

Kemiallisen ympäristön tutkiminen  
XPS-menetelmällä

*LUK-tutkielma*



Niko Blomberg

Heinäkuu 2021



# Abstrakti

Fotoelektronispektroskopiassa hyödynnetään Albert Einsteinin selittämää valosähköistä ilmiötä, jolla määritetään liike-energia näytteestä irrotetuille fotoelektroneille. Näillä tiedoilla aseistettuna selvitämme näyttemateriaalin elektronivyörakennetta, josta voimme päätellä näytteen koostumuksen. Tässä tutkielmassa käsitelen tarkemmin *röntgenfotoelektronispektroskopiaa* ja sen soveltamista atomien *kemiallisen ympäristön* analysoimiseen.

*Röntgenfotoelektronispektroskopia*, eli XPS ("*X-ray photoelectron spectroscopy*") on yksi materiaalitutkimuksen menetelmistä. Painottaen menetelmän hyötyä aineanalyysissä, sitä kutsutaan myös *elektronispektroskopiaksi kemialliseen analyysiin*, mikä lyhennetään ESCA ("*Electron spectroscopy for chemical analysis*"). Erikoisuutena muihin spektroskooppisiin menetelmiin XPS kertoo, alkuainepitoisuuksien lisäksi, myös näytteen kemiallisista sidoksista.

# Sisällys

Abstract	i
<b>1 Johdanto</b>	<b>1</b>
<b>2 Spektroskopia</b>	<b>3</b>
2.1 Sähkömagneettinen säteily . . . . .	3
2.2 Atomi ja elektronit . . . . .	4
2.3 Valosähköinen ilmiö . . . . .	6
2.4 Vuorovaikutus . . . . .	7
<b>3 XPS</b>	<b>9</b>
3.1 Menetelmä . . . . .	9
3.2 Fotoelektronispektroskopia . . . . .	10
3.3 Kemiallinen siirtymä . . . . .	11
<b>4 Kemiallinen analyysi</b>	<b>13</b>
4.1 XPS spektri . . . . .	13
4.2 Taustan muoto . . . . .	14
4.3 Spin-rata-vuorovaikutus . . . . .	14
<b>5 Laitteisto</b>	<b>16</b>
5.1 Laboratoriolähteet . . . . .	16
5.2 Synkrotroni . . . . .	17
<b>6 Pohdinta</b>	<b>19</b>
<b>Viitteet</b>	<b>20</b>

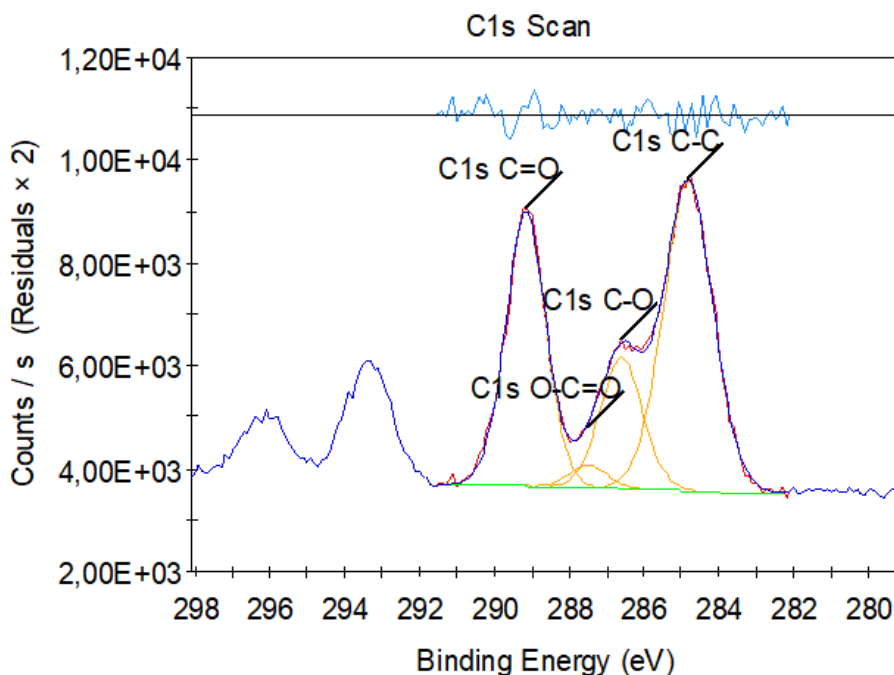
# Luku 1

## Johdanto

XPS eli röntgenfotoelektronispektroskopia on yksi monista materiaalitutkimuksen menetelmistä, jossa ionisoivan energian tarjoaa röntgensäteily. Menetelmän erikoisuutena on sen herkkyys *kemiallisiin ympäristöihin* verrattuna muihin spektroskooppisiin menetelmiin. XPS tarjoaa siis tietoa alkuainepitoisuuksien lisäksi myös näytteen kemiallisista sidoksista. Vaikka XPS ei ole yhtä tarkka väline näytteiden kemian lähempään tutkimiseen kuin esimerkiksi ydinmagneettinen resonanssi NMR, se tarjoaa tiedon nopeasti näytteen pinnalta, vaikka omaan laboratorioon mahtuvalla laitteella ja se on ennen kaikkea halpaa.

Menetelmässä näytettä ammutaan röntgensäteillä, mikä antaa korkean todennäköisyyden juuri sisäkuorilla olevien elektronien irrottamiseen. Emittoituneiden fotoelektronien kineettiset energiat mitataan ja niistä vähennetään irrottamiseen käytetyn röntgensäteiden energia, jolloin saamme sidosenergia spektriin. Toistuvasti mitatut sidosenergia näytteen pinnalla olevista atomeista muodostavat spektriin piikkejä, joiden pinta-ala on verrannollinen alkuaineen määrään. Spektrin piikkejä voidaan myös käyttää atomien *kemiallisen ympäristön* määrittämiseen, koska kemiallinen ympäristö vaikuttaa elektronien sidosenergioihin levittämällä, siirtämällä tai jakamalla orbitaalien alkuaineille karakteristisia piikkejä spektrissä, minkä vuoksi sitä kutsutaan *kemialliseksi siirtymäksi*.

*Kemiallisilla ympäristöillä* tarkoitetaan atomien erilaisia lähipiirejä, jotka voivat olla esimerkiksi atomin paikkoja erilaisissa molekyyliissä tai epäsymmetrinen paikka samassa molekyyliissä. Toisin sanoen, jos saman alkuaineen atomien vieressä on jatkuvasti jotain, joka häiritsee elektroneja atomin potentiaalissa, kuten hiilen energia-alueen kuvassa 1.1, jossa elektronegatiivisempi happi on vetänyt hiilen ulkoelektroneja itselleen ja sen takia hiilet eri sidoksilla voidaan erottaa. Ympäristö vaikuttaa atomin elektronien potentiaaleihin, mikä voidaan nähdä röntgenherätyksen tuottamassa spektrissä kemiallisena siirtymänä. Siirtymän suunnasta voidaan



Kuva 1.1: Sovitus mitatun hiilen energia-alueen spektriin. Hiilen kemiallinen ympäristö on jakanut sen spektrin piikin useampaan selkeään pienempään piikkiin, riippuen missä molekyylissä se on kiinni.

päätellä, mitä molekyyliä röntgenillä tuli ammuttua.

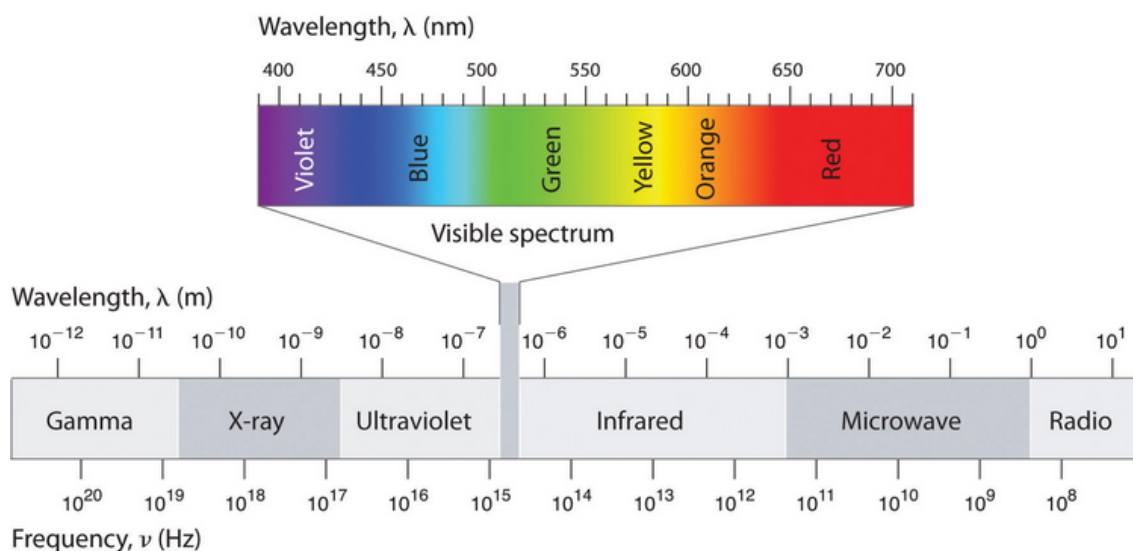
Tässä tutkielmassa perehdyn nimenomaan röntgensäteilyn käyttöön kiinteän aineen *kemiallisten ympäristöjen* analysoinnissa. Spektroskopian kappale antaa yleisluonnollisen kuvan fotoelektronispektroskopiaan, elektronien potentiaaleihin ja elektronien vuorovaikutukseen fotonien kanssa. XPS-kappale käsittelee tarkemmin menetelmää itse sekä myös kemiallista siirtymää. Kemiallisen analyysin kappaleessa tarkastellaan XPS:n spektriä ja sen tulkintaa. Lopuksi vertaan muutamia röntgenlähteitä ja teen yhteenvedon menetelmästä sekä tarkastelen sen tulevaisuudennäkymiä.

# Luku 2

## Spektroskopia

### 2.1 Sähkömagneettinen säteily

Sähkömagneettinen säteily koostuu massattomista hiukkasista, *fotoneista*, jotka liikkuvat valonnopeudella. Säteilyllä on samaan aikaan sekä hiukkasen että aaltoliikkeen ominaisuuksia, joita voidaan tutkia esimerkiksi aaltoliikkeen perusyhtälön  $f = \frac{c}{\lambda}$  avulla[1]. Yhtälössä  $f$  on säteilyn taajuus,  $c$  on valonnopeus ja  $\lambda$  on säteilyn aallonpituus. Yhtälöstä nähdään, että mitä suurempi taajuus säteilyllä on, sitä lyhempi on sen aallonpituus.



Kuva 2.1: Sähkömagneettisen säteilyn spektri.

Kuva: <https://chem.libretexts.org/> (CC BY-NC-SA 3.0)

Säteilyn eri aallonpituudet muodostavat jatkumon, jota kutsutaan sähkömagneettiseksi spektriksi. Spektriä havainnollistaa oheinen kuva 2.1. Eri aallonpituusalueille on omat nimensä, jotka ovat lyhimmästä aallonpituudesta pisimpään gamma-,

röntgen-, ultraviolettisäteily, näkyvä valo, infrapunasäteily sekä mikro- ja radioaal-  
lot. Ihminen pystyy siis aistimaan vain murto-osan kaikesta sähkömagneettisesta  
säteilystä.

Säteilyä sanotaan *ionisoivaksi*, kun fotonilla on tarpeeksi energiaa elektronien  
irrottamiseen eli *ionisoitiin*. Ionisoivan säteilyn raja ei ole tarkka, koska eri atomit  
ja molekyylit ionisoituvat eri energioilla. Spektroskopiassa tälle on paljon käyttöä,  
kuten myöhemmin tullaan näkemään.

Tässä tutkielmassa keskitymme lähinnä röntgensäteilyyn tai tarkemmin sanoen  
*pehmeään röntgensäteilyyn*. Röntgensäteily on lyhytaaltoista sähkömagneettista sä-  
teilyä ja yleensä huomattavasti läpätunkevampaa kuin esimerkiksi näkyvä valo. Peh-  
meä röntgensäteily on spektrillä röntgensäteilyn alkupäässä. Tällaisen säteilyn aal-  
lonpituus on hyvin pientä, noin 0,1 - 0,2 nanometriä ja on energialtaan jossain välillä  
100 eV - 10 keV.

Yksittäisen fotonin energian  $E$  saa aallonpituudesta varsin yksinkertaisella kaa-  
valla

$$E = hf = \frac{hc}{\lambda}, \quad (2.1)$$

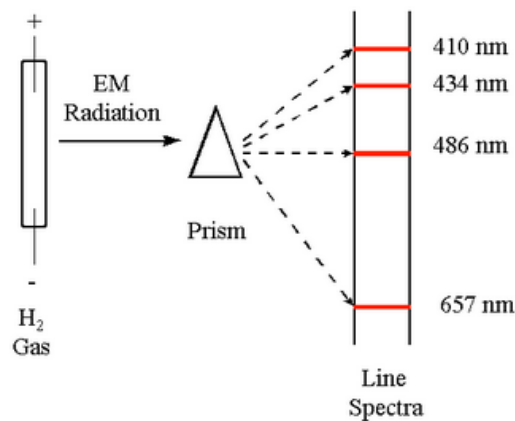
jossa  $c$  on valonnopeus tyhjiössä,  $\lambda$  on käytetyn säteilyn aallonpituus,  $f$  on sen taa-  
juus ja  $h$  on Planckin vakio. Kaava on *Planckin energian ja taajuuden suhde*. Max  
Planck kehitti sen 1900-luvulla, mutta ei uskonut löytöönsä ja sanoi sitä "epätoivoi-  
seksi teoksi" ja laskentatempuksi. Hän koitti löytää parempaa teoreettista selitystä,  
mutta viisi vuotta myöhemmin Einstein osoittikin Planckin löydöksen oikeaksi[1].

## 2.2 Atomi ja elektronit

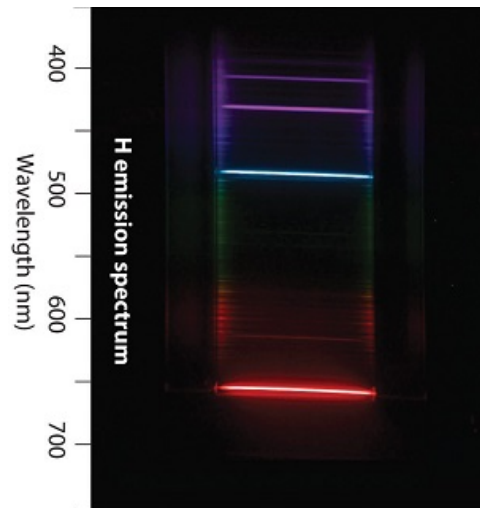
Peruskoulun fysiikassa opetetaan, että elektronit ovat pieniä palloja, jotka kiertävät  
hieman suurempaa ydintä. Tämä on helppo ajattelutapa, mutta vaatii hieman tar-  
kennusta. Tässä tutkielmassa meitä kiinnostaa eniten elektronien potentiaalit, joten  
voimme yksinkertaistaa atomiydintä karkeasti ajattelemalla sitä potentiaaliukuoppa-  
na. Potentiaaliukuoppaan jääneet elektronit eivät pääse pois ilman tarpeeksi suurta  
energiaa. Kuopassa elektronit ovat kvanttimekaanisen atomimallin mukaan järjes-  
täytyneet orbitaaleille, koska ne eivät Paulin kielto säännön mukaan voi olla samassa  
kvantttilassa. Orbitaalit ovat approksimatiiviset kiertoradat, jotka kertovat mistä  
elektronit todennäköisimmin voi löytää.

Orbitaaleilla jokaisella elektronilla on oma energiatilansa eikä elektroneja voi ol-  
la energiatilojen välissä. Sanotaan, että energia on *kvantittunut*, eli se on rajoitettu  
diskreettisiin paketteihin eli *kvantteihin*. Ilmiönä tämän havaitsi ensimmäisenä sak-  
salainen fyysikko Max Planck, 1900-luvun alussa[1].





(a) Kuumennetusta vedystä tuleva valo jaetaan prismalla sen osiin.



(b) Emissiospektri vedylle.

Kuva 2.2: Virittyneet energiatilat emittoivat fotoneita omalla aallonpituudellaan, jotka voidaan jakaa esimerkiksi lasiprismalla, kuten kuvassa (a). Kuvasta (b) näkee hyvin kirkkaat viivamaiset emissiopiikit, jotka ovat jokaiselle kaasulle ominaisia. Vesihöyryn spektristä voitaisiin myös paikantaa vedyn spektriviivat.

Kuvat: <https://chem.libretexts.org/> (CC BY-NC-SA 3.0)

Siirtyäkseen energiatasoilla elektronin tulee joko luovuttaa tai vastaanottaa tietty määrä energiaa. Fotonin energian ollessa tarkalleen atomin energiatasojen välinen energia se voi vuorovaikuttaa atomin kanssa[1], virittäen elektronin välittömästi ylemmälle energiatilalle. Virittynyt elektroni pyrkii palaamaan perustasolleen ajan kuluessa, luovuttamalla ylimääräisen energian fotonina. Virityksen purkautumiseen voi kestää femto- tai nanosekunteja[2], joissain tapauksissa vieläkin pidempään. Emissiospektrin viivojen leveydestä voi myös päätellä viritystilojen elinajan[2].

Energian kvantittuneesta luonteesta johtuen absorptiot ja emissiot ovat hyvin rajattuja, kuten kuvassa 2.2b nähdään. Puhtaalla alkuaineella nämä energiatilat ovat hyvin karakteristisia eli voimme siitä päätellä, mikä aine on kyseessä.

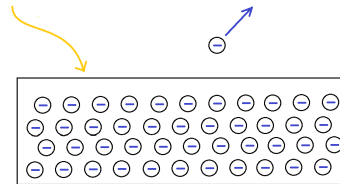
Elektronien korkeinta miehitettyä energiatasoa sanotaan *valenssitasoksi*, jonka yläpuolella on vielä korkeimmalla energialla oleva *fermitaso*[3]. Materiaalista riippuen, valenssitason yhteydessä tai yläpuolella on vielä johtavuuskaista. Valenssielektronit määrittävät esimerkiksi sähkönjohtavuuden ja ne muodostavat kemialliset sidokset muihin atomeihin, joten valenssielektronit ovat kemiallisesti tärkeimpiä elektroneja. Atomin vaikutuskentän ulottumattomissa on vielä *vapaa taso*, jota sanotaan myös tyhjiötasoksi ("Vacuum state").

Elektronin sidosenergia, tai ionisaatioenergia, kuvaa sitä energiaa mikä elektronin tulee saada, jotta se voi paeta atomin potentiaali-kuopasta. Korkein sidosenergia

on ydintä lähimmäisenä olevalla 1s-orbitaalilla ja ulommilla orbitaaleilla sidosenergia vähenee. Atomiydintä lähinnä olevilla niin sanotuilla *sisäorbitaaleilla* olevien elektronien sidosenergiat riippuvat pääosin ytimen varauksesta, sekä ympäröivistä elektroneista, mutta ne saavat hieman häiriötä atomin ulkopuolisista elektroneista eli *kemiallisesta ympäristöstä*. Tämä häiriö mahdollistaa kemiallisen analyysin.

## 2.3 Valosähköinen ilmiö

Kaikki *fotoelektronispektroskopia*, kuten XPS, hyödyntää Heinrich Hertzin vuonna 1887 havaitsemaa[3] ja myöhemmin Albert Einsteinin vuonna 1905 selittämää *valosähköistä ilmiötä* [4], mistä Einstein sai myöhemmin fysiikan Nobelin palkintonsa vuonna 1921. Valosähköisessä ilmiössä säteily tarjoaa materian elektroneille tarvittavan potkun päästä irti pinnalta [1].



Kuva 2.3: Absorboituva fotoni irroittaa materian pinnalta fotoelektronin.

Einsteinin valosähköisessä ilmiössä yksi fotoni absorboituu ja antaa energiansa metalliatomin uloimmalla valenssikuorella, eli Fermitasolla olevalle elektronille[4]. Fotoni kuluttaa joko kaiken energiansa tai sitten se ei vuorovaikuta elektronin kanssa.

$$K_{max} = \frac{1}{2}mv^2 = hf - \phi \quad (2.2)$$

Tässä prosessissa hän sovelsi energian säilymisen lakia, jossa elektronin suurin mahdollinen kineettinen energia  $K_{max}$  tulee olla fotonin energia  $hf$ , joka kuluu *työfunktion*  $\phi$  verran[1]. Työfunktio on "*catch-all term*"[3], eli hyvin vapaasti käytetty termi. Tässä tutkielmassa sillä tarkoitetaan yksinkertaisesti minimienergiaa, joka tarvitaan *fermitason* elektronin irrottamiseen. Työfunktio on syy siihen, miksi elektronit eivät vain karkaa sähköjohdoista ja pattereista.

Työfunktio syntyy, kun elektroni, joka oli valenssitason yläpuolella olevalla fermitasolla, irrotetaan materian pinnalta. Voidaan ajatella, että materiaan jää elektronin kuviteltu positiivinen peilikuva, joka syntyy pinnan varauksen uudelleenjärjestäytymisestä ja se vetää irroitettua elektronia takaisin pinnalle. [4] Kappaleessa 3.2 käsitellään ionisaatiota sisäkuorilta, josta röntgensäteily voi ionisoida elektroneja. Sil-



Kuva 2.4: Poistetusta elektronista jää materian pinnalle kuvitteellinen peilikuva elektronista, jolla on vastakkainen varaus. Tämä luo elektronia pinnalle vetävän voiman, mikä lisää energiatarvetta elektronin vapauttamiseksi.

Kuva: [4] (Copyright © 2011 Wiley. Used with permission from John Wiley & Sons.)

loin kaavaa 2.3 tullaan muokkaamaan, siten että se toimii myös ydintä lähemmille orbitaaleille.

## 2.4 Vuorovaikutus

Aiemmin todettiin, että elektronit voivat liikkua energiatasojen välillä vain emittoimalla tai absorboimalla kvantittunutta energiaa, ja että vuorovaikutus on todennäköisintä, kun energia on mahdollisimman lähellä jotain elektronin energiaväleistä tai kun se riittää elektronin irrottamiseen.

Klassisesti tämä voidaan ajatella siten, että valosähköisessä ilmiössä fotonin sähkömagneettinen kenttä voi kiihdyttää elektronia ja singota sen ulos fotoelektronina, mikäli fotonin luovuttama energia riittää elektronin irrottamiseen[4]. Tätä ilmiötä kutsutaan *fotoionisaatioksi*. Fotoionisaatio ei kuitenkaan ole ainoa mahdollinen vuorovaikutus. Fotonin vuorovaikutus elektronin kanssa pohjautuu todennäköisyyksiin, jotka riippuvat fotonin energiasta sekä tietysti kohdemateriaalista.

Samalla ajatusmallilla fotoni voi kiihdyttää elektronia, vaikka luovutettu energia ei riittäisikään elektronin irrottamiseen. Kiihdytetty ja negatiivisesti varattu elektroni vastaavasti luo uuden fotonin, ja ulkoa katsoen tapahtuu, joko elastista *Thomsonin sirontaa* tai epäelastista *Comptonin sirontaa*. Muitakin vuorovaikutuksia on olemassa, mutta tässä tutkielmassa niihin ei mennä.

Comptonin sironnassa fotoni menettää osan energiastaan[4] ja sironnut fotoni on täten alkuperäistä suuremmalla aallonpituudella, kun taas Thomsonin sironnassa fotonin energia pysyy samana. Näiden vuorovaikutusten lisäksi fotoni voi myös absorboitua irrottamatta elektronia. Energia kuluu elektronin virittämiseen sen korkeammalle energiatasolle ja jättää siirtyessään aukon ylemmille elektroneille siirtyä

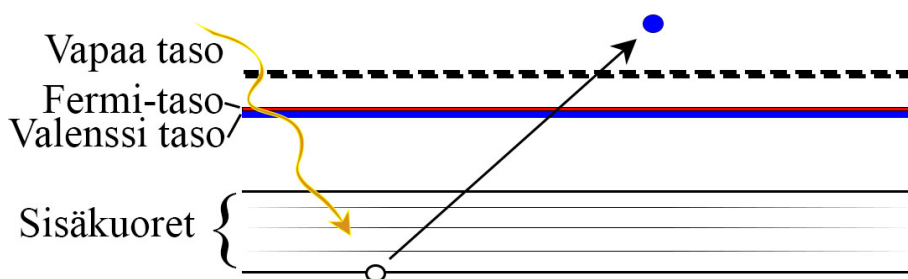
alaspäin. Viritys purkautuu ajan kuluessa, koska elektronit pyrkivät spontaanisti alempiin energiatiloihin noudattaen *minimienergiaperiaatetta*. Elektroni vapauttaa tippuessaan energiatasojen erotuksen mukaisen fotonin tai niin kutsutun *Auger-elektronin* ulommalta orbitaalilta. Jos elektroni ei tippunut alimmalle mahdolliselle paikalle, se tai jonkin muun tason elektroni vapauttaa energiaa ajan kuluessa niin kauan, että atomin elektronit ovat saavuttanut energiaminiminsä.

# Luku 3

## XPS

### 3.1 Menetelmä

XPS eli *Röntgenfotoelektronispektroskopia* ("X-ray photoelectron spectroscopy") on yksi *fotoemissiospektroskopian* menetelmistä ja nimensä mukaan käyttää röntgensäteilyä pehmeän röntgensäteilyn alueelta fotoelektronien irrottamiseen muutamien nanometriin syvyydestä asti[4]. Röntgensäteily on energia-alueeltaan samaa luokkaa tai suurempi kuin ytimen läheisten sisäkuorien tiukkaan sidottujen elektronien sidosenergia.



Kuva 3.1: Röntgensäteily on energia-alueeltaan samaa luokkaa, kuin sisäkuorten elektronien sidosenergia. Täten sillä on suuri todennäköisyys ionisoida niitä.

Irrotetut fotoelektronit kerätään detektorille, jossa niistä mitataan liike-energia ja lasketaan sidosenergia. Lasketut sidosenergia kootaan spektrille, josta voidaan nähdä mitattujen elektronien määrä, joko elektronien liike-energian tai sidosenergian funktiona.

Menetelmää kutustaan myös nimellä ESCA ("Electron Spectroscopy for Chemical Analysis"), eli elektronispektroskopia kemialliseen analyysiin. Nimi kertoo tässäkin jo hyvin paljon. XPS on spektroskooppisista menetelmistä erityisen hyvä tunnistamaan alkuainekoostumuksen lisäksi kemiallisia ympäristöjä.

Normaalissa ilmanpaineessa elektronien kantama ei ole kovin pitkä. Ne menettävät hyvin nopeesti liike-energiansa, kun ne siroavat kaasun atomien elektroneista. Täten laitteiston sisällä ylläpidetään korkeaa tyhjiötä ("*High vacuum*"), jonka suuruus on  $10^{-5}$  torria tai parempi. Tyhjiön ylläpito on myös tärkeää toisestakin syystä: XPS on hyvin pintaherkkää, kuten aiemmin on mainittu. Jos näytteen pinta kontaminoituu kaasun takia, se näkyy heti XPS:n spektrissä. Jos halutaan tutkia aivan näytteen pintaa, tyhjiön on oltava useita kertaluokkia korkeampi ultrakorkea tyhjiö ("*Ultra-high vacuum*").

## 3.2 Fotoelektronispektroskopia

Fotoelektronispektroskopiassa hyödynnetään näytteestä emittoituvaa fotoelektronia. Elektronin mitatusta liike-energiasta  $\xi_e$  voidaan päätellä, missä se oli kiinni. Ernest Rutherford teki vuonna 1914 ensimmäisen yrityksen XPS:n peruskaavan aikaansaamiseksi[3]. Kaava

$$E_B = hf - E_B, \quad (3.1)$$

jossa  $E_B$  on elektronin sidosenergia ja  $hf$  on interaktiossa olleen fotonin energia. Fotonin energian saa käytetystä säteestä Planckin kaavalla 2.1.

Tässä tutkielmassa tarkastelemme syvemmällä olevia elektroneja. Tarvitsemme energian, joka kuuluu valenssitason alapuolella olevan elektronin irrottamiseen atomin vaikutuksen ulottumattomiin vapaalle tasolle. Energia, joka tarvitaan elektronin virittämiseksi valenssikuoren ylimmälle energiatasolle on *sidosenergia*  $E_B$ . Lisäämällä sen kaavaan 2.3 saamme maksimaalisen kineettisen energian elektronille, kun se on irroitettu valenssitason alta.

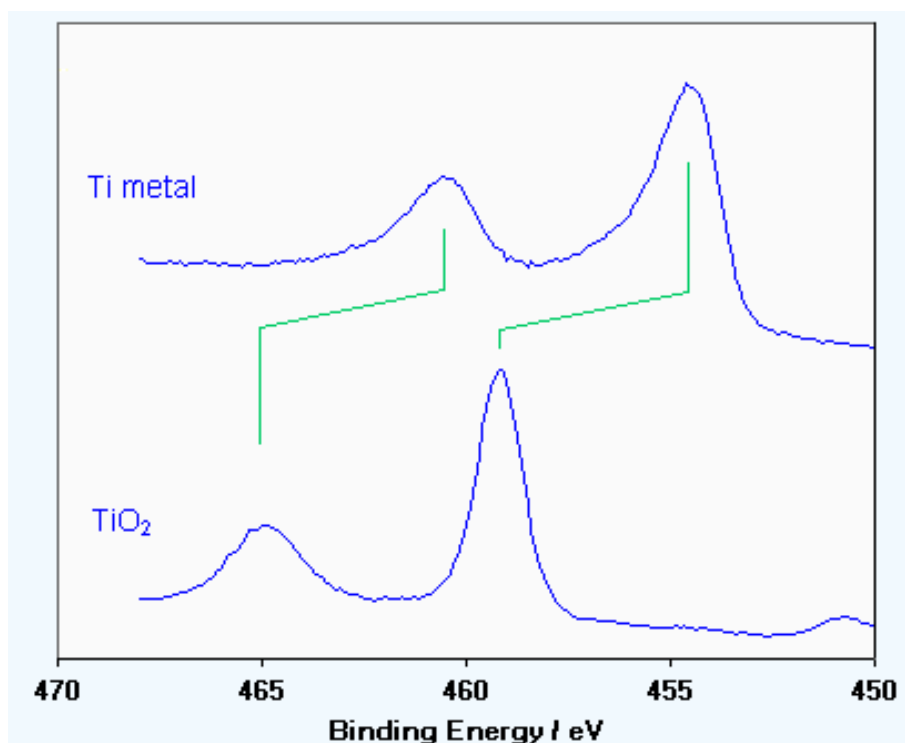
$$V_{max} = hf - E_B - \phi. \quad (3.2)$$

Käytetty spektrometri täytyy kalibroida sidosenergioiden saamiseksi. Säteilötetty alue varautuu voimakkaasti elektronien irrotessa, mikä aiheuttaa huomattavan siirtymän mitattujen elektronien liike-energiassa muuttamalla näytteen työfunktioita[3]. Tämän voi korjata johteiden tapauksessa saattamalla näyte sähköiseen tasapainoon spektrometrin kanssa. Eristeiden tapauksessa varaus tulee muuttamaan työfunktioita. Muuttunut työfunktio täytyy ottaa huomioon sidosenergiaa laskiessa käyttämällä jotain tunnettua referenssipistettä. Yleisesti esiintyvää hiilikontaminaatiota on hyödynnetty tässä kalibroinnissa. Hiilen yksinkertaisen kovalenttisen sidoksen "C-C" molekyylin 1s-orbitaalin sidosenergia on yleensä helppo tunnistaa spekt-

ristä ja mitattu spektri siirretään siten, että mitattu sidosenergia vastaa kirjallisuudesta löytyvää sidosenergiaa. Kirjallisuudessa tämä on välillä 284,6 - 285,2 eV[3], joista käytetty arvo tulee ilmoittaa tuloksissa.

### 3.3 Kemiallinen siirtymä

Elektronien sidosenergia riippuu suurimmilta osin etäisyydestä atomiytimeen sekä ytimen varauksesta, mutta kuten aikaisemmin mainittiin, kemiallinen ympäristö vaikuttaa myös sidosenergioihin. Näytteestä mitatun spektrin resoluution ollessa tarpeeksi hyvä, näitä pieniä eroja voidaan käyttää kemialliseen analyysiin. Ympäristöstä, kuten sidoksista, johtuvaa häiriötä alkuaineen sidosenergioihin, kutsutaan *kemialliseksi siirtymäksi*.



Kuva 3.2: Titaniumin 2p spin-rata-vuorovaikutuksen takia jakautuneet piikit ja niiden kemiallinen siirtymä hapettumisesta. Molemmat siirtyvät saman verran ja pitävät muotonsa.

Kuva: <https://chem.libretexts.org/> (CC BY-NC-SA 3.0)

Sidosenergia kasvaa suunnilleen alkuaineen järjestysluvun neliön  $Z^2$  kanssa [4]. Tämä on vain arvio, koska atomin muut, kaikki  $Z - 1$ , elektronit vaikuttavat myös keskenään ja laskevat sidosenergioita sisäkuorilla oleville elektroneille. Tätä elektroneista johtuvaa siirtymää sidosenergiassa kutsutaan myös varjostukseksi ("electrostatic shielding"). Elektronien lisääminen tai poistaminen vaikuttaa täten muiden

atomin elektronien sidosenergioihin aivan kuten atomien sidoksetkin. Tämä perustuu ideaan siitä, että sisäkuoren elektronit tuntevat kemiallisen ympäristön muutokset valenssitason potentiaalimuutoksena, kun elektroneja vedetään valenssitasoa kohti tai pois päin.[2]

Sidoksien muodostuessa atomien valenssielektronit luovat yhteisiä orbitaaleja, jolloin todennäköisyys löytää elektroni atomin ympärillä muuttuu. Esimerkiksi hiilen ja hapen tapauksessa huomattavasti elektronegatiivisempi happi vetää elektroneja puoleensa hiiltä enemmän. Hiilelle jää vähemmän valenssielektroneja, mikä näkyy hiilen sisäkuorilla olevilla elektroneilla suunnilleen yhtä suurena potentiaalimuutoksena[2] sidosenergian kasvuna. Nyrkkisääntönä hapettuminen, eli valenssielektronin poistaminen, kasvattaa sidosenergioita. Tämä voidaan nähdä kuvissa 1.1 ja 3.2. Efektin voi ajatella varjostuksen kautta siten, että vähentyneet valenssielektronit eivät suojaa yhtä hyvin ionisaatiossa karannutta elektronia ytimen varaukselta. Elektronin irroitus jätti atomin varauksen normaalia positiivisemmaksi, koska atomin elektronitiheys oli jo valmiiksi laskenut. Täten elektroni joutuu käyttämään enemmän energiaa karatakseen positiivisesta varauksesta, mikä näkyy suurempana sidosenergiana.

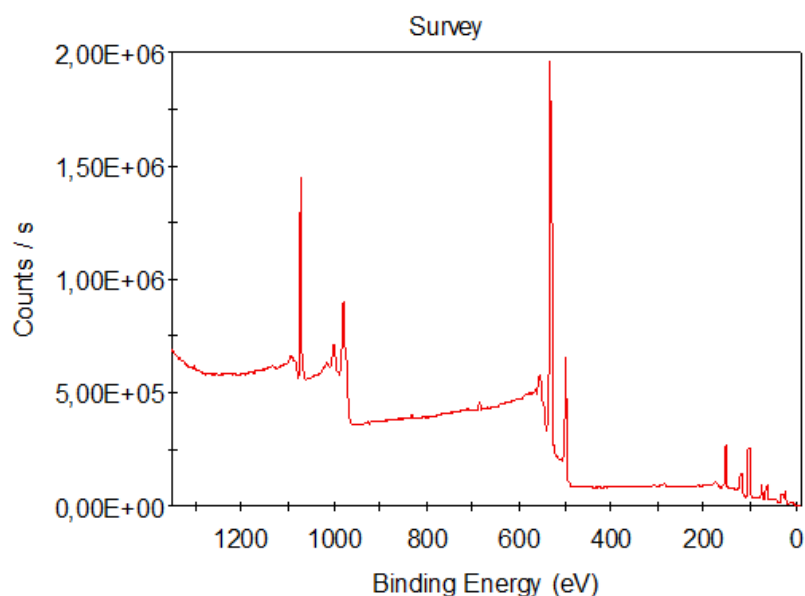


# Luku 4

## Kemiallinen analyysi

### 4.1 XPS spektri

Yleensä mittaukset aloitetaan ottamalla laajan energia-alueen kartoitusspektri ("Survey spectra"), kuten alla olevassa kuvassa 4.1. Spektristä nähdään suoraan fotoemissiosta tulleet karakteristiset piikit, sekä Auger-emission pienemmät piikit voidaan myös tunnistaa. Kartoitusspektristä kyetään jo nimeämään näytteen pinnalla ole-



Kuva 4.1: XPS kartoitusspektri. Laajan energia-alueen spektri, josta katsottaan mitkä alueet halutaan kuvata tarkemmin.

vat alkuaineet ja voidaan arvioida niiden suhteelliset määrät. Tästä voidaan paikantaa myös pinnan kontaminaatiot ennen kuin työtunteja menee hukkaan. Esimerkiksi vesi on hyvin hanakka tarttumaan pintoihin ja näkyy helposti kartoitusspektrissä. Spektristä nähdään myös mahdollisesti kiinnostavat alueet, jotka voidaan tarkastella

pienemmän energia-alueen skannauksella.

Spektri näyttää useimmiten mitattujen elektronien määrää, joko elektronien kiineettisen energian tai sidosenergian funktiona. Näistä jälkimmäinen on yleisempi.

## 4.2 Taustan muoto

Röntgensäteen tunkeutuessa näytteeseen, fotoelektroneita muodostuu koko säteilytetyllä alueella. Lähellä pintaa olevat fotoelektronit pakenevat tyhjiöön törmäilemättä matkalla juurikaan. Nämä muodostavat spektriin piikit karakteristisella sidosenergialla.

Vaikka pehmeäkin röntgensäteily läpäisee kiinteää ainetta muutamia mikrometrejä, näemme fotoelektroneja vain muutamien nanometriä syvyydestä. Suurin osa irronneista elektroneista on pinnan alapuolella ja niiden tulee läpäistä tämä matka, jotta ne päätyvät detektorille. Matkasta selviävät elektronit voivat menettää satunnaisen osan liike-energiastaan epäelastisissa törmäyksissä. Energisempi säteily antaa elektroneille enemmän liike-energiaa, jolloin niiden todennäköisyys päästä ulos kasvaa.

Nämä satunnaisilla energioilla olevat elektronit muodostavat spektriin jatkuvan taustan. Taustasäteilyä on aina XPS-spektrissä, mutta signaalin ja kohinan suhdetta voi vähentää useammalla säteilytystoistolla. Karakteriset energiat yleistyvät ja muodostavat selkeämmät piikit. Tämän takia kirkas säteilylähde säästää paljon aikaa irrottamalla enemmän fotoelektroneja.

Spektrin taustan porrasmainen nousu, joka nähdään kartoituspektrissä 4.1, johtuu irrotettujen elektronien määrän kasvusta. Detektorille osuneiden elektronien energiaa kasvaa kuvassa oikealta vasemmalle. Säteen energia riittäessä tietyn orbitaalin elektronien irrottamiseen, pääsee irti paljon lisää elektroneja, joista jälleen suurin osa on pinnan alla ja menettää osan liike-energiastaan törmäykseen. Eli jokainen "porras" on yksi näistä energiavalleista, jonka ylittämisen jälkeen on vapautunut paljon elektroneja, mutta energian kasvaessa yhä ionisointi ei ole enää niin todennäköistä ja elektroneja ei irtoa yhtä voimakkaasti.

## 4.3 Spin-rata-vuorovaikutus

On hyvin yleistä, että spektristä löytyy erillisiä piikkejä saman aineen orbitaalilta. Se ei kuitenkaan aina tarkoita, että kemiallinen siirtymä on jakanut sidosenergian. *Spin-rata-vuorovaikutus* syntyy elektronien spinin ja ratapyörimismäärän kytkeytymisen takia [2] ja voi jakaa orbitaalin kahteen energiatasoon, kuten kuvassa 3.2.

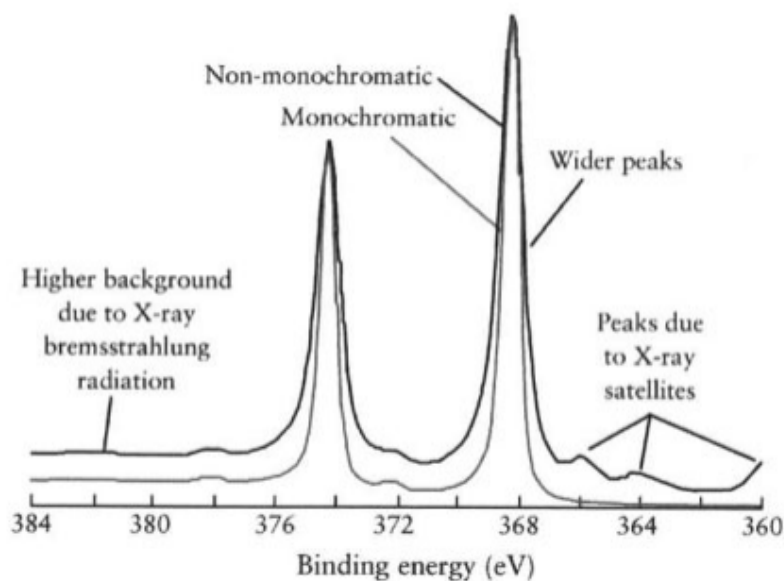
*Spin* on puhtaasti kvanttimekaaninen ominaisuus, ihan kuten sen varaus ja massa-kin ovat. Elektronin spin voi olla  $\pm\frac{1}{2}$ . Kaikilla kuorilla, jotka eivät ole pallomaisia, eli ei s-orbitaalilla, on *ratapyörimismäärän*  $l$ , joka on kokonaisluku ja suurempi kuin nolla. Jakautumisen voi ajatella klassisesti, niin sanottuna atomin sisäisenä Zeeman efektinä. Efektissä elektronin näkökulmasta varattu ydin kiertää sitä ja luo magneettikentän. Elektronin spini vuorovaikuttaa tämän kentän kanssa jakaen orbitaalien kahdeksi. Jakautuneita orbitaaleja merkitään kokonaisliikemäärämomentin  $j = |l + s|$  avulla. Esimerkiksi täysi 2p-orbitaali jakautuu  $2p_{\frac{1}{2}}$  ja  $2p_{\frac{3}{2}}$  energiatasoihin.

# Luku 5

## Laitteisto

### 5.1 Laboriolähteet

Röntgensäteitä voidaan tuottaa usealla eri tavalla, ja on tutkijan päätettävissä, mikä metodi on tutkimuksen kannalta tarpeellinen. Pienemmissä laboratorioissa röntgensäteet tuotetaan yleensä jonkin tyyppisellä röntgenputkella.



Kuva 5.1: Kuvassa hopean energia-alueen piikit, missä tummempi on monokromatisoimatomalla säteilyllä saatu ja siinä on selkeästi enemmän taustaa, eivätkä piikit ole yhtä tarkkoja kuin monokromatisoidussa vaaleammalla merkityssä kuvassa.

Kuva: [5] (Copyright © 2003 Wiley. Used with permission from John Wiley & Sons.)

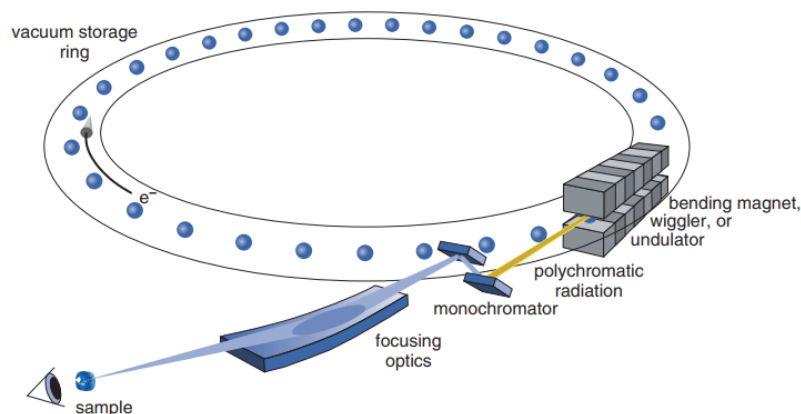
Putkien yhteinen toimintaperiaate on melko sama. Katodia kuumennetaan sähkövirralla, jolloin se vapauttaa elektroneja. Nämä elektronit kiihdytetään ja törmäytetään korkealla jännitteellä metalliselle anodille. Anodin materiaali on röntgenkristallografiassa useimmin kuparia ja lääketieteellisissä putkissa wolframi, joka

kestää hyvin kuumentamista. Elektronin törmätessä anodiin syntyy kahdenlaista röntgensäteilyä: Jarrutussäteily syntyy, kun elektronin kokee äkillisen hidastumisen. Tällaisen säteilyn spektri on jatkuva. Prosessissa syntyy myös huomattavasti intensiivisempi piikki anodimateriaalille ominaista karakteristista säteilyä, joka ilmenee spektrissä viivoina. Kiihdytetty elektroni irrottaa atomin joltain kuorelta elektronin ja tämän paikka täyttyy ylemmän kuoren elektronilla, mikä tuottaa karakteristisen piikin spektriin.

Useimmat XPS-laitteistot sisältävät nykyään myös monokromaattorin, jolla röntgensäteistä valikoidaan vain haluttu alue ja saadaan puhtaampi fotonilähde. Kun ionisoivat fotonit ovat samankaltaisempia XPS:n tuloksiin ei tule niin paljoa häiriöitä, kuten nähdään kuvasta 5.1. Jos monokromatisointi jätetään välistä tai se on tehty huonosti syntyy spektriin röntgensatelliitteja. Ne tulevat, kun käytetyssä säteilyssä on useampi kuin yksi aallonpituus.

## 5.2 Synkrotroni

Synkrotronit ovat yleistyneet viime vuosina huomattavasti. Niitä on rakennettu ympäri maailmaa, koska ne ovat tutkimuksissa erittäin käteviä, jopa välttämättömiä, mutta myös tärkeitä lääketieteellisessäkin tutkimuksessa ja hoidossa[4].



Kuva 5.2: Kolmannen sukupolven synkrotronin kaavakuva. Suurilla nopeuksilla liikkuvien elektronien liikerataa muutetaan äkkinäisesti magneeteilla, undulaattoreilla tai wigglereillä, millä saadaan aikaan säteilyä halutulla aallonpituudella säteilylinjalle. Kuva: [4] (Copyright © 2011 Wiley. Used with permission from John Wiley & Sons.)

Synkrotroni on tietynlainen hiukkaskiihdytin. Se hyödyntää liikkuvasta varauksesta syntyvää sähkömagneettista kenttää ja tekee hyvin tarkasti määriteltä ja kirkaasta sähkömagneettista säteilyä. Varattuja hiukkasia kiihdytetään pienissä kim-

puissa hyvin korkeisiin nopeuksiin ja niiden liikerataa muutetaan voimakkailla magneeteilla. Tällöin jokainen kimppu hiukkasia lähettää säteilyä, joka suuresta nopeudesta johtuen viuhkaantuu yhteen suuntaan ja mahdollisesti interferoi oman lähettämänsä säteilyn kanssa konstruktiivasti, jos liikeradan muuttamiseen käytettiin undulaattoria[4]. Lopputuloksena on hyvin kontrolloitavaa säteilyä, joka on useita kertaluokkia laboratoriolähteitä kirkkaampi. Säteilyn kirkkaus saa aikaan enemmän fotoelektroneja, mikä nopeuttaa koetta huomattavasti.

Synkrotroni on karkeasti ympyrän muotoinen varastorengas, jonne ammutaan pienemmästä kiihdytysrenkaasta varattuja hiukkasia. Varastorengaasta lähtee suoria säteilylinjoja ("Beamlines"), joille ohjataan varattujen hiukkasten kääntämisestä syntyvää säteilyä, joka voidaan monokromatisoida ja fokusoida tarpeiden mukaan.

# Luku 6

## Pohdinta

Kemiallisen ympäristön analysoimiseen on monia tekniikoita, kuten NMR (”Nuclear magnetic resonance”). Moni niistä on nopeampia ja tarkempia. Osassa voidaan mitata, jopa eläviä näytteitä vahingoittamatta niitä. XPS vaatii tavallisesti tyhjiön ja materiaalista riippuen mittaus voi olla hyvinkin haastavaa, ionisoinnista keräytyvän varauksen takia. Moneen tarkoitukseen XPS ei ole oikea valinta. Pelkälle kemiallisen ympäristön tutkimiselle on hankala saada aikoja synkrotronin sädelinjalta. Vaikka XPS tarjoaakin erinomaisen resoluution kemiallisen ympäristön analysointiin.

Kuitenkin XPS on pysynyt tärkeänä sen tarkkuuden, pintaherkkyiden ja halvan hinnan takia. Hyvin usein tärkeät kemialliset tapahtumat ovat näytteen pinnalla, mikä tekee pintakerroksista erityisen mielenkiintoisia. Esimerkiksi metallien pinta joutuu kosketuksiin hapen ja ties minkä kaiken kanssa ja jos pinnalla olevia tapahtumia halutaan tutkia, niin XPS on hyvä vaihtoehto.

Nykyään XPS mittaukset eivät aina tarvitse edes tyhjiötä. NAP (”Near Ambient Pressure”) XPS eli lähes ympäristön paineen XPS, on ollut kehitteillä jo muutamia vuosia ja sillä on jo tehty onnistuneita tutkimuksia. Kuten Klyushin tutkimusryhmiin [6] teki kultafoliolla, jossa he tutkivat hapettumisen tekemää muutosta kullon pinnalla.

# Viitteet

- [1] Hugh D. Young et al. *Sears and Zemansky's university physics: with modern physics*. en. 14th edition. Boston: Pearson, 2016. ISBN: 978-0-321-97361-0 978-0-13-397798-1.
- [2] Thomas Carlson. *Photoelectron and Auger Spectroscopy*. en. Modern Analytical Chemistry. Springer US, 1975. ISBN: 978-1-4757-0120-3. DOI: 10.1007/978-1-4757-0118-0. URL: <https://www.springer.com/gp/book/9781475701203>.
- [3] D. Briggs ja M. P. Seah, toim. *Practical surface analysis: by auger and x-ray photoelectron spectroscopy*. en. Chichester ; New York: Wiley, 1983. ISBN: 978-0-471-26279-4.
- [4] P. Willmott. *An introduction to synchrotron radiation: Techniques and applications*. An Introduction to Synchrotron Radiation: Techniques and Applications. Pages: 352. 2011. DOI: 10.1002/9781119970958.
- [5] John F Watts. *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*. en. John Wiley & Sons, Ltd, 2003. ISBN: 978-0-470-86793-8. DOI: 9780470847121. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/0470867930.index>.
- [6] A.Y. Klyushin et al. "A near ambient pressure XPS study of Au oxidation". *Physical Chemistry Chemical Physics* 16.17 (2014), s. 7881–7886. DOI: 10.1039/c4cp00308j.