

1. Einführung

Die Röntgen Photoelektronenspektroskopie (*engl. X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS*) häufig auch als Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA) bezeichnet ist ein Verfahren zur Oberflächenanalyse, bei der die quantitative Zusammensetzung der obersten Atomlagen einer Oberfläche für alle Elemente mit Ausnahme von Wasserstoff und Helium bestimmt werden kann. Außerdem kann man Informationen über die chemische Struktur aus den Bindungszuständen der Atome erhalten [1]. Die XPS wurde erstmalig vom schwedischen Wissenschaftler Kai Siegbahn am Beispiel von NaCl beschrieben, der dafür 1981 den Nobelpreis erhielt.

2. Messaufbau

Als Röntgenquellen werden in Laboranlagen Röhren mit Aluminiumanode oder Magnesiumanode verwendet, die die Photonen mit der Energie von 1486,6 eV (Al $K\alpha$) bzw. 1253,6 eV (Mg $K\alpha$) emittieren. Darüber hinaus verwendet man auch hochenergetische Röntgenquellen aus Synchrotron-Beschleunigern für besonders hohe Auflösungen. Mit Hilfe eines Monochromators wird die Strahlung der gewünschten Energie auf die Probe fokussiert (Abb. 1). Nach Einstrahlung auf der Probe erfolgt eine Emission der Photoelektronen, die durch eine elektrostatische Optik in einen hemispärischen Energieanalysator weitergeleitet werden. Am Ausgang des Energieanalysators befindet sich ein Photoelektronenmultiplier, der die Intensität der ankommenden Elektronen misst. Neben diesen grundlegenden Bestandteilen der XPS weisen verschiedene Geräte zusätzliche Einrichtungen auf. Zur Verbesserung des Messsignals und damit der Erhöhung der Empfindlichkeit wird ein Elektromagnet hinter der Probe befestigt, der eine zusätzliche Fokussierung der emittierten Elektronen gestattet.

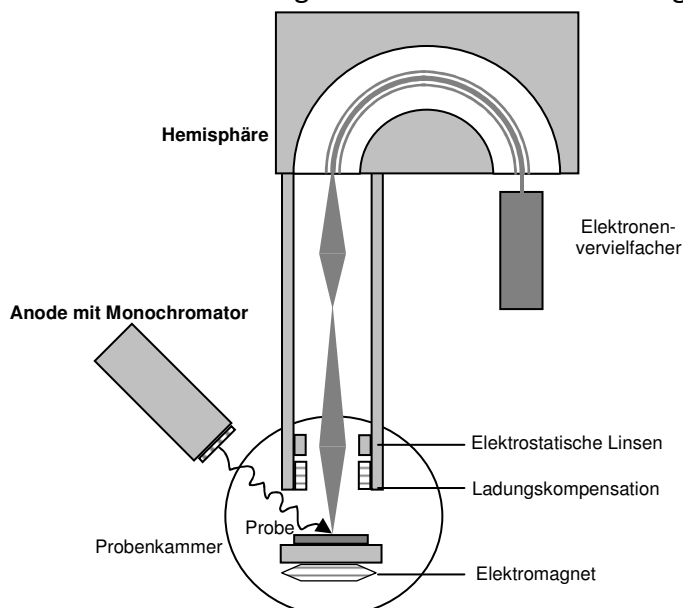


Abb. 1: Prinzipieller Messaufbau einer XPS-Anlage

Zur Untersuchung isolierender Proben ist eine Ladungskompensation notwendig, die durch ein Filament realisiert wird, das die Oberfläche der Probe mit niederenergetischen Elektronen überflutet. Da die Messungen im Ultrahochvakuum durchgeführt werden, können nur trockene Proben (einschließlich Pulvern) untersucht werden.

3. Messprinzip

Wird ein Festkörper einer Röntgenstrahlung der Energie $h\nu$ ausgesetzt, so sind zwei verschiedene Wechselwirkungen möglich (Abb. 2):

1. Die energieärmere Röntgenstrahlung wird im Festkörper absorbiert und anschließend erfolgt eine Emission mittels Röntgenfluoreszenz.
2. Die Röntgenstrahlung ist energiereich genug, um ein kernnahes Elektron aus dem Atomverband herauszuschlagen. In diesem Fall kommt es zum direkten Austritt eines Photoelektrons (XPS-Prozeß) und es fällt ein Elektron aus einer energetisch höheren Lage in das entstandene Loch zurück. Durch Abgabe dieser Energie wird ein drittes Elektron, das sogenannte Auger-Elektron, aus dem Atomverband herausgelöst.

Beide Elektronen, sowohl das "XPS-Elektron" als auch das "Auger-Elektron", werden bezüglich ihrer kinetischen Energie analysiert. Aus diesen Daten ermittelt man nach Vergleich mit tabellierten Werten, welches Elektronenenergieniveau/Schale, z.B. 2s, 2p durch die Röntgenstrahlung „tiefen“-ionisiert wurde.

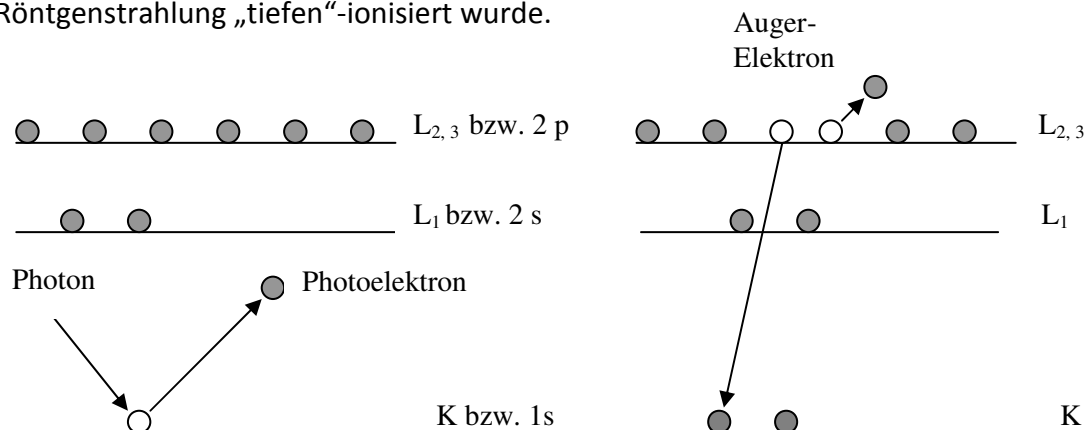


Abb. 2: Energiediagramm des XPS-Prozesses (links): ein Photon verursacht die Aussendung eines Photoelektrons aus der 1s Schale Auger Prozeß (rechts): Der Relaxationsprozeß führt zur Aussendung eines KLL-Elektrons

Die kinetische Energie E_k der Elektronen ergibt sich aus der Differenz von Photonenenergie und Bindungsenergie E_b .

$$E_k = h\nu - E_b$$

Da für jedes Element eine bestimmte Bindungsenergie charakteristisch ist, kann die XPS zur Identifizierung und quantitativen Bestimmung von Elementen in der Oberfläche verwendet

werden. Die Spektren sind ein Hinweis auf den Ursprungsort der Elektronen: C1s bedeutet, dass die ermittelten Elektronen aus dem 1s-Orbital des Kohlenstoffs stammen.

Die emittierten Elektronen können sich nur einige Nanometer in der festen Materie bewegen bis sie absorbiert werden. Daher ist die XPS nur für die Untersuchung von Oberflächen geeignet. Die Informationstiefe der XPS-Messungen wird durch die mittlere freie Weglänge λ_e der Photoelektronen im Festkörper (einige nm) bestimmt und ist unabhängig von der wesentlich größeren Eindringtiefe der Röntgenstrahlung.

4. Auswertung des XPS-Spektrums

Im XPS-Spektrum wird die Anzahl der Elektronen in Abhängigkeit von der Bindungsenergie (oder kinetischen Energie) aus einem festen Energieintervall dargestellt (Abb. 3).

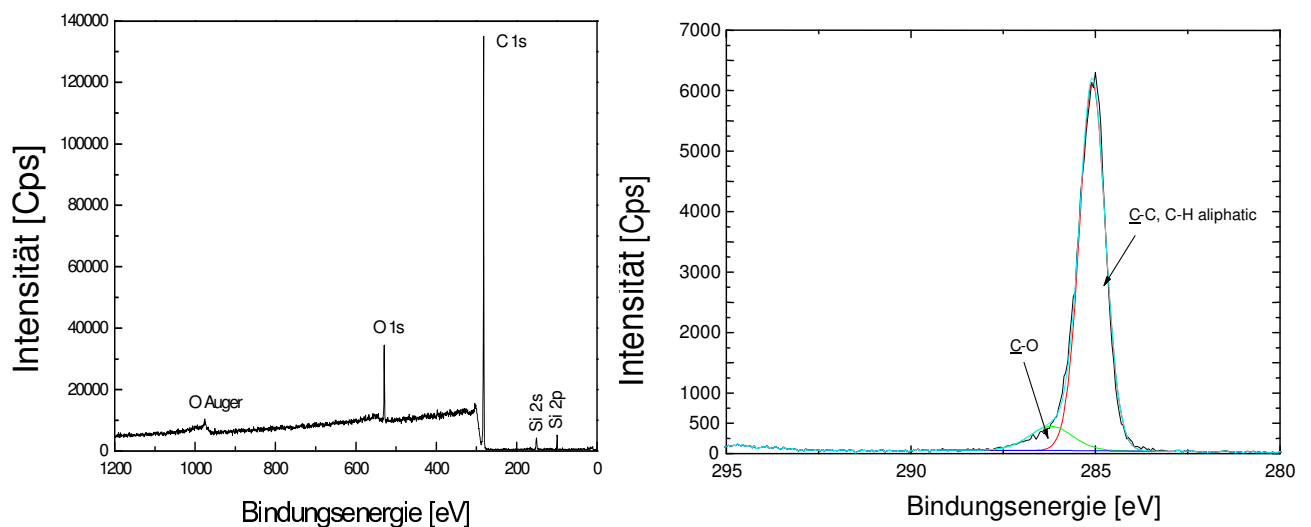


Abb. 3: XPS-Spektrum (Widescan) einer Polyethylenoberfläche mit den typischen Peaks der Elemente (links) und zugehöriger hochauflöser C1s-Peak(rechts)

Elektronen, die ohne Energieverlust durch Stöße die Festkörperoberfläche verlassen, besitzen die für ein Element charakteristische kinetische Energie und tragen zu einem scharfen Peak bei. Elektronen, die auf ihrem Weg durch den Festkörper durch Absorptionsprozesse Energie verlieren, erhöhen das Niveau des Untergrundes (Rauschen) bei Bindungsenergien größer als die Peak-Energie. Zur exakten Bestimmung der tatsächlichen Peakpositionen und damit die Zuordnung zu den einzelnen Elementen ist eine genaue Kalibrierung der Energieachse notwendig. Das XPS-Spektrum beginnt mit der Identifizierung der Peaks der Elemente C und O, die auf fast jeder Probe auftreten. Danach werden die stärksten Peaks und die zugehörigen Nebenpeaks identifiziert. Aus den energetischen Lagen der gemessenen Peaks ist eine Zuordnung zu den Elementen an der Schichtoberfläche möglich. Hierzu werden die gemessenen Peaklagen mit Referenzmessungen aus der Literatur verglichen, welche für fast alle Elemente vorliegen [2-4]. In den meisten modernen kommerziellen XPS-Geräten steht eine Software zur Peakidentifizierung zur Verfügung. Neben der Elementidentifizierung kann häufig auch der chemische Bindungszustand nachgewiesen werden. Voraussetzung hierfür ist, dass die beteiligten Elemente unterschiedliche Elektronegativitäten haben. Ist dies der Fall, so führt eine chemische Bindung zu einer

Verschiebung der beteiligten Elektronenbindungsenergien. Dies hat eine Verschiebung des zugehörigen XPS-Peaks zur Folge, die als *chemical shift* bezeichnet wird. Eine quantitative Analyse der Schichtzusammensetzung ist über die Peak-Flächen bzw. die Peak-Höhe möglich. Aufgrund der elementabhängigen Wahrscheinlichkeit für die Emission eines Sekundärelektrons müssen die Peak-Flächen mit Hilfe von tabellierten Sensitivitätsfaktoren (*ASF*) normiert werden.

5. Spezielle Entwicklungen

1. Schichtprofil

Informationen über die Schichtzusammensetzung besonders deren tiefere Schichten können mit XPS auf unterschiedliche Arten detektiert werden:

-Variiert man den Winkel zwischen der Probennormale und dem Detektor, so erhält man bei konstanter mittlerer freier Weglänge λ_e unterschiedliche Informationstiefen. So kann im Bereich der Schichtoberfläche bis zu einer Tiefe von ca. $3 \lambda_e$ ein zerstörungsfreies Tiefenprofil der Schichtzusammensetzung aufgenommen werden (ARXPS).

Durch den Einsatz von Ionenstrahlen (Sputtern) wird das Material von der Oberfläche abgetragen. Dadurch gelangen tiefer gelegene Schichten an die Oberfläche. Durch Wiederholung der Messung während des Abtragens ist ein Tiefenprofil bis in den Sub-Mikrometerbereich möglich.

2. Erhöhung der chemischen Selektivität mittels Derivatisierung

In organischen Materialien können funktionelle Gruppen Kohlenstoff im gleichen Bindungszustand enthalten. Diese Gruppen können im C1s-Spektrum nicht unterschieden werden. Beispiele dafür sind C-OH, C-O-C, und C-O-C(O) (Ester). Zur Bestimmung der funktionellen Gruppen werden Derivatisierungsreaktionen durchgeführt. Dazu wird selektiv eine bestimmte funktionelle Gruppe mit einem Label (kurzkettige Verbindung), das ein Element (typischerweise Fluor oder Brom) enthält, markiert, das in der zu untersuchenden Oberfläche nicht vorhanden ist. Dadurch wird die Bestimmung der funktionellen Gruppe auf eine Elementaranalyse zurückgeführt, die durch die XPS mit hoher Genauigkeit durchgeführt werden kann.

6. Anwendungen

Die XPS wird zur Charakterisierung reaktiver Wechselwirkungen an Grenzflächen, zum Nachweis von Oberflächenreaktionen (z. B. Oxidation), zur Aufklärung von Gas-Feststoff-Reaktionen an Oberflächen im Bereich der Katalyse, zu Untersuchungen zum Aufbau molekular dünner Schichten, zur Untersuchung von Feststoff-Feststoff-Reaktionen beim reaktiven Reibverschleiß, zur Detektion von Fremdstoffen auf Materialoberflächen (Schadensfallanalyse), zur Charakterisierung von biologischen Substraten (z. B. Haut) bei tiefen Temperaturen (Kryo-XPS), sowie zur Analyse von Anreicherungen chemischer Verbindungen an Grenzflächen genutzt. Neuere Entwicklungen beschäftigen sich mit der abbildenden Photoelektronenspektroskopie (*Imaging-XPS*) und der *Small-Spot-Photoelektronenspektroskopie*, die Auflösungen bis in den Nanometerbereich erreichen (NanoESCA)[6].

7. Literatur

1. Briggs, D. and Grant J. T., *Surface Analysis by Auger and X-ray Photon Spectroscopy*. ed., IM Publication and Surface Spectra Limited, 2003. Manchester, UK.
2. Sabbatini, L. and Zambonin, P. G., *Surface Characterization of Advanced Polymers*. ed. by VCH, 1993.
3. Beamson G. and Briggs D., *High resolution XPS of organic polymers*. The Scienta ESAC300 database, Wiley & Sons Ltd, 1992. Chichester, UK.
4. Moulder; J. F. and Chastain, J., *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy : a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*. Eden Prairie, Minn. : Physical Electronics Division, 1992. Perkin-Elmer Corp.
5. Seah M.P. and Briggs, D., *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*. ed., Wiley & Sons, 1983. Chichester, UK.
6. Renault, O., Barrett N., Bailly, A., Zagonel, L., F. Mariolle, D., Cezar, J. C., Brookes, N, Winkler, K., Krömker, B., Funnemann D., *Energy-filtered XPEEM with NanoESCA using synchrotron and laboratory X-ray sources: Principles and first demonstrated results* Surface Science 2007.601(20): p. 4663-4774.