

FOTOELEKTRONSKE I SRODNE SPEKTROSKOPIJE

Milorad Milun

Institut za fiziku, Bijenička 46, Zagreb

Kada svjetlost obasja neki materijal može doći do pojave fotoefekta, to jest do toga da materijal emitira elektrone sve dok traje osvjetljenje. Nužni uvjet da se fotoefekt ostvari je da svjetlost ima energiju veću od energije koju ima najslabije vezani elektron u sistemu. Tako pobuđeni elektron putuje kroz materijal sve dok ne dosegne njegovu površinu. Da bi napustio površinu mora imati energiju koja je veća od površinske barijere koju nazivamo izlazni rad. Elektrone koji zadovolje ovaj uvjet možemo registrirati našim detektorima.

Fotoefekt je osnova na kojoj su bazirane fotoelektronske spektroskopije. Svjetlost, odnosno pobudno zračenje koje koristimo ima jednu, točno određenu energiju koja se tipično nalazi u području od nekoliko elektronvolti (eV) do par tisuća eV. Spektroskopiju koja koristi nisko energetska pobudu (5 - 10 eV) nazivamo ultraljubičasta fotoelektronska spektroskopija (kratica izvedena iz engleskog: UPS) dok ostale energije predstavljaju tzv. rendgensku fotoelektronsku spektroskopiju (kratica: XPS ili ESCA). Slika 1. pokazuje shematski principe UPS, XPS i Augerove spektroskopije (AES) primjenjene na studij metala. U takvom slučaju svi valentni elektroni formiraju vrpce od kojih neke nisu popunjene. Elektroni koji u tim vrpce imaju najvišu energiju tvore tzv. Fermijev nivo. Kad Fermijevom nivou dodamo izlazni rad (Φ) dobivamo energiju vakuumskeg nivoa. Kada elektron dosegne vakuumski nivo on je zapravo napustio metal. Svi ostali elektroni u atomima koji tvore čvrsto tijelo tvore takozvane duboke nivoe čija energija pada što su bliže jezgri. Uobičajeno je mjeriti energiju elektrona u čvrstom tijelu u odnosu na Fermijev nivo a dobivena veličina se naziva vezivna energija. Ovakva terminologija je zgodna jer jasno kazuje da su duboko ležeći elektroni jače vezani od valentnih elektrona, tj., njihova vezivna energija je veća, što zapravo znači da moramo upotrijebiti više energije da iz metala izbacimo duboko ležeći elektron nego neki valentni elektron (iz vrpce). Iz ovoga slijedi da će upotreba ultraljubičaste fotoelektronske spektroskopije biti ograničena uglavnom na studij valentnih vrpce a rendgenska na studij dubokih atomskih nivoa. Pogledajmo sad sliku 1. Neki elektron u vrpce (UPS) ili dubokom nivou (XPS) apsorbira kvant energije

zračenja. Da bi izašao iz metala on mora potrošiti dio te energije da dosegne vakuumski nivo (vezivna energija): ostatak energije je pretvoren u kinetičku energiju elektrona kojom on putuje kroz metal prema površini.

Slika 1. Grafički prikaz intenziteta struje elektrona u odnosu prema energiji elektrona (vezivoj ili kinetičkoj) zove se SPEKTAR

Putem može doživjeti mnogobrojne sudare u kojima gubi energiju. Svi elektroni, oni koji su i oni koji nisu putem izgubili dio energije, kada dosegnu površinu moraju još savladati izlazni rad metala. Elektroni koji to uspiju mogu se dovesti do detektora i razvrstati po kinetičkim energijama koje su imali kad su napustili uzorak. Detektor opaža njihovu energiju kao i broj (intenzitet). Grafički prikaz ovisnosti intenziteta fotoelektrona o njihovoj kinetičkoj (ili alternativno vezivnoj) energiji nazivamo spektar. Budući da je svaki element karakteriziran posebnom elektronskom strukturom, jasno je da se i njihovi fotoelektronski spektri jako razlikuju. To je naročito jasno vidljivo u XPS spektrima. Slika 2. pokazuje XPS spektar željeza: jasno se vide signali dubokih elektronskih nivoa 3s, 3p, 2s i 2p. Spektar je prikazan na skali vezivne energije tako da Fermijev nivo ima energiju nula. Zbog čega ne vidimo 1s nivo željeza? Odgovor leži u činjenici da je energija pobuđenja upotrebljena da se snimi ovaj spektar bila nedovoljna za pobudu 1s nivoa. Izvor pibude je naznačen na spektru u slici 2. Radi se o magnezijevom K_{α} zračenju koje ima energiju od 1253.6 eV, a Fe 1s elektron vezivnu energiju od nekoliko tisuća eV.

Slika 2. XPS spektar željeza (gornja slika): tablica pokazuje energiju Fe 2p elektrona u različitim spojevima. Uočite razliku Fe 2p spektara dobivenih iz elementarnog željeza i oksida Fe_2O_3 . Spektar na slici 2. sadrži i neke maksimume intenziteta (osjenčani dio) koji ne pripadaju fotoelektronima željeza. Ti signali su posljedica Augerovog procesa, a elektroni koji nastaju se

zovu Augerovi elektroni. Princip Augerovog procesa pokazan je na slici 1. Pretpostavimo da se absorpcijom fotona Mg K_{α} zračenja pobudio elektron u K ljusci atoma. Njegovim odlaskom K ljuska ostaje sa jednom šupljinom čime je energija tog atoma značajno povećana. Sniženje energije može se postići popunjavanjem te šupljine elektronom iz nekog (npr. L_1) nivoa pri čemu se dio energije oslobađa bilo u obliku fotona (to se naziva fluorescencija X zraka) bilo emitiranjem elektrona iz nekog višeg (npr. $L_{2,3}$) nivoa u vakuum. Energija tog emitiranog elektrona (takav elektron se naziva Augerov elektron) ovisi isključivo o energiji atomskih nivoa uključenih u Augerov proces. Prema tome, spektar Augerovih elektrona je specifičan za svaki element.

Vrlo često se Augerova spektroskopija služi elektronskim snopovima kao izvorima pobude (umjesto X-zrakama kao na slici 2.). Prednost elektrona je što se oni mogu lako fokusirati i ubrzavati. Danas neki komercijalni uređaji imaju elektronske topove energije do nekoliko desetaka keV i promjer snopa na uzorku od svega 10 nm. Šetanjem takvog snopa po površini uzorka može se dobiti serija spektara koji svi zajedno daju raspored kemijskih elemenata na danoj površini. U XPS je takvo mapiranje također izvedivo, ali sa jako smanjenom prostornom rezolucijom. Najbolji komercijalni uređaji imaju snop fotona promjera od 1 μm . Prednost XPS metode je u tome što se iz nje jednostavnije mogu izvući zaključci o kemijskom stanju pojedinih elemenata, n.pr. o tome da li je neki atom željeza u Fe^0 ili Fe^{3+} stanju (vidi sliku 2).

Vrlo često se ove dvije spektroskopije kombiniraju sa takozvanim ionskim jetkanjem: snop atoma plemenitog metala (vrlo često je to argon) se ionizira i ubrzava prema uzorku. Zbog velike energije koju posjeduju, atomi snopa izbacuju atome s površine uzorka. Na taj način možemo uklanjati slojeve uzorka a promjene uzrokovane jetkanjem analizirati XPS ili AES metodom. Ta tehnika se naziva dubinsko profiliranje.

Sve ove tehnike imaju vrlo široku primjenu u znanosti i raznim tehnologijama i prvenstveno služe kao izvor informacija o površinskim svojstvima materijala. Površinska osjetljivost je posljedica fenomena da duljina puta nekog elektrona kroz materijal, na kojem ne doživi nikakav sudar, ovisi o njegovoj energiji. Energije elektrona pobuđenih ultraljubičastim ili rentgenskim zračenjem, kao i Augerovih elektrona su takove da je njihov srednji slobodni put u područje od 0.5 - deset nm. Prema tome, svi elektroni koji dolaze iz većih dubina uzorka dožive sudare u kojima gube energiju i time postaju neupotrebljivi za analizu. Takvih elektrona (nazivaju se sekundarnim) ima jako puno i prisutni su u svakom spektru. Njihovo prisustvo značajno otežava kvalitativnu analizu. Naime, intenzitet signala nekog elektrona proporcionalan je, u principu, koncentraciji danog elementa. Budući da je svaki signal pomiješan i sa pozadinom

koju tvore sekundarni elektroni a njihov intenzitet na pojedinoj točki spektra nije moguće sa sigurnošću predvidjeti, kvalitativna analiza XPS i AES spektara ne daje jako precizne rezultate. Bez obzira na to, sve ove spektroskopije značajno su utjecale na istraživanja u fizici površina, analizi i razvoju katalizatora za kemijsku industriju, metalurgiju, koroziji i možda najznačajnije u razvoju i analizi visoko integriranih elektroničkih komponenata. Naravno, one su samo dio kompleksnog sustava u kojem figuriraju deseci drugih spektroskopija i analitičkih metoda.