

Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Einführung, Geschichte und physikalisches Prinzip

Eine Vielzahl von Veröffentlichungen in Zeitschriften und Büchern zeigt, daß die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) ohne Zweifel die analytische Methode ist, die am häufigsten zur spektroskopischen Untersuchung von Festkörperoberflächen angewendet wird. Ihre Anwendung erstreckt sich auf alle Felder der Materialforschung (z.B. Metalle, Keramiken, Polymere und *Composites*), der *Life Sciences*, der Elektronik und Oberflächentechniken^[1].

XPS ist eine außerordentlich oberflächensensitive Methode die den

- qualitativen und quantitativen Nachweis der chemischen Elemente in einer Oberflächenregion und die Analyse ihrer
- hemischen Bindung bzw. ihres Oxidationszustandes

ermöglicht.

Im Jahre 1905 gelang es [Albert Einstein](#) mit Hilfe seiner *Lichtquantentheorie* und dem daraus abgeleiteten *Photochemischen Quanten-Äquivalenzgesetz* (Gl. 1) den von [Heinrich Hertz](#) beobachteten *photoelektrischen Effekt* (1887) und die Energiebilanz des *Hallwachs*-Versuch (1888) zu erklären.

$$h \cdot \nu = E_b + E_{\text{kin}} + \Phi \quad (1)$$

Einstein betrachtete Licht als einen Strom von Partikeln (**Photonen**) mit der Quantenenergie $h \cdot \nu$ (h ist das **Plancksche Wirkungsquantum**, $h = 4,1357 \cdot 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}^2$ und ν die Frequenz des Lichts). Wenn eines dieser Photonen auf ein *Target* trifft (Hallwachs benutzte **Alkalimetalle** für seine Versuche), so gibt es bei der Wechselwirkung Photon/Atom eine bestimmte Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron, dessen Bindungsenergie (E_b) kleiner als $h \cdot \nu$ ist, aus seiner Elektronenbahn (**Orbital**) herausgeschlagen wird. Das abgelöste Elektron wird nun als *Photoelektron* bezeichnet. Beim Ablösen (d.h. Erreichen des **Fermi-Niveaus**, E_F) muß das Elektron die Bindungsenergie E_b überwinden. Ein kleiner zusätzlicher Energiebetrag Φ , die **Ablösearbeit**, bringt das Elektron vom Fermi-Niveau auf das **Vakuumniveau** (E_{vac}). Nach Gl. 1 verbleibt dem Photoelektron dann die **kinetische Energie** E_{kin} (Abb. 1). Die beschriebene Energiebilanz gilt ganz analog auch für das Spektrometers, das die Aufgabe hat, die kinetische Energie der emittierten Photoelektronen zu messen (Abb. 1). Gelingt dies, so ist es, bei Kenntnis der Differenz ($\Phi - \Phi_{\text{SP}}$) entsprechend Gl. 1 leicht, die Bindungsenergie der Elektronen zu bestimmen. Die Bindungsenergien der Elektronen widerspie-

¹ Briggs D, Seah MP: [Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy](#), John Wiley, Chichester [1990] ISBN 3-7935-5549-6.

geln den spezifischen Aufbau und die energetische Lage der Elektronenorbitale eines chemischen Elements, so daß der Nachweis der im Oberflächenbereich einer Probe vorhandenen Elemente anhand der bestimmten Bindungsenergien eindeutig erfolgen kann.

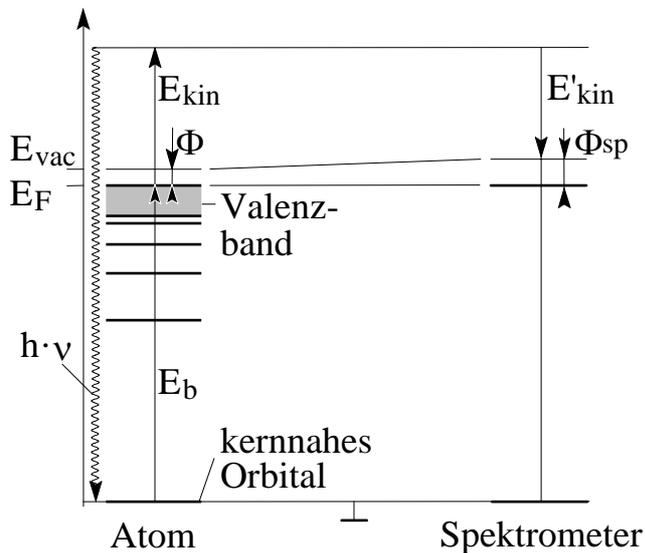


Abb. 1: Prinzip der Photoelektronenspektroskopie

1954 zeichnete [Kai Siegbahn](#) mit seinem Röntgen-Photoelektronenspektrometer das Spektrum von Kochsalz (NaCl) auf^[2]. Im folgenden konnte gezeigt werden, daß die energetische Lage der Peakmaxima für das gleiche Element weitgehend unabhängig von der Art und Herkunft der Probe war und daß die Methode geeignet war, die chemische Zusammensetzung einer Probenoberfläche zu analysieren. Siegbahn nannte seine Methode *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis* (ESCA); ein Name der sowohl das physische Prinzip als auch den Zweck der Methode prägnant beschreibt. (ESCA, XPS und die z.T. in der deutschen Literatur gebräuchliche Abkürzung PES können als Synonyme verstanden werden.)

In den Jahren 1955-1970 untersuchte Siegbahn kleine Abweichungen in den Bindungsenergien der Elementpeaks, die – je nach Bindungspartner, Oxidationszustand oder Koordination eines Atoms im Atomverbund – durch die unterschiedlichen Elektronendichten in den Elektronenhüllen hervorgerufen werden. Die Interpretation dieser *chemischen Verschiebungen* (*chemical shifts*) wurden zu einem wichtigen Werkzeug zum Nachweis der Art von [funktionellen Gruppen](#) und den jeweils vorliegenden [Oxidationszuständen](#) der Elemente.

² Clark DT: [Advances in ESCA applied to polymer characterization](#), Pure Appl Chem 54 [1982] 415.

Röntgen-Photoelektronenspektrometer

Für ein Photoelektronenspektrometer benötigt man drei wesentliche Baugruppen (Abb. 2). Entsprechend Gl. 1 ist eine Photonenquelle erforderlich, die Photonen mit der monochromatischen Energie $h \cdot \nu$ liefert. Natürlich können mit der Primärenergie $h \cdot \nu$ nur solche Elektronen aus dem Atomverband abgelöst und ins Vakuum verbracht werden, deren Bindungsenergie E_b kleiner als $h \cdot \nu$ ist. So ist [ultraviolettes Licht](#) (UV-Licht) nur in der Lage, Elektronen aus dem [Valenzband](#) abzulösen. Die Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS), bei der UV-Licht als Primärenergie genutzt wird, dient daher zur Charakterisierung der Elektronenbesetzung und -verteilung in den Valenzbändern.

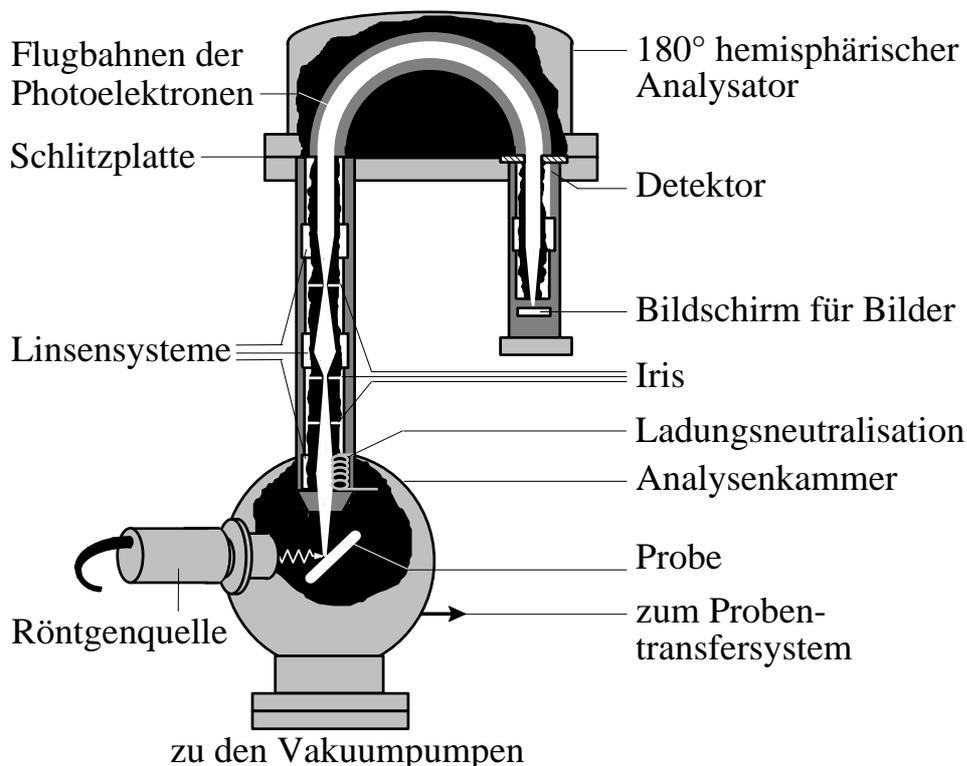


Abb. 2: Typischer Aufbau eines Röntgen-Photoelektronenspektrometers.

Elektronen aus kernnahe Orbitalen (*core shells*) können mit [Röntgenstrahlung](#) abgelöst werden. Eine Röntgenröhre emittiert ein weißes Spektrum ([Bremsstrahlung](#)), das zusätzliche intensive Peaks bestimmter Energien (charakteristische Röntgenstrahlung) aufweist. Diese durch Elektronenübergänge verursachte intensitätsreiche Röntgenstrahlung wird bei der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie als definierte Primärenergie $h \cdot \nu$ genutzt. Meist verwendet man die relativ weiche $K\alpha_{1,2}$ -Strahlung der Elemente Magnesium ($h \cdot \nu = 1253,6 \pm 0,35$ eV) oder Aluminium ($h \cdot \nu = 1253,6 \pm 0,45$ eV). Ein [Kristallmonochromator](#) kann aus dem energetisch schmalen $K\alpha_1$ Übergang ein noch schmaleres Band ausschneiden und so die Energieauflösung der Spektren deutlich verbessern.

Die Röntgenstrahlung dringt tief in die Probe ein und überall wo ein Photon (Röntgenquant) mit den Elektronen in Wechselwirkung tritt, gibt es eine bestimmte Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron von seinem Orbital abgelöst wird. Diese abgelösten Elektronen werden als Photoelektronen bezeichnet.

Die Aufgabe des Spektrometers besteht nun darin, die kinetische Energie E_{kin} der Photoelektronen zu messen. Hierfür wird meist ein *hemisphärischer Analysator* genutzt. Photoelektronen, die die Elektronenoptik des Spektrometers passiert haben, gelangen durch eine Schlitzplatte zwischen zwei Halbkugeln, zwischen denen ein [elektrisches Feld](#) mit einer bestimmten [Feldstärke](#) anliegt. Die Feldlinien zwingen die elektrisch geladenen Photoelektronen auf eine Kreisbahn, deren Radius von der angelegten Feldstärke und der kinetischen Energie der Photoelektronen abhängt. Bei einer bestimmten Feldstärke gelangen nur Photoelektronen mit einer ganz bestimmten kinetischen Energie E_{kin} zum Detektionssystem (z.B. [Channeltrons](#)), das sich am Ende des hemisphärischen Analysators befindet (Abb. 2). Die sukzessive Veränderung der Feldstärke erlaubt prinzipiell eine energetische Separation und anschließende Detektion der emittierten Photoelektronen. Meist hält man jedoch die elektrische Feldstärke zwischen den beiden Halbkugeln konstant, ändert aber das Potential an der Schlitzplatte am Eingang des Analysators, so daß Photoelektronen mit höherer kinetischer Energie um einen bestimmten Betrag abgebremst werden. Die dort angelegte Spannung ist dann ein Maß für die kinetische Energie der Photoelektronen, die das Detektionssystem erreichen.

Photoelektronen, die den Analysator passiert haben und damit einer bestimmten kinetischen Energie zuzuordnen sind, werden vom Detektionssystem über ein festgelegtes Zeitintervall (*Dwell time*) gezählt. Die Anzahl pro Zeiteinheit (*cps* = *counts per second*) wird in einem Diagramm auf der y-Achse gegen die kinetische Energie E_{kin} oder gegen die Bindungsenergie ($E_{\text{b}} = h \cdot \nu - E_{\text{kin}}$) aufgetragen (Abb. 4).

Eine vierte wesentliche Baugruppe jedes Photoelektronenspektrometers ist das Vakuumsystem mit der Möglichkeit Proben in den [Rezipienten](#) zu verbringen und sie dort zu manipulieren. Eine Wechselwirkung von Photoelektronen mit vorhandenen Gasmolekülen führt über [dissipative](#) Prozesse zum partiellen Verlust der kinetischen Energie der Photoelektronen, so daß ihre Bindungsenergie nach Gl. 1 nicht mehr bestimmt werden kann. Der Basisdruck in der Analysenkammer sollte daher besser als 10^{-8} mbar sein. Für das Erzeugen und Aufrechterhalten der Ultrahochvakuumbedingungen ist ein permanentes Pumpen mit einem Ensemble von verschiedenen Pumpentypen (z.B. [Turbomolekularpumpen](#), [Ionengerätspumpen](#), [Sublimationspumpen](#) etc.) notwendig.

Andere Komponenten des Spektrometers dienen speziellen Anwendungen. Gewöhnlich sind Photoelektronenspektrometer mit einer [Sputterquelle](#) ausgerüstet, die es ermöglicht, Oberflächen unter Ultrahochvakuumbedingungen zu reinigen oder definiert abzutragen, um tiefere Schichten der Analyse zuzuführen (Tiefenprofilanalyse).

Für Proben, die elektrische Isolatoren sind – und das sind fast alle Polymere und Keramiken – ist es vorteilhaft (beim Einsatz von monochromatisierter Röntgenstrahlung notwendig), eine effizient arbeitende Quelle für niederenergetische Elektronen zu haben, die die elektrische Aufladung der Proben überkompensiert und so eine gute Qualität der Spektren, insbesondere der Peakform sichert. Moderne Spektrometer verfügen auch über Einrichtungen zur ortsbezogenen Abbildung der Elementverteilung bzw. der Verteilung funktioneller Gruppen auf einer Probenoberfläche (*Imaging*).