

# Spektroskopija fotoelektrona nastalih ozraivanjem mekim rendgenskim zracima (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) (ex-situ metoda)

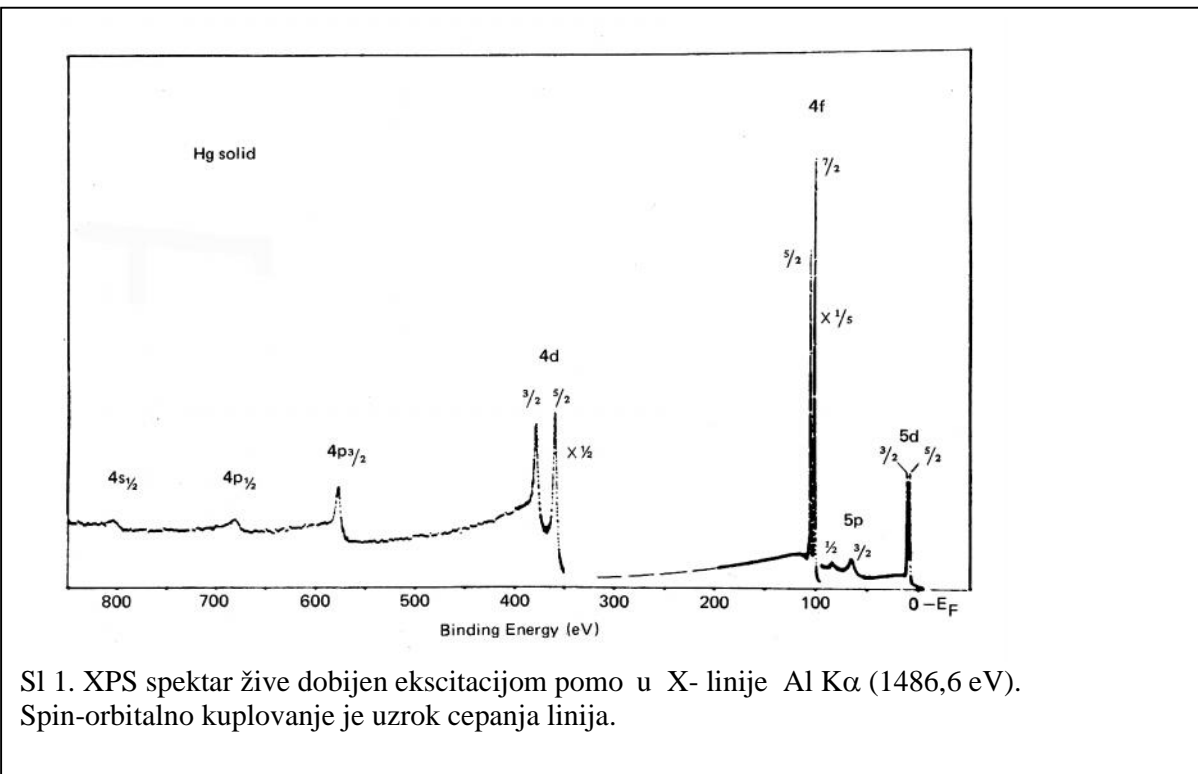
Robinson i Rolinson (H.Robinson, F.W.Rawlinson, Phil.Mag., 28,277 (1914)) su objavili da raspodela energija fotoelektrona izbaenih iz površinskih atoma X-zracima, odgovara emisiji elektrona iz spoljnih elektronskih orbitala ispitivanog materijala.

U zavisnosti od energije X-zraka dolazi do izbivanja elektrona (u vidu fotoelektrona) sa elektronskih orbitala, a njihova kineti ka energija je diskretna i odredjena vezuju om energijom orbitale  $E_B$  prema jedna ini:

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \phi$$

gde su  $h\nu$  energija upadnih X-zraka i  $\phi$  rad izlaska elektrona.

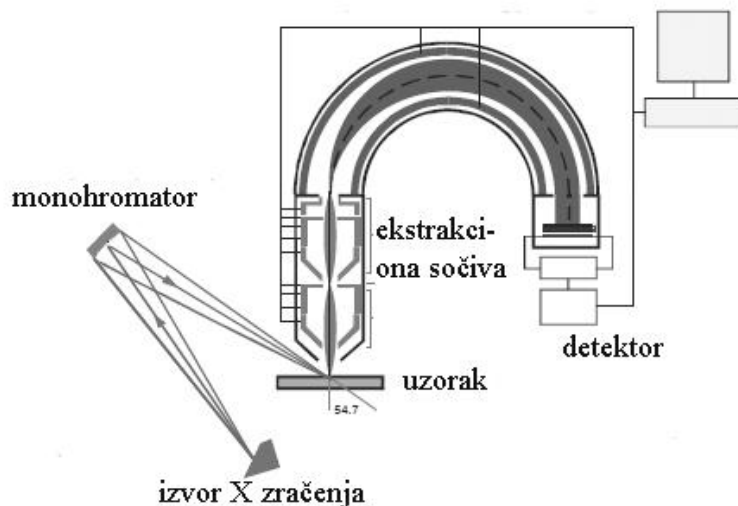
Meki X zraci izbacuju valentne elektrone i elektrone sa orbitala bliskih valentnim. Pokazalo se da svakom elementu odgovaraju maksimumi na ta no definisanim energetskim



pozicijama, Slika 1., To je omogućilo karakterizaciju gotovo svih elemenata periodnog sistema, pri čemu pozicije energetskih maksimuma pojedinog elementa predstavljaju karakteristične spektralne linije, omogućavajući i na taj način njegovu detekciju kao i kvantitativno određivanje.

Pri XPS analizama koristi se ekscitacija mekim x-zracima K $\alpha$  Mg (1253,6eV) ili K $\alpha$  Al (1486,6 eV) Pošto je srednja dubina sa kojih pristižu elektroni koji nisu pretrpeli promene energije zbog sudara sa drugim atomima oko 2 nm, (oko 10 atomskih slojeva) ovo je tipična metoda površinske analize

Za analizu raspodele elektrona po energijama u XPS analizator sa polusfernim sektorima (Hemispherical Sector Analyser, HSA)



Slika 2. Shema analizatora energije elektrona sa polusfernim sektorima.

Elektroni sa površine uzorka izbacuju monohromatizovanim snopom x-zraka. Izba eni elektroni se pomo u sistema ekstrakcionih so iva fokusiraju i upu uju na ulazni otvor analizatora. Gornja polusfera analizatora drži se na negativnom, reflektuju em potencijalu, a donja je uzemljena. Stoga se elektroni kre u kružnom putanjom. Potencijal gornje polusfere odre uje samo jednu kineti ku energiju elektrona ija putanja sledi centralni radijus izme u hemisfera, i koji dospevaju do detektora, dok elektroni drugih energija imaju ve e ili manje radijuse i gube se na zidovima polulopti. Da bi se odredila raspodela elektrona po energijama, elektroni se posle prolaska i fokusiranja u ekstrakcionim so ivima, izlažu zako nom polju koje tokom eksperimenta linearno raste od nule do maksimalne energije jednake ili ve e energiji kvanata pobudnog snopan X-zra enja. Tako svi elektroni iz o ekivanog intervala energija u jednom trenutku dobijaju onu energiju koja im omogu uje da pro u kroz analizator i registruju se na izlaznom detektoru u vidu ja ine struje detektora. Iz vrednosti zako nog polja i fiksnog potencijala spoljne polusfere odre uje se ta no koja energija upadnih elektrona se detektuje u datom trenutku. Time se dobija vrednost x-ose spektra (ose energije), ako struja koju beleži detektor je odgovaraju a vrednost y-ose XPS-spektra..

### Kvalitativna analiza

Primena XPS omogu ava kvalitativnu analizu na osnovu položaja maksimuma intenziteta fotoelektrona. Obzirom da je energija veze valentnih elektrona,  $E_{EV}$ , poznata karakteristika

elemenata, analizom fotoelektronske emisije, ili prosto poredjenjem spektra sa tablicnim spektrima moguće je izvršiti identifikaciju datog elementa.

### **Kvantitativna hemijska analiza površine**

Broj fotoelektrona u jedinici vremena,  $I$ , (koji je nosilac informacija o ispitivanom elementu) je data prema [138]:

$$I = N f \sigma \theta P \lambda A \epsilon$$

$N$ - broj atoma datog elementa u uzorku,

$f$ - fluks fotona upadnih X-zraka,

$\sigma$  -fotoelektronični poprečni presek atomske orbitale od interesa,

$\theta$ – faktor efikasnosti analizatora detektora (razlika uglova upadnih i emitovanih zraka),

$P$  -je verovatnoća formiranja fotoelektrona u fotoelektronskom procesu,

$\lambda$ – slobodni put fotoelektrona u uzorku,

$A$ - površina uzorka sa kojih su fotoelektroni detektovani,

$\epsilon$  -efikasnost detekcije emitovanih fotoelektrona.

Mada je već ina gore navedenih članova složena funkcija, kako ispitivanih materijala tako i karakteristika analizatora, njihov proizvod se može iskazati kao konstantna vrednost koja se naziva atomskim faktorom osetljivosti  $S$ , (atomic sensitivity factor),  $I = NS$  odakle je broj atoma  $N$  u  $1 \text{ cm}^3$  ispitivanog uzorka proporcionalan intenzitetu fotoelektrona,  $I$ :

$$N = I/S$$

Ukoliko se u  $1 \text{ cm}^3$  uzorka, nalaze dve različite vrste atoma, njihov relativni odnos je srazmeran odnosu intenziteta njihovih signala:

$$N_A / N_B = (I_A/S_A) / (I_B/S_B)$$

odakle je molski udeo,  $x$ , pojedinog konstituenta ispitivanog materijala jednak:

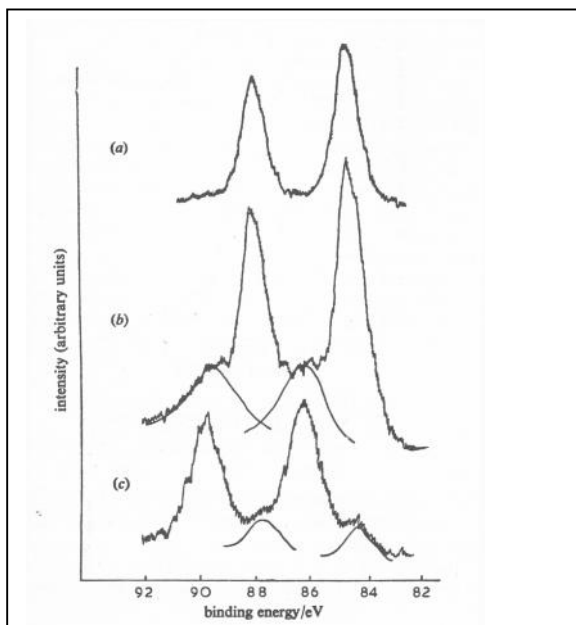
$$x_A = (I_A/S_A) / (I_A/S_A + I_B/S_B)$$

pri čemu je  $S_j$  određen na bazi površine najizraženijih energetskih linija istih materijala (postoje priručnici bazirani na uređajima sličnih karakteristika u kojima su dati atomski faktori osetljivosti praktično svih elemenata periodnog sistema).

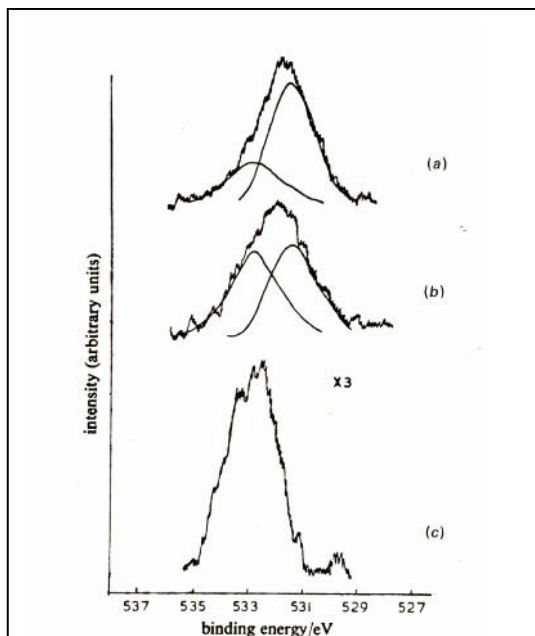
### **Hemijski pomak**

Ako se ispitivani element nađe u sastavu nekog hemijskog jedinjenja, njegov XPS spektar se menja zbog hemijskog pomaka. Do hemijskog pomaka dolazi otud što izmena elektronske konfiguracije zbog formiranja hemijskog jedinjenja ili neke interakcije ispitivanog sa drugim atomima dovodi do izmene elektrostatikog dejstva jezgre na elektrone omotača i do promene energije orbitale. Stoga je XPS jedna od najboljih metoda ispitivanja strukture elektronskog omotača i izmena koje se dešavaju prilikom formiranja hemijskih jedinjenja.

**Primeri za hemijski pomak: Izmena XPS spektra površine plemenitih metala zbog gradjenja oksida.**

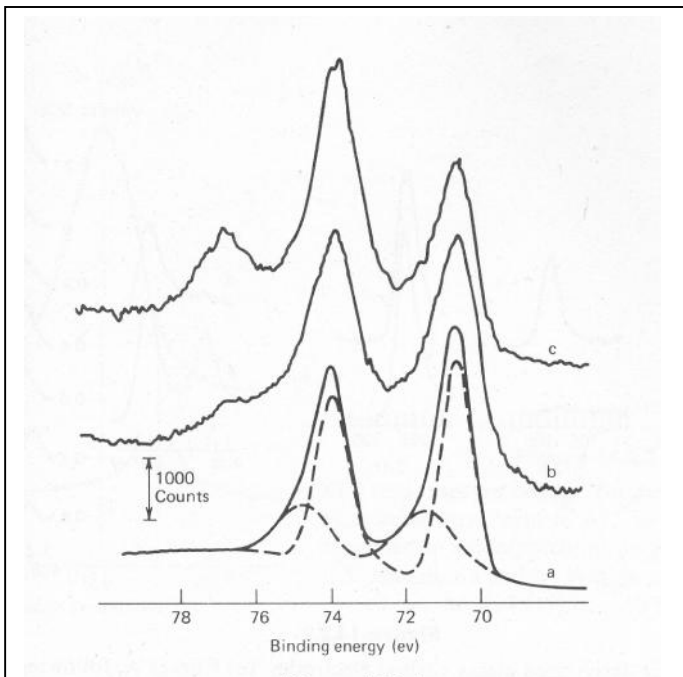


XPS spektar nivoa Au 4f posle 15 min na a) 0.2V, b) 1.5 V, c) 1,7 V u 0.5 M  $H_2SO_4$ . ist Au daje linije 4f 7/2 na 84 eV i 4f 5/2 na 88 eV. Translatorno pomaknute pikove ka višim energijama veze daje Au u sastavu  $Au_2O_3$



XPS spektar nivoa O 1s na zlatu posle 15 min na a) 1.7 V, b) 1.5 V, c) -0.6 V u 0.5 M  $H_2SO_4$ . Na 533 eV je pik  $O_{ads}$ , na 531 eV je pik atoma O u sastavu  $Au_2O_3$

T.Dickinson, A..F.Povey, P.M.A.Sherwood ( J.Chem.Soc. Faraday Trans., I 71, 298 (1975)), su ispitivali promene hemijskog sastava Au polarizovanog u 0.5 M  $H_2SO_4$  na seriji potencijala od -0.6 do 2 V prema ZKE. Posle polarizacije na niskim potencijalima nižim od 1 V, u regionu Au 4f javljaju se dve simetri ne linije, Au 4f 7/2 na 84 eV i Au 4f 5/2 na 88 eV. Za elektrodu polarizovanu na visokim anodnim potencijalima pikovi metala su dosta umanjeni, što ukazuje na formiranje debelog sloja oksida. Kiseonik ima spektar O1s u vidu jednog pika, u oblasti energija oko 530 eV . Ako je elektroda polarizovana na -0.6 V, pa unesena u XPS spektrometar, pik kiseonika je na 533 eV, koji je pripisan adsorbovanim atomima kiseonika. (H.A.Kozłowska, B.E.Convay, W.B.A.Sharp., J.Electroanal.Chem., 43 (1973) 9 ). Za Au elektrodu koja je polarizovana na 1,7 V javlja se pik na 531 koji se nalazi i u spektru  $A_2O_3$ , pa se stoga pripisuje formiranju ovakvog površinskog oksida. Za elektrodu polarizovanu na 1.5 V podjednako su vidljivi pik adsorbovanog i pik hemijski vezanog ( $Au_2O_3$ ) kiseonika.



XPS spektar Pt 4f, a) Pt folija redukovana u vodoniku na 400 C i izložena vazduhu na sobnoj temperaturi, b) elektrohemijski oksidovana na 1, 2 V, c) na 2.2 V prema ZKE u 1 M HClO<sub>4</sub>.

Kim i dr. K.S.Kim, N.Winograd, R.E.Davis ( J.Am.Chem.Soc., 93 ,6296 (1971)) su ispitivali površinu platine oksidovane anodno u 1 M HClO<sub>4</sub> na 1.2, i 2.2 V prema ZKE.

Spektar u oblasti u kojoj se javlja odgovor nivoa 4f sastoji se od dve linije 4f(7/2) na 70.7 eV i 4f(5/2) na 74 eV. Malo pomerene linije ka višim energijama, nižeg intenziteta, u sastavu spektra a, (sa maksimumima na 71.6 i 74.9 eV) su pripisane atomima platine na kojima su adsorbovani atomi kiseonika.

Na uzorcima oksidisnim elektrohemijski na potencijalu 1.2 V (spektar b) vidi se cepanje linije 7/2 i 5/2 na dodatne linije na 73,3 i 76,6 eV, dok se u spektru uzorka oksidovanog na 2.2 V (spektar c) uz sve prethodne vide dodatne linije na 74.1 i 77.4 eV, koje se mogu uoiti tek dekonvolucijom spektra. Porede i dobijene spektre sa spektrima PtO i PtO<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O sintetisanih hemijski, identifikovali su Pt i PtO kao faze, karakteristične za uzorak polarizovan

na 1.2 V, i Pt, PtO i PtO<sub>2</sub> za uzorak polarizovan na 2.2 V. Pošto se linije iste Pt vide i posle držanja elektrode 3 min na 2.2 V, to pokazuje da je sloj oksida na platini tanji od srednje dubine izlaska elektrona koji se procenjuje na 2 nm.