

فصل ۵: روش‌های مشخصه‌یابی مواد

بخش ۵-۲: روش‌های طیف‌سنجی

زیر بخش ۵-۲-۶: طیف‌سنجی فوتوالکترونی اشعه ایکس (XPS)

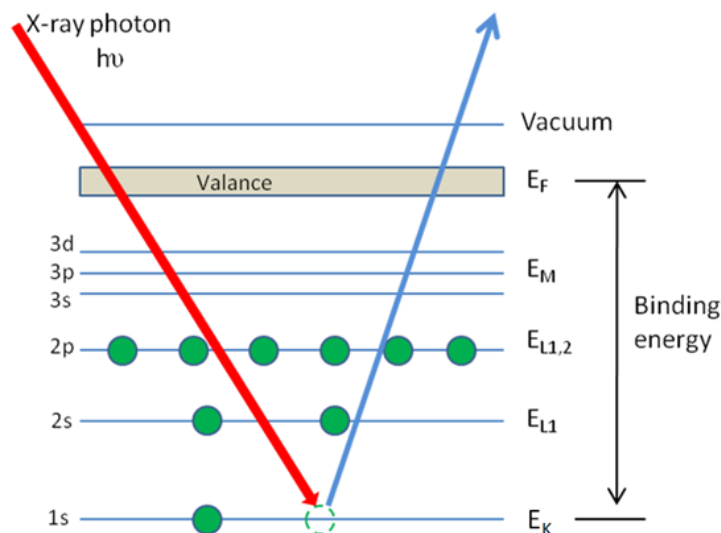
نویسنده: مینا شریفی

مقدمه

طیف‌سنجی فوتوالکترونی اشعه ایکس روشی مناسب برای آنالیز سطح مواد به شمار می‌رود. از طریق بمباران سطح ماده با اشعه ایکس تک انرژی، فوتوالکترون‌هایی پر انرژی تولید می‌شود. با هدایت این فوتوالکترون‌ها به سمت آشکارساز و تعیین انرژی جنبشی و تعداد فوتوالکترون‌ها، ترکیب شیمیایی و حالت‌های پیوندی عناصر سطحی نمونه مشخص خواهند شد. انرژی فوتوالکترون‌های داخلی، مشخصه هر اتم است و عناصر موجود در نمونه با اندازه‌گیری انرژی فوتوالکترون‌های خارج شده تعیین می‌شوند.

۱. مبانی طیف‌سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس

الکترونی که با جذب فوتون پرتو ایکس از مدار الکترونی اتم خارج شود، فوتوالکترون اشعه ایکس نامیده می‌شود. انرژی فوتوالکترون ساطع شده وابسته به انرژی فوتون پرتو ایکس تابیده شده است. فوتون‌های تک انرژی اشعه ایکس به اتم‌های سطحی ماده برخورد کرده و الکترون‌ها از سطوح مختلف انرژی ماده کنده می‌شود و طیفی از الکترون‌ها با انرژی‌های مختلف تولید می‌شود. شکل زیر مکانیزم تولید فوتوالکترون در اثر تابش اشعه ایکس را نشان می‌دهد.



شکل ۱: طرحواره مکانیزم تولید فوتوالکترون در اثر تابش اشعه ایکس

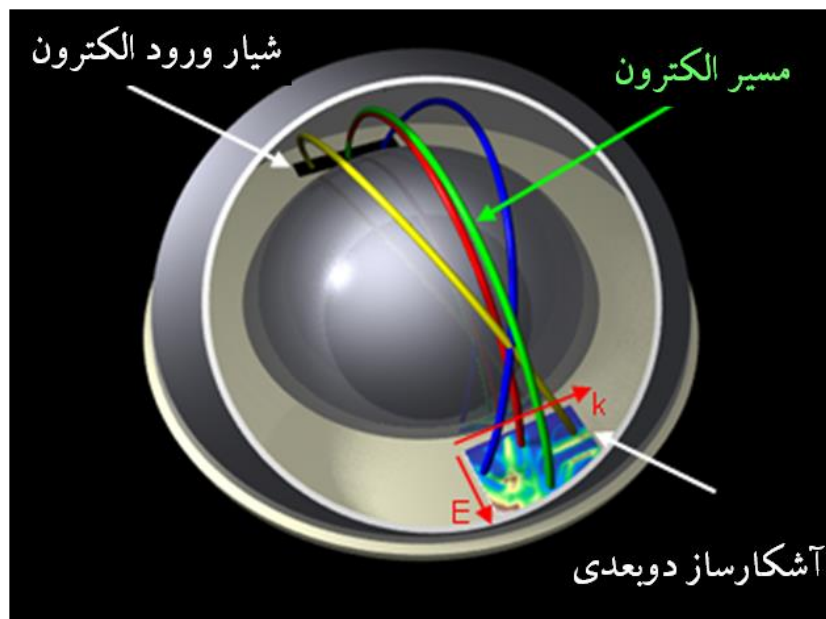
انرژی فوتون فرودی برابر با $h\nu$ است که اگر بر انرژی پیوندی الکترون در مدار مشخص غلبه کند، انرژی جنبشی فوتوالکترون خروجی طبق رابطه $E_{kin} = h\nu - E_{binding}$ محاسبه می شود.

پیک‌های آنالیز XPS حاوی اطلاعات حدود ۱۰ لایه اتمی سطح است در حالی که عمق نفوذ اشعه ایکس به ۰/۵ میکرومتر هم می‌رسد. فوتوالکترون‌های تولید شده در عمق‌های بیشتر دائماً با یکدیگر برخورد کرده و این برهمکنش‌ها باعث از دست دادن بخش زیادی از انرژی فوتوالکترون‌ها شده، در نتیجه تنها فوتوالکترون‌هایی که تا ۵۰ آنگسترومی سطح تولید شده‌اند شانس خروج از ماده را پیدا می‌کنند.

۲. اجزای طیف‌سنج فوتوالکترون اشعه ایکس

طیف سنج فوتوالکترون اشعه ایکس به وسیله سه بخش منبع تولید اشعه ایکس، تحلیلگر انرژی و آشکارساز نوع عناصر و پیوندهای اتمی در سطح را شناسایی می‌کند. اشعه ایکس با بمباران یک جامد به وسیله الکترون‌های پرانرژی تولید می‌شود. اشعه ایکس مشخصه که در اثر کندن الکترون از لایه‌های درونی و پر شدن جای آن به وسیله الکترون‌های لایه بالاتر تولید می‌شود، تقریباً تک فام بوده و شدت بالایی دارد. اشعه ایکس تولید شده از تک بلور عبور داده شده و پس از پراش، به صورت تک طول موج یه سطح نمونه برخورد می‌کند.

تحلیلگر انرژی همانند فیلتری عمل می‌کند که فقط الکترون‌ها را بر اساس انرژی‌شان با قدرت تفکیک بالا جدا کرده و الکترون‌ها با انرژی خاص را از خود عبور می‌دهد. هرچه تعداد الکترون‌های تحلیل شده بیشتر باشد، حساسیت نیز افزایش می‌یابد. تحلیلگرهای انرژی باید کمترین حساسیت را نسبت به میدان‌های خارجی داشته باشند تا نتایج قابل اعتمادی تولید کنند. شکل ۲ تحلیلگر انرژی نوع CHA (Concentric Hemispherical Analyzer) را نشان می‌دهد که از دو کره هم مرکز ساخته شده‌است. باریکه الکترونی به کمک لنزهای الکترواستاتیکی به داخل تحلیلگر هدایت شده و تحت میدان الکتریکی موجود، شروع به حرکت می‌کنند. از آنجایی که انرژی الکترون‌ها متفاوت است، مسیرهای متفاوتی را نیز طی می‌کنند. الکترون‌های کم انرژی مسیرهای کوتاه‌تر و الکترون‌های پرانرژی مسیرهای بلندتری را بدون برخورد به دیواره‌ها تا زمانی که به آشکارساز برسند، طی می‌کنند. بنابراین مقدار انرژی فوتوالکترون‌ها بر اساس شدت میدان الکترواستاتیکی اعمال شده برای گذر از مسیر نیم کره محاسبه و از نظر انرژی، تفکیک می‌شوند.



شکل ۲: تحلیلگر نیمکره ای هم مرکز (CHA). الکترون‌هایی که مسیر قرمز و سبز را می‌پیمایند تکانه یکسان و انرژی‌های متفاوتی دارند. محور k نماد تکانه و محور E نماد انرژی است.

الکترون‌هایی که از تحلیلگر انرژی گذشتند، به سمت آشکارساز هدایت می‌شوند. برای افزایش تعداد الکترون‌ها از تقویت کننده‌هایی استفاده می‌شود که به صورت صفحات متوالی و یا شیبپوری هستند که با برخورد الکترون‌ها

به این صفحات چندین الکترون تولید شده و جریان قابل ملاحظه‌ای از الکترون‌ها تولید می‌شود. در برخی موارد از صفحات فلئوئورسان برای شمارش الکترون‌ها استفاده می‌شود که با برخورد الکترون‌ها نور تابیده شده و دوربین موجود در پشت صفحه، تعداد الکترون در واحد انرژی را ثبت می‌کند.

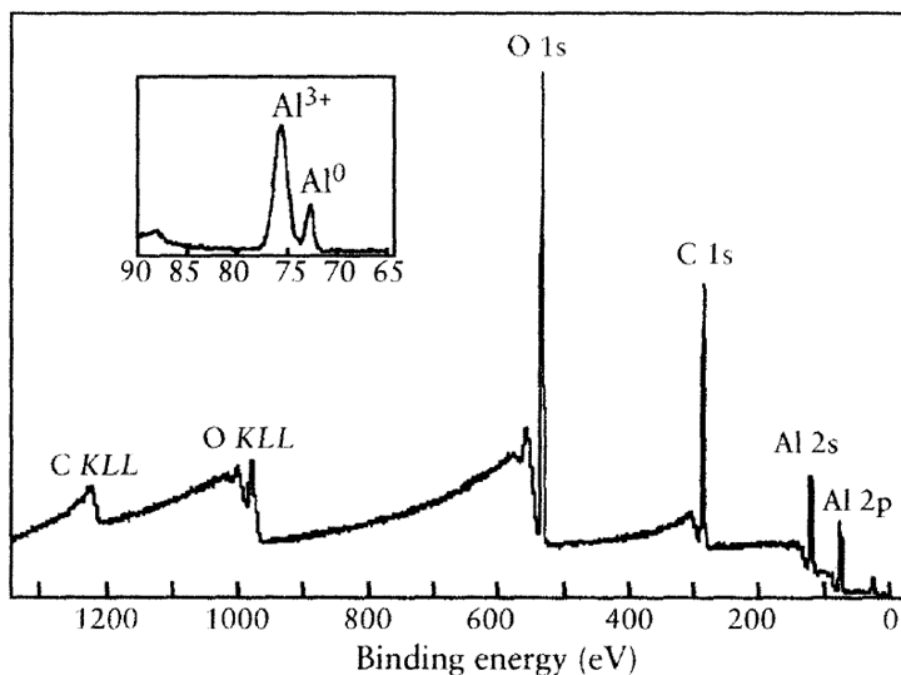
۳. آماده سازی نمونه

نمونه‌های جامد، مایع و گاز امکان آنالیز داشته اما همواره مشکل باردار شدن نمونه به دلیل خروج فوتوالکترون وجود دارد. نمونه‌های جامد را می‌توان به زمین متصل و یا سطح را بمباران یونی کرد. نمونه‌های مایع و گاز در یک محفظه نگه‌داری می‌شوند که سوراخ کوچکی برای خروج الکترون در آن تعبیه شده است. این روش عموماً برای نمونه‌های جامد و پودری که به شکل قرص در می‌آیند، کاربرد دارد. معمولاً یک میلی‌گرم از نمونه در نزدیکی ورودی تحلیلگر انرژی قرار می‌گیرد تا به محض خروج فوتوالکترون‌ها وارد تحلیلگر شده و قبل از رسیدن به آشکارساز، از نظر مقدار انرژی تفکیک شده باشند. در این آنالیز نیاز به خلاء بسیار بالا وجود دارد تا الکترون‌ها تقریباً بدون برخورد آنالیز شوند.

با بمباران سطح نمونه توسط یون‌ها گازی مانند آرگون اتم‌های سطحی کنده شده و می‌توان لایه‌های زیرین سطح را آنالیز کرد که دستگاه طیف‌سنج فوتوالکترون اشعه ایکس، دارای این قابلیت نیز می‌باشد.

۴. طیف فوتوالکترون اشعه ایکس

خروجی دستگاه طیف‌سنج فوتوالکترون، نمودار تغییر شدت (تعداد فوتوالکترون) بر حسب انرژی جنبشی یا انرژی پیوندی است که در آن پیک‌های مربوط به حضور فوتوالکترون‌هایی با انرژی ویژه ایجاد می‌شود. شکل ۳ طیف XPS فویل آلومینیوم اکسید شده را نشان می‌دهد.



شکل ۳: طیف XPS ضبط شده با تابش تکفام Al K α به فویل آلومینیومی اکسید شده

در طیف بالا پیک‌های لایه 2s و 2p آلومینیوم نشان داده شده‌است. پیک‌های کوچکتر پشت این پیک‌ها ناشی که در انرژی‌ها کمتر دیده می‌شود به دلیل جذب انرژی به وسیله پلاسماست و در حد چند الکترون ولت انرژی دارند. علاوه بر این پیک‌های مربوط به آلومینیوم اکسید شده نیز در شکل بالا مشاهده می‌شود. پیک‌های کربن و اکسیژن نیز در طیف XPS رسم شده‌است. اتم‌های کربن در سطح قرار گرفته و به راحتی الکترون‌های آزاد شده سطح را ترک می‌کنند، به همین دلیل پیک کربن ساده و بدون ساختار است.

۵. منابع

۱. فرزاد حسینی نسب، محسن افسری ولایتی " علوم و فناوری نانو ۲ (روش‌های مشخصه‌یابی)" چاپ اول،

تابستان ۱۳۹۴، نشر کوچک آموز