulla voidaan päätellä, että pinnalla olevista kulta atomeista noin 1 % oli hapettunut ja että kyseessä oleva oksidi oli $Au(+III)$ -komponenttia.

Viitteet

- [1] T. Salminen, *Production of Nanomaterials by Pulsed Laser Ablation*. PhD thesis, Tampereen teknillinen yliopisto, 2013.
- [2] creative diagnostics, “properties and applications of gold nanoparticles.” https://www.cd-bioparticles.com/t/Properties-and-Applications-of-Gold-Nanoparticles_59.html. Viitattu 19.1.2021.
- [3] Merck, “Gold nanoparticles: properties and applications.” <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/nanomaterials/gold-nanoparticles.html#ref>. Viitattu 19.1.2021.
- [4] P. F. Daniel Schodek and M. Ashby, *Nanomaterials, Nanotechnologies and Design: An Introduction for Engineers*. Elsevier, 2009.
- [5] D. J. Barber and I. Freestone, “An investigation of the origin of the colour of the lycurgus cup by analytical transmission electron spectroscopy,” *Archaeometry*, vol. 32, pp. 33–45, 1990.
- [6] M. D. A. Villa *et al.*, “Assessing the surface oxidation state of free-standing gold nanoparticles produced by laser ablation,” *Langmuir*, vol. 35, no. 36, p. 11859–11871, 2019.
- [7] R. Laitinen and J. Toivonen, *Yleinen ja epäorgaaninen kemia*. Jyväskylä: Gummerus Kirjapaino Oy, 12 ed., 1982.
- [8] B. Arthur, *Concepts of modern physics*. 1221 Avenue of Americas, New York, NY 10020: McGraw-Hill, 6 ed., 2003.
- [9] T. Kantia, “Na-,mg- ja al-metallihöyryjen kll-auger-spektrit,” Master’s thesis, Oulun yliopisto, 2008.
- [10] S.-M. Huttula, “Monielektroniset atomit, lecture notes,” syksy 2017.
- [11] E. Thuneberg, “Kiinteän aineen fysiikka, lecture notes,” 2018.
- [12] S. S. Zumdahl, *Chemistry*. Boston: Houghton Mifflin, 4 ed., 1997.
- [13] M. Huttula, “Electron and ion spectroscopy, lecture notes,” syksy 2015.
- [14] R. Paynter, “Xps theory, lecture notes.” <https://mmrc.caltech.edu/XPS%20Info/XPs%20Theory%20by%20R.%20Paynter.pdf>. Viitattu 13.6.2020.
- [15] P. H. Citrin, G. K. Wertheim, and Y. Baer, “Core-level binding energy and density of states from the surface atoms of gold,” *Physical review letters*, vol. 41, no. 1425, 1978.
- [16] T. Scientific, “Analysis features, x-ray generation.” <https://xpssimplified.com>. Viitattu 27.8.2019.
- [17] S. E. Black, *Laser ablation : effects and applications*. Hauppauge, N.Y.: Nova Science Publishers, 2011.

- [18] J. Park, J. Joo, G. Soon, Y. Jang, and T. Hyeon, "Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals," *Angewandte Chemie – International Edition*, vol. 46, no. 25, pp. 4630–4660, 2007.
- [19] J.-P. Sylvestre *et al.*, "Surface chemistry of gold nanoparticles produced by laser ablation in aqueous media," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no. 43, pp. 16864–16869, 2004.
- [20] A. Y. Klyushin *et al.*, "A near ambient pressure xps study of au oxidation," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, no. 17, 2014.
- [21] T. Carney, "Avantage, basic and advanced processing." <http://www.thermo.com.cn/Resources/201411/2412740468.pdf>. Viitattu 19.1.2021.
- [22] T. Scientific, "Webinars: Xps simplified: Xps data interpretation." <https://www.thermofisher.com/fi/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-resource-library/xps-data-interpretation-webinar.html>. Viitattu 19.1.2021.
- [23] J. Jauhiainen *et al.*, "A method to determine a transmission correction for electron spectrometers using synchrotron radiation," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 69, no. 3, pp. 181–187, 1994.
- [24] J. Pireaux, M. Liehr, P. Thiry, J. Delrue, and R. Caudano, "Electron spectroscopic characterization of oxygen adsorption on gold surfaces," *Surface Science*, vol. 141, pp. 221–232, 1984.
- [25] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer corporation, 1993.