

Kemiallinen siirtymä  
röntgenfotoelektronispektroskopiassa

Kandidaatin tutkinto  
Turun yliopisto  
Fysiikka  
2026  
Emma Töyli  
Tarkastaja:  
FT Sari Granroth

Turun yliopiston laatujärjestelmän mukaisesti tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck-järjestelmällä

TURUN YLIOPISTO  
Fysiikan ja tähtitieteen laitos

**Töyli, Emma** Kemiallinen siirtymä röntgenfotoelektronispektroskopiassa

LuK-tutkielma, 19 s., 3 liites.  
Fysiikka  
Maaliskuu 2026

---

Röntgenfotoelektronispektroskopia (XPS, engl. *X-ray photoelectron spectroscopy*), tai toiselta lyhenteeltään (ESCA, engl. *electron spectroscopy for chemical analysis*) on yksi nykypäivän suosituimmista pintatutkimusmenetelmistä, ja sitä hyödynnetään monilla tieteenaloilla.

XPS-menetelmä perustuu tutkittavan näytteen pinta-atomien elektronien emittoitumiseen röntgensäteilyn avulla, ja näiden elektronien kineettisten energioiden mittaamiseen. Menetelmän käyttö edellyttää moniosaisen laitteiston, jonka jokaisella instrumentilla on oma tehtävänsä spektroskoopin toiminnassa.

XPS-menetelmän hyödyntäminen edellyttää myös oikeaa tapaa tulkita mittauksissa saatua dataa. Virheellisten data-analyyysien ja tulkintojen määrä on kasvanut tiedekirjallisuudessa menetelmän suosion kasvaessa, ja tämä on johtanut moniin usein toistuviin virheisiin.

XPS-menetelmä pystyy havaitsemaan kemiallisia sidoksia näytteen pinnasta, ja tämä perustuu datassa näkyvään kemialliseen siirtymään. Kemiallinen siirtymä johtuu muutoksista tutkittavan atomin elektronitiheyksissä, ja näiden muutosten havaitseminen kertoo atomin muodostamista sidoksista toisiin atomeihin.

Asiasanat: XPS, ESCA, kemiallinen siirtymä, pintatutkimus

# Sisällys

<b>Johdanto</b>	<b>1</b>
<b>1 XPS-spektroskopia menetelmänä</b>	<b>1</b>
1.1 Laitteisto . . . . .	2
1.2 Teoria . . . . .	4
1.3 Ominaisuudet . . . . .	6
1.4 Käyttökohteet . . . . .	7
<b>2 Data-analyysi</b>	<b>8</b>
2.1 Spektrin tulkinta . . . . .	8
2.2 Tausta ja sen poisto . . . . .	9
2.3 Piikkien sovitus . . . . .	11
2.4 Yleisimmät virheet . . . . .	11
<b>3 Kemiallinen siirtymä</b>	<b>14</b>
<b>4 Esimerkkitapaus</b>	<b>15</b>
<b>5 Yhteenveto</b>	<b>17</b>

## Johdanto

Pintatutkimusmenetelmät ovat jatkuvasti kehittyvä tieteenala, ja olemassa olevia menetelmiä ja tutkimuksia on paljon. Menetelmät auttavat ymmärtämään aineiden ja materiaalien ominaisuuksia erilaisissa ympäristöissä, ja ovat tärkeitä esimerkiksi teollisuudessa. Röntgenfotoelektronispektroskopia (XPS/ESCA, engl. *X-ray photoelectron spectroscopy/electron spectroscopy for chemical analysis*) on vuosien saatossa osoittautunut yhdeksi parhaiten sovellettavista menetelmistä. XPS-menetelmä mahdollistaa kiinteiden näytteen uloimpien atomikerrosten alkuainekoostumuksien ja kemiallisten sidosten analysoinnin, ja menetelmää käytetään monilla eri tieteenaloilla, niin elektroniikan, biolääketieteen kuin korroosionkin tutkinnassa. [1, luku 1 ja luku 5], [2, luku 1.1]

Suuri suosio ja menetelmään erikoistuneiden asiantuntijoiden puute ovat aiheuttaneet myös ongelmia julkaistujen tutkimusartikkelien luotettavuudessa. XPS-menetelmästä saatua dataa käsitteleviä tutkimuksia löytyy tieteellisestä kirjallisuudesta paljon, ja merkittävästä osasta löytyy myös virheellisiä datatulkintoja ja raportointia. Asiantuntijat ovat havainneet yleisiä ja usein toistuvia virheitä XPS-datan tulkinnassa, ja pyrkineet löytämään keinoja niiden välttämiseen. [3, sivut 1 ja 2]

Yksi XPS-menetelmän hyödyistä on, että sillä suoritettujen mittausten avulla voidaan havaita näytteen pinnassa olevia kemiallisia sidoksia, ja tunnistaa niitä. Sidosten tunnistaminen perustuu menetelmän kykyyn havaita atomin elektronien sidosenergioissa tapahtuvia muutoksia, eli kemiallisia siirtymiä. [1, luku 3], [3, sivu 23]

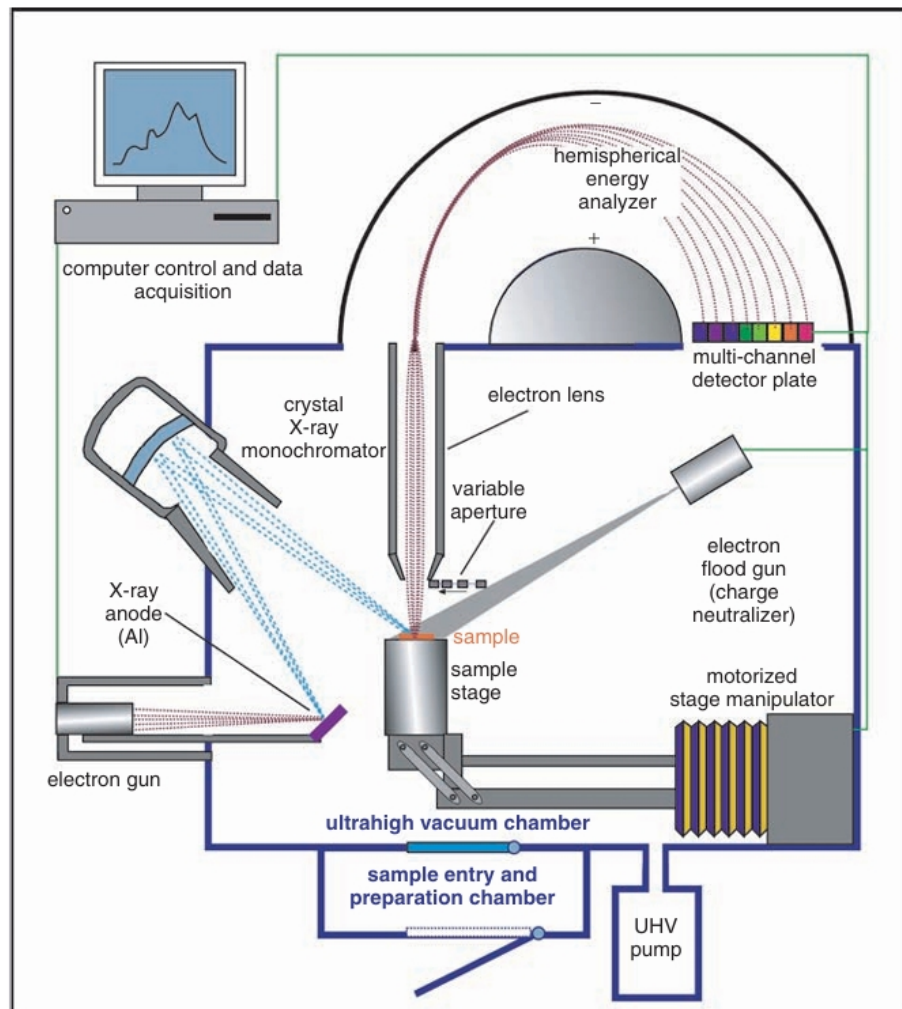
## 1 XPS-spektroskopia menetelmänä

Röntgenfotoelektronispektroskopia on laajimmin käytetty nykyaikainen pinnan mittausten menetelmä. Menetelmä perustuu elektronien kineettisten energioiden mittaauk-

seen, ja tästä syystä XPS-menetelmä luetaan elektronispektroskooppisten mittaamenetelmien joukkoon. [4, luvut 3 ja 3.1]

## 1.1 Laitteisto

XPS-menetelmä perustuu röntgensäteilyn aiheuttamaan fotoemissioon ja emittoituneiden elektronien kineettisten energioiden mittaamiseen. Jotta tämä olisi mahdollista, tarvitaan kokeita varten moniosainen laitteisto, joka on esitetty myös kuvassa 1. [4, luku 3.7]



Kuva 1. XPS-laitteiston osat. [4, kuva 3.15]

XPS-mittaukset tehdään tyhjiössä. Tyhjiö on edellytys menetelmän toimivu-

den kannalta, koska se mahdollistaa mitattavien elektronien pääsyn detektorille ilman kaasuhiukkasiin törmäämisestä aiheutuvia kineettisen energian muutoksia. [4, luku 3.7.1] Menetelmän pintaherkän luonteen vuoksi pienetkin muutokset näytteen pinnassa voivat muuttaa mittaustuloksia merkittävästi, ja tyhjiökammio minimoi näytteen altistumisen muille aineille. [2, luku 2.2] Kuvasta 1 voidaan nähdä, että tyhjiökammiossa sijaitsevat myös näytejalusta ja sen asennon säätöä varten tarkoitettu moottoroitu jalustansäädin, elektronitykki ja sähkömagneettinen linssi. Tyhjiökammiota edeltää valmistelukammio, jonne näyte asetetaan. Valmistelukammio on eristetty tyhjiökammioista ja se pumpataan tyhjäksi ennen näytteen siirtoa tyhjiökammioon. [4, luku 3.7.1]

Röntgensäteilyn lähde tarvitsee toimiakseen tyhjiön, ja tästä syystä myös se on sijoitettu tyhjiökammioon. Lähteen tehtävänä on muodostaa XPS-mittauksen suorittamiseen tarvittavaa röntgensäteilyä, jota voidaan sitten ohjata kohti tutkittavaa näytettä fotoemission aikaansaamiseksi. Röntgensäteily muodostetaan törmäyttämällä korkeaenerginen, noin 10 keV suuruinen, elektronisuihku anodiin, jonka matreliaalina käytetään usein magnesiumia tai alumiinia. [2, luku 2.4.1] Suihkun osuessa anodiin tapahtuu fluoresenssi-ilmiö, jonka seurauksena röntgenfotoni emittoituu anodista. Lisäämällä laitteistoon useampia anodeja, voidaan muodostaa useita röntgenenergioita. Useimmat laitteistot kuitenkin sisältävät yhden tai kaksi anodia. Reaktiossa muodostunutta fluoresenssiröntgensäteilyä ohjataan tyhjiökammiossa sijaitsevan kristalliröntgenmonokromaattorin avulla tutkittavaan näytteeseen. Monokromaattorin avulla varmistetaan, että vain intensiteetiltään tarpeeksi suuri säteily etenee näytteeseen. [4, luku 3.7.2]

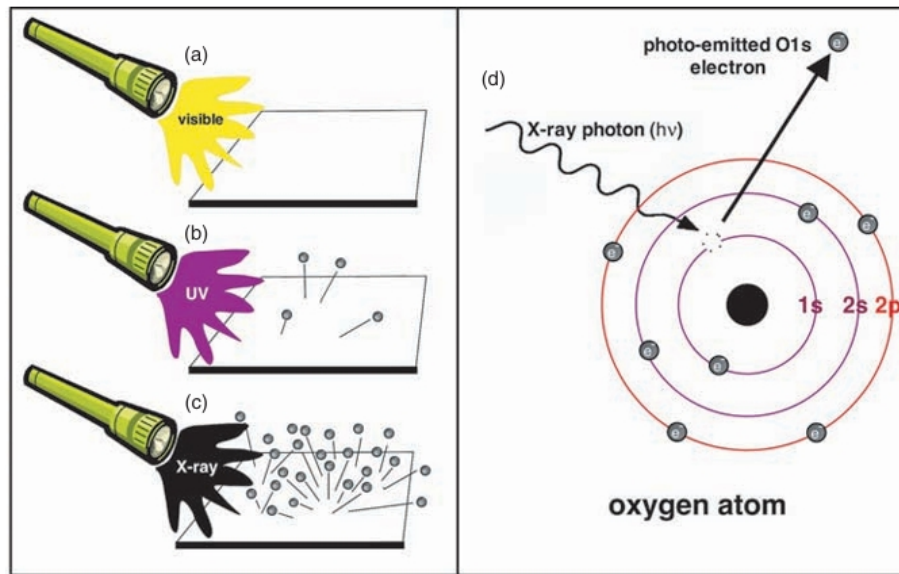
Laitteiston analysaattorisysteemi muodostuu elektronilinssistä, analysaattorista ja detektorista. Elektronilinssin tehtävä on kerätä fotoelektroneja ja ohjata niitä kohti analysaattoria. Moderneimmat linssit pystyvät keräämään elektroneja, joiden tuloikulma on suurempi kuin  $20^\circ$ . Useimmissa spektroskoopeissa linssi myös pienentää

fotoelektronien kineettistä energiaa vastaamaan energia-analysointin sallimaa läpäsysteemienergiaa. Useimmiten energia-analysointina käytetään puolipallon muotoista elektrostaattista analysointia. Analysointia muodostuu kahdesta saman keskipisteen omaavasta puolipallosta, joilla on erisuuret säteet. Puolipallojen välille muodostuu potentiaaliero siten, että ulompi puolipallo on potentiaaliltaan negatiivinen ja sisempi positiivinen. Puolipallojen väliin muodostuvaa energiaa kutsutaan läpäsysteemienergiaksi. Tietyllä energiavälillä olevat elektronit voivat tällöin kulkea puolipallojen väliin muodostuvan tilan läpi. Puolipalloanalysointissa elektronien suuntaa muuttaa sähkömagneettinen kenttä, ja elektronien rata riippuu niiden energiasta. Kun elektronit ovat päässeet energia-analysointin läpi, ne kulkeutuvat detektorilevyille, joka laskee elektronit ja havaitsee niiden energian sen perusteella, mihin kohtaan levyä ne osuvat. [4, luku 3.7.3]

Detektorin avulla saatu data kerätään ja analysoidaan tietokoneen avulla. Nyky päivän modernilla tietokoneella on mahdollista ohjata ja säädellä laitteiston toimintaa lähes täysin. Datan keräys ja analysointi onnistuvat tietokoneelta samanaikaisesti. Valmiit ohjelmistot tarjoavat laajasti erilaisia ominaisuuksia, jotka nopeuttavat ja helpottavat esimerkiksi matemaattisten sovitusten tekemistä ja kemiallisten yhdisteiden tunnistusta, joita asiantuntijat suorittavat mittausdatan avulla. [4, luku 3.7.4]

## 1.2 Teoria

XPS-kokeen suorittamiseen tarvitaan noin 10 keV suuruinen elektronisuihku. Suihkun osuessa anodiin sen atomien sisäkuorten elektronit voivat irrota, kun korkeaenergiset elektronit törmäävät niihin. Tämä aiheuttaa aukkoja atomien alemmille elektronikuorille, ja aukon täyttämiseksi atomi pudottaa ylemmän energiatason elektroninsa alemmalle tasolle. Pudotukseen alemmalle energiatasolle elektronin tulee emittoida ylimääräinen energiansa, mikä XPS-menetelmän röntgenlähteen tapauksessa



Kuva 2. Kuvat (a), (b) ja (c) kuvastavat materiaalin altistumista ja sen seurauksena mahdollisesti tapahtuvaa fotoemissiota, kun siihen kohdistetaan energialtaan erisuuruisia fotonilähteitä. (D) kuvaa fotoemission tapahtumista happiatomissa, kun fotoni luovuttaa energiansa atomin sisäkuoren elektronille. Koska fotonin energia oli tarpeeksi suuri, eli suurempi kuin atomin 1s tason elektronin sidosenergia, elektroni pääsi irtoamaan atomista. [4, kuva 3.1]

tarkoittaa röntgenfotonin emittoitumista. Ennen näytteeseen kohdentamista, röntgensäteilyä erotellaan vain tietty fluoresenssiviiva monokromaattorin avulla, jotta koko säteen energiataso olisi mahdollisimman monokromaattista, ja vastaa käytettyä anodia. [4, luku 3.2 ja 3.7.2]

XPS-menetelmä perustuu tutkittavan näytteen altistumiseen röntgensäteilylle. Laitteistossa muodostettua röntgenanodilta emittoituvaa röntgensäteilyä ohjataan tutkittavaan näytteeseen kristalliröntgenmonokromaattorin kautta. [4, luku 3.15] Röntgensäteily muodostuu fotoneista, ja XPS-spektroskopiassa fotoni vuorovaikuttaa tutkittavan näytteen pinnan atomin kanssa, luovuttaen kaiken energiansa sen sisäkuoren elektronille. Tämä johtaa siihen, että eri energiatasoilla olevat atomin fotoelektronit emittoituvat näytteestä ja kulkeutuvat tyhjiökammion läpi puolipalloanalysaattoriin, jonka detektori havaitsee niiden kineettisen energian. Kuva 2 havainnollistaa energialtaan erisuuruisten fotonilähteiden vaikutuksen emittoituvien elekt-

ronien määrään, ja (d) kuvastaa elektronin emittoitumisen happiatomin sisäkuorelta. Detektorilla määritetyn kineettisen energian avulla voidaan selvittää elektronin sidosenergia, jolla se oli näytteen pinnan atomissa kiinni. Elektronin sidosenergia voidaan laskea yhtälön 1, eli valosähköisen ilmiön kaavan avulla

$$E_B = h\nu - E_K - \varphi \quad (1)$$

Yhtälössä 1  $E_B$  on sidosenergia,  $h$  on Planckin vakio,  $\nu$  on fotonin taajuus,  $E_K$  elektronin kineettinen energia ja  $\varphi$  spektrometrin työfunktio, joka kuvaa sitä minimienergiaa, joka vaaditaan elektronin irrottamiseen atomin ylimmältä täytetyltä energiatasolta, eli Fermi-tasolta, tyhjiöön. [4, luku 3.3.4], [1, luku 6] Planckin vakio ja absorboituneen fotonin taajuus tunnetaan etukäteen, ja laitteiston tehtävä on mitata elektronin kineettinen energia. Työfunktion suuruus riippuu spektrometristä, ja on aina kyseiselle laitteistolle vakio. Työfunktio voidaan laskea kaavalla 2.

$$\varphi = E_F - E_{vac} \quad (2)$$

Kaavassa 2  $E_F$  on Fermi energia, eli ylimmän täytetyn energiataason energia, ja  $E_{vac}$  on elektronin energia tyhjiössä. [4, luku 3.3.4]

### 1.3 Ominaisuudet

XPS on erittäin pintaherkkä menetelmä, ja sen avulla voidaan tutkia näytteen pöly- ja metallien atomikerrosten kemiallisia koostumuksia ja kerätä kvalitatiivista ja kvantitatiivista tietoa esiintyvistä alkuaineista ja kemiallisista sidoksista, syvimmillään noin 10 nm syvyydeltä näytteen pinnasta. Menetelmän havaintoherkkyys on 0,1-1 % kaikille alkuaineille lukuun ottamatta vetyä ja heliumia. Syy sille, miksi alempia atomikerroksia ei voida tutkia suoraan on, että atomeista irtoavat elektronit menettävät kineettistä energiaansa kulkiessaan tutkittavan näytteen ylempien atomikerrosten läpi, mikä estää niiden kulkeutumisen tyhjiöön asti. [4, luvut 3.1.3 ja 3.4], [1, luku 1], [2, luku 2.2]

Mittausten luotettavuus edellyttää, että tutkimus suoritetaan ultratyhjiösystemissä (UHV, engl. *Ultra high vacuum*), eli paineessa  $\leq 1 \cdot 10^{-8}$  Pa. Mikäli tyhjiökammiossa ei vallitsisi mittausten aikana tyhjiö, saattaisivat näytteen pinnasta irronneet elektronit törmätä kammiossa oleviin kaasuatomeihin, ja menettää kineettistä energiaansa. Toinen syy UHV-systeemin käyttöön on näytteiden kontaminoitumisen välttäminen. Näytteen altistuminen muille aineille, kuten kaasuille voi johtaa reaktioihin näytteen pinnassa, joka vuorostaan aiheuttaa virheellisiä mittaustuloksia. [1, luku 4.2]

Analyysin luotettavuuden ja yhdenmukaisten tutkimusraporttien kannalta on myös erittäin tärkeää, että vertailuarvot alkuaineiden energiatasoille on kalibroitu laitteistoon oikein referenssinäytteen avulla. [1, luku 7]

## 1.4 Käyttökohteet

Materiaalitutkimuksessa XPS-menetelmää käytetään aineiden pintojen koostumusten ja kemiallisten tilojen, sekä rajapintojen tutkimiseen. Menetelmästä saadun datan avulla voidaan tutkia pintariippuvaisia ominaisuuksia, jotka vaikuttavat näytteen korroosioon, kitkaan ja sähkönjohtavuuteen. Menetelmän avulla havaitaan joko suoraan tai laskennallisesti pinnan eri ainepitoisuuksia, pinnan paksuutta ja yhdisteiden järjestäytymistä. Menetelmän avulla voidaan myös saada tietoa tutkittavan näytteen alkuaineiden hapetustiloista. [1, luku 2], [5, luku 1]

Nykyään XPS-menetelmää hyödynnetään paljon useilla eri tieteenaloilla. Nanotieteen, kaivostoiminnan, metallien jalostuksen, puolijohdeiden sekä pinnoitteiden tutkimuksissa menetelmä on osoittautunut tehokkaaksi. Teollisuudessa, missä pintojen kemiallinen ymmärrys on tärkeässä asemassa, menetelmä on erityisen tärkeä. Esimerkiksi lääketieteellisten tekstiilien, puuaineiden pitoisuuksien ja hiilipohjaisten aineiden analysoiminen on mahdollista XPS-menetelmän avulla. Korroosion havaitsemisen avulla voidaan puolestaan tutkia syitä teollisesti tuotetuissa tuotteis-

sa ilmeneville toimintahäiriöille. [1, luvut 11.4 ja 11.4.1], [6, luvut 4.1-4.4]

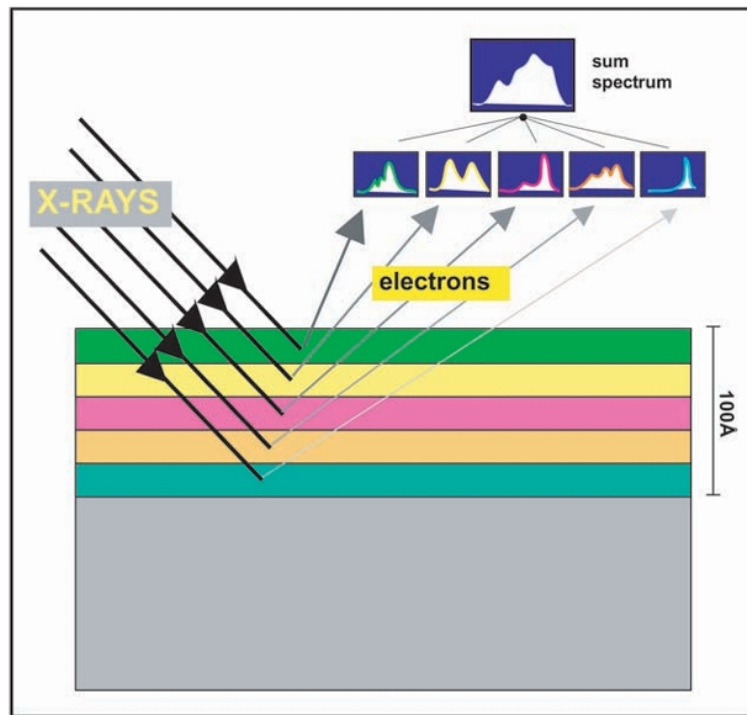
## 2 Data-analyysi

XPS-mittauksen spektri piirtyy koordinaatistoon, jonka vaaka-akseli on emittoituneiden elektronien sidosenergia, ja pystyakseli on verrannollinen detektorin havaitsemien elektronien määrään. XPS-spektriin muodostuu teräviä piikkejä niihin kohtiin vaaka-akselia, missä tietyn sidosenergian omaavia emittoituneita fotoelektroneja on irronnut näytteestä useita. XPS-menetelmän data-analyysi perustuu mittauksissa saadun spektrin muodon sekä sidosenergioiden tarkasteluun, ja niiden avulla saadaan tietoa tutkittavan näytteen pinnasta. [4, luku 3.9], [1, luku 9]

### 2.1 Spektrin tulkinta

Riippuen esimerkiksi käytetystä röntgenlähteestä, ja näytteen kulmasta, emittoituneita fotoelektroneja voi irrota jopa noin 30 uloimmalta näytteen atomikerrokselta. Kuva 3 näyttää, miten jokaisen atomikerroksen fotoelektronit vaikuttavat lopulliseen summaspektriin, jonka tulkintaan menetelmä perustuu. Syvemmistä atomikerroksista tulevien elektronien intensiteetit ovat pienempiä, koska niiden täytyy kulkea muiden kerrosten läpi, eivätkä ne erotu lopullisessa spektrissä yhtä voimakkaasti. Silti, kasvattamalla näytteen kulmaa suhteessa detektoriin voidaan lisätä menetelmän pintaherkkyttä, ja tällöin spektriin ilmestyvät fotoelektronit ovat vain näytteen ylimmistä kerroksista. [4, luku 3.9], [1, luku 9]

Tyypillisesti XPS-mittaukset suoritetaan mittaamalla ensin pidemmän energiovälin spektri, usein noin 1100 eV alueelta. Tarkempaa analyysiä voidaan tämän jälkeen tehdä tutkimalla mitatulta spektriltä pienempiä energiavälejä, joiden kohdalla spektrissä esiintyy tutkimuksen kannalta kiinnostavia ominaisuuksia. Spektriin muodostuvia piikkejä tutkittaessa kiinnostavia parametreja ovat tausta, piikin muoto,



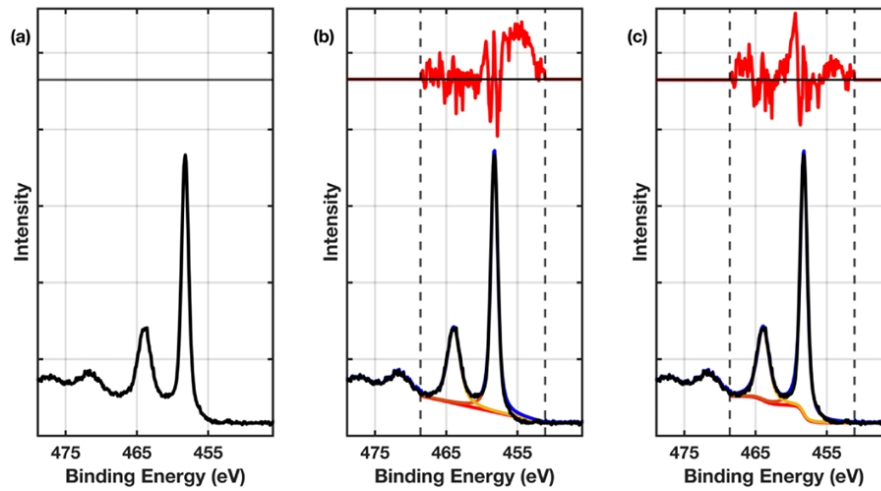
Kuva 3. Eri koostumuksen ja syvyyden omaavien näytteen atomikerrosten vaikutus XPS-menetelmän tuottamaan spektriin. [4, kuva 3.18]

piikin sijainti sekä sen korkeus ja leveys. [4, luku 3.3.7]

XPS-menetelmän avulla voidaan suorittaa sekä sisäkuorilta peräisin olevien elektronien tutkimusta, että valenssielektronien tutkimusta riippuen siitä, mitä ominaisuuksia tutkittavasta näytteestä halutaan selvittää. Sisäkuorten elektronien muodostamien piikkien avulla voidaan tunnistaa näytteen pinnassa esiintyviä alkuaineita ja kemiallisia sidoksia, sekä saada tietoa pinnan kemiallisesta tilasta ja alkuaineiden hapetustiloista. Valenssielektronien muodostamista piikeistä voidaan taas havaita pinnassa esiintyviä faaseja ja rakenteita, sekä esimerkiksi sähkönjohtavuutta. [1, luvut 9 ja 10]

## 2.2 Tausta ja sen poisto

XPS-spektrissä taustan avulla erotetaan näytteen pinnasta irronneet fotoelektronit niistä elektroneista, jotka ovat menettäneet osan energiastaan [3, sivu 10]. Da-



Kuva 4. Titaanin 2p fotoemissiospektri, missä (a) on raakadata, (b) sovitettu data lineaarisella taustalla ja (c) sovitettu data Shirley taustalla. [3, kuva 7]

taspektriin muodostuvaa taustaa aiheuttavat näytteestä irronneet elektronit, jotka ovat menettäneet energiaansa matkalla detektoriin. Nämä elektronit ovat peräisin näytteen alemmista atomikerroksista, eli ennen tyhjiöön pääsyä ne ovat kulkeneet ylempien atomikerrosten läpi, ja törmänneet epäelastisesti niissä oleviin atomeihin. [4, luku 3.4]

Taustan määrittäminen on sovituksen ensimmäinen vaihe, ja yleisimmät XPS-taustat ovat lineaarinen, Shirley ja Tougaard taustat. Taustan valinta riippuu tutkitavasta spektristä. Matemaattisesti yksinkertaisin on lineaarinen tausta, ja se sopii tapauksiin, joissa spektrin korkeus piikin molemmilla puolilla on likimain samalla tasolla. Shirley-tausta on käytetyin taustatyyppi, ja se on monimutkaisempi kuin lineaarinen tausta. Jokainen Shirley-tausta on muodoltaan erilainen, ja ne määritetään vaiheittain spektrin muodon perusteella. Kuvassa 4 on esitetty titaanin 2p fotoemissiospektri, josta voidaan nähdä erot lineaarisen ja Shirley-taustan muodoissa. Matemaattisesti ja teoreettisesti haastavin on Tougaard-tausta, ja sen käyttö perustuu funktioon, johon spektrin parametrit sijoitetaan. [4, luku 3.3.7], [3, sivut 10 ja 11]

## 2.3 Piikkien sovitus

Jotta XPS-spektristä saadaan uutta tietoa näytteestä, täytyy selvittää jokaisen piikin pinta-ala ja sidosenergia. Sovittamalla piikkeihin niiden muotoa vastaava funktio voidaan selvittää haluttuja parametreja tutkittavista piikeistä esimerkiksi integroimalla. Kun piikkejen pinta-alat ja muut parametrit tunnetaan, voidaan niiden avulla selvittää näytteen pinnasta löytyneiden alkuaineiden määrät prosentteina. [4, luvut 3.3.7 ja 3.5]

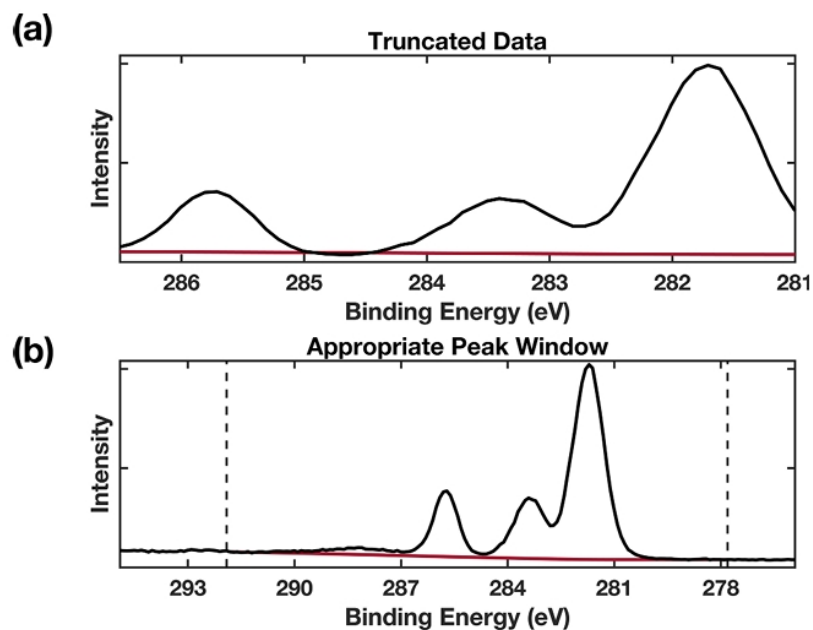
Sovitusfunktion valinta perustuu tutkittavien piikkejen muotoon. XPS-spektrin sovitusvaihtoehdot vaihtelevat likimain Gaussin funktion muotoisista piikeistä likimain Lorentzin funktion muotoisiin piikkeihin, ja spektrejä kuvataan Voigt-funktioilla, jotka ovat Gaussin ja Lorentzin viivamuotojen konvoluutioita. Molemmat funktiot muodostavat symmetriset käyrät, mutta niiden muodot eroavat hieman. Lorentzin funktion muodostama käyrä on Gaussin käyrään verrattuna hieman kapeampi käyrän yläosasta, ja se myös levenee enemmän käyrän alaosasta. Sovitukseen voidaan käyttää myös monimutkaisempia funktiosovituksia, mutta näiden käyttö on harvinaisempaa. [3, sivu 19], [1, luku 7], [7, luku 2.1]

## 2.4 Yleisimmät virheet

Suuren suosionsa ja hyötynsä takia XPS-menetelmän tarve monilla aloilla on lisääntynyt. Samalla menetelmään erikoistuneita tutkijoita ei enää ole tarpeeksi vastaamaan tarvetta, ja nykypäivänä suurimman osan XPS-tutkimuksista suorittavat tutkijat, jotka eivät ole erikoistuneet pintatutkimukseen. Vuosien ajan menetelmän asiantuntijat ovat havainneet heikkolaatuisia sovituksia tieteellisessä kirjallisuudessa, ja eräs tutkimusryhmä arvioi, että jopa 80 % kirjallisuudesta löytyvistä sovituksista XPS-spektreistä on ongelmallisia. [3, sivu 2]

Virheellisiin ja epätarkkoihin tutkimustuloksiin johtavia virheitä voi tapahtua monessa vaiheessa tutkimusta. Näytteen käsittelyn osalta esimerkiksi reaktiivisuus-

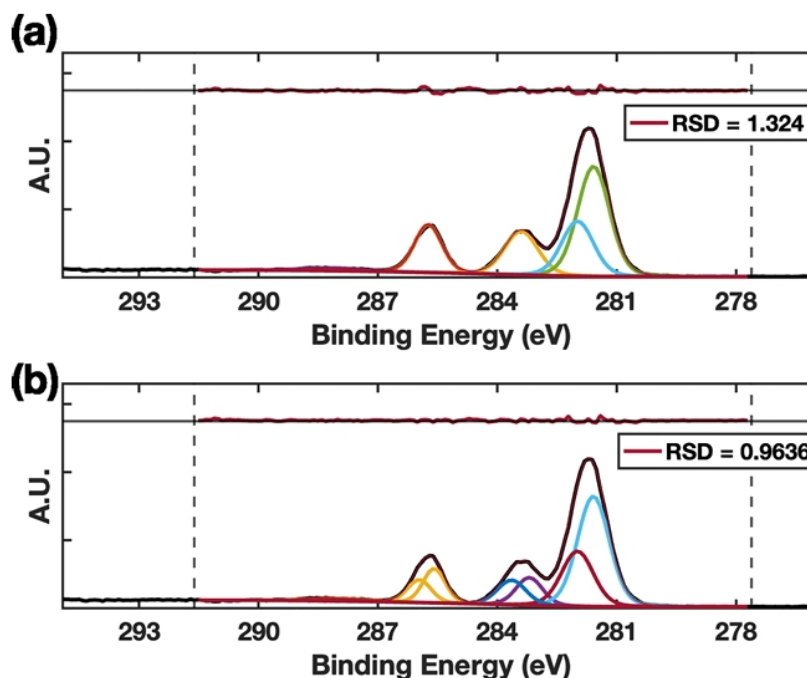
den tai sähköjohtavuuden huomiotta jättäminen voi johtaa näytteen kontaminointumiseen tai virheisiin spektrissä. Onnistuneen mittauksen spektri sisältää myös selkeät piikit, ja voimakasta kohinaa sisältävä spektri voi johtaa virheisiin. Analysoitavaa spektrialuetta valittaessa on myös tärkeää valita sopiva sidosenergiaväli, jolla spektri esitetään. Tämä helpottaa piikkien tunnistusta, selkeyttää spektrissä näkyviä ominaisuuksia ja helpottaa taustojen sovitusta. Kuvassa 5 on esimerkki hyvin ja huonosti rajatusta spektristä. [3, sivut 2-8]



Kuva 5. Polyetyleenitereftalaatin XPS-spektri kun (a) spektri on esitetty liian pienellä energiavälillä ja on katkaistu, (b) kun spektri on esitetty sopivalla energiavälillä. [3, kuva 3]

Virheellisesti sijoitettu tausta, joka ei kata spektrin koko sidosenergia-aluetta tai ei kulje spektrin kohinaa pitkin sen puolivälissä piikin molemmin puolin, vaan esimerkiksi liian korkealla tai matalalla, ei myöskään anna luotettavia tutkimustuloksia. Joissakin analyyseissä voimakasta kohinaa luullaan virheellisesti XPS-piikeiksi, ja niihin tehdään sovituksia, jotka eivät vastaa näytteessä olevia aineita. Spektrien sovituksissa on tärkeää, että sovitetut funktiot vastaavat spektrin muotoa, ja virheellisissä tapauksissa ne leikkaavat mittaustuloksia ja vääristävät esimerkiksi piikkien

pinta-alaa. Sovitusten määrän tulee myös aina perustua siihen, mitä tutkittavasta näytteestä tiedetään. Jokaiselle sovitukselle kuuluu olla fysikaalinen tai kemiallinen perustelu. Virheellisissä analyysissä sovituksia on tarpeettoman monta, eikä niille löydy perustetta. Tällaiset ylimääräiset käyrät eivät kuvaa sovitettavaa dataa oikein, ja voivat antaa virheellistä tietoa näytteestä. Kuvassa 6 on esitetty kaksi sovitus samaan spektriin. Sovitus (a) sisältää dataan sopivat sovitukset, jotka voidaan perustella kemiallisesti. Sovitus (b) sisältää enemmän sovituksia kuin (a), eikä niille ole kemiallista perustetta. [3, sivut 11, 14-15 ja 18-19]



Kuva 6. Polyetyleenitereftalaatin spektri, missä (a) on oikein tehty viiden komponentin sovitus ja (b) on virheellisesti tehty seitsemän komponentin sovitus samasta datasta. [3, kuva 18]

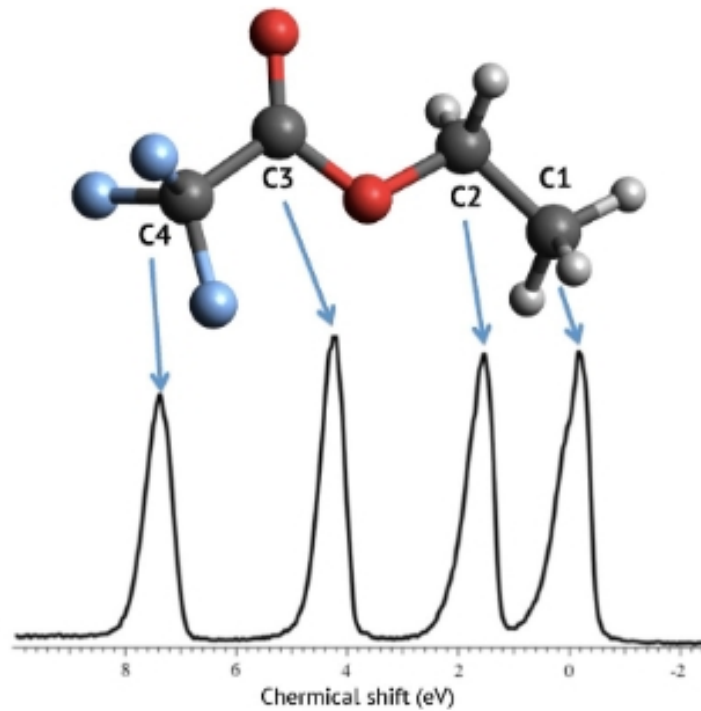
Yleisesti, XPS-sovituksessa kaikkien piikkien tulisi olla suunnilleen yhtä leveitä. Mikäli spektriin ilmestyneet piikit ovat muodoltaan epäsymmetrisiä, myös sovitusfunktioiden täytyy vastata epäsymmetrisyyttä. Spektrisovitusten lisäksi myös puutteelliset raportoinnit tutkimusartikkeleissa liittyen esimerkiksi käytettyyn laitteistoon tai sovitusfunktioihin voivat vaikeuttaa artikkelien tulkintaa ja arviointia.

[3, sivut 19-20 ja 24]

### 3 Kemiallinen siirtymä

Alkuaineiden tunnistuksen lisäksi XPS-menetelmän avulla voidaan tunnistaa näytteen pinnassa olevia kemiallisia sidoksia ja elektronirakenteita. Tunnistus perustuu menetelmän kykyyn havaita sidosenergioiden  $E_B$  muutoksia. XPS-menetelmässä atomin energiatilalla on alkutila ja lopputila. Alkutila on atomin perustila ennen fotoemissioprosessia, ja lopputila atomin tila fotoemission jälkeen, ja XPS-spektrit usein näyttävät molempien tilojen vaikutuksia datassa. Atomin alkutilan energia voi muuttua esimerkiksi silloin, kun atomi muodostaa kemiallisen sidoksen toisen atomin kanssa, ja tämä johtaa myös kyseisen atomin elektronien sidosenergioiden muutokseen  $\Delta E_B$ . [4, luvut 3.3.2 ja 3.3.3], [1, luku 3], [3, sivu 23]

Tätä sidosenergioiden muutosta atomin alkutilassa kutsutaan myös kemialliseksi siirtymäksi. Kemiallisella siirtymällä tarkoitetaan sidosenergioiden suuruuksien eroa. Mikäli alkuaineen hapetustila kasvaa, myös aineesta emittoituvien fotoelektronien sidosenergiat ovat suuremmat. Kuvassa 7 näkyy etyylitrifluoroasetatin hiiliatomien sidosenergioiden suuruuserot riippuen siitä, millaisia sidoksia atomilla on. Elektronien sidosenergioiden muutos kemiallisten sidosten muodostuessa johtuu siitä, että atomin muodostaessa sidoksen toisten atomien kanssa, niiden elektronegatiivisuus, eli kyky vetää sidoselektroneja puoleensa, muuttaa kyseisen atomin elektronitiheyttä. Mitä elektronegatiivisempi atomi on, sitä voimakkaammin se vetää valessielektroneja puoleensa. Tämä johtaa siihen, että atomin ydin vetää sisäkuoren elektroneja voimakkaammin itseään kohti, ja näiden elektronien sidosenergia kasvaa. [4, luku 3.3.2], [3, sivu 23], [8, luku 1]



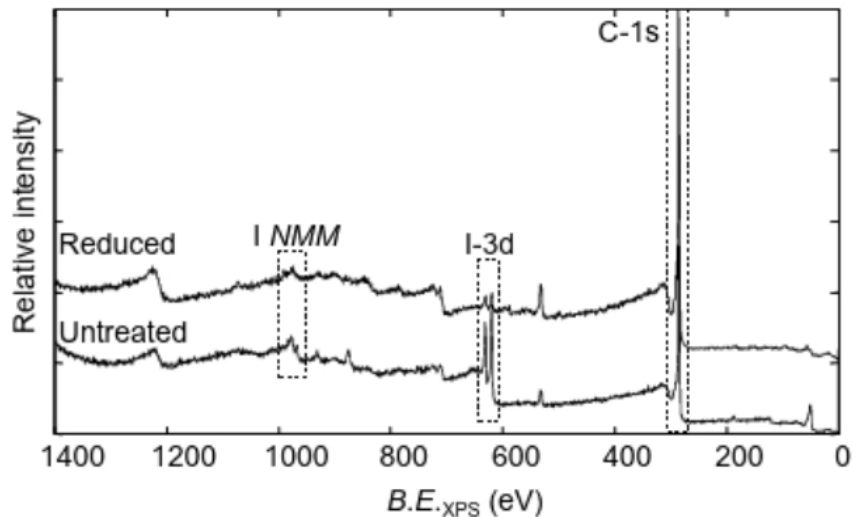
Kuva 7. Etyylitrifluoroasetaatin fotoelektronispektri näyttää hiilten välisen sidse-nergioiden vaihtelun riippuen hiilen muodostamista sidoksista. Harmaat pallot kuvaavat hiiliatomeita, punaiset happea, valkoiset vetyä ja siniset fluoria. [9, kuva 1]

## 4 Esimerkkitapaus

Esimerkkitapauksessa XPS-menetelmän hyödyntämisestä tutkittiin yksiseinäisen hiilinanoputken kyllästystä jodilla  $I_2$ . Yksiseinäiset hiilinanoputket ovat yhden atomikerroksen paksuisesta hiiliatomikerroksesta tehtyjä putkia, joiden halkaisija on noin 1 nm ja pituus jopa useita mikrometrejä. Yksi nanoputkien käyttötapa on täyttää ne jollakin toisella aineella. Ohut hiilikerros pystyy suojaamaan täyteaineen fysikaalisia ominaisuuksia, ja haitallisen täyteaineen tapauksessa hiilikerros myös suojaa ympäristöä aineelle altistumiselta. Yksiseinäisten hiilinanoputkien muodostamiseen on useita tapoja. [10, luku 6.1.1]

Esimerkkitapauksessa hiilinanoputket täytettiin jodilla. Yksiseinäisillä hiilinanoputkilla on taipumus kerääntyä nippuihin, ja tämä lisää riskiä sille, että täyteaine jää jumiin putkien ulkopuolelle jääviin väleihin. Väleihin joutunut aine on mahdollista

poistaa erottelemalla putket toisistaan. Tämä onnistuu käsittelemällä nipu kemiallisella seoksella, jossa on natriumia ja tetrahydrofuraania. Kun seos reagoi putkien väliin jääneen jodin kanssa, jodi pelkistyy muotoon  $I^-$  ja huuhtoutuu pois. XPS-tutkimuksen avulla on mahdollista selvittää jodin määrää suuressa hiilinanoputkinipussa. Kuvassa 8 on esitetty XPS-spektrit kahdesta erillisestä jodilla täytetystä hiilinanoputkinipusta, joista toinen on käsitelty ja toinen käsittelemätön. Spektreihin on muodostunut selkeät piikit jodille sidosenegian ollessa 619,5 eV ja hiilelle energian ollessa 284,6 eV. Lisäksi spektrien muotoihin vaikuttavat hiilikerrosten rakenne, ja heikko hapen piikki kohdassa 530 eV. Spektreistä voidaan nähdä, että käsittelemättömän nipun atomeista noin 5,3 % oli jodiatomeita, ja käsitellyn nipun atomeista 2,8 %. Koska spektreissä ei ole piikkejä, jotka viittaisivat hiilen ja jodin väliseen sidokseen, voidaan myös todeta, ettei jodi reagoi hiilinanoputkien kanssa. [10, luku 6.1.1]



Kuva 8. XPS-spektri kahdesta eri yksiseinäisestä hiilinanoputkinipusta. Kuvassa näkyvä ylempi spektri on mitattu käsitellystä näytteestä ja alempi käsittelemättömästä näytteestä. [10, kuva 6.1]

## 5 Yhteenveto

XPS-menetelmä on yksi nykypäivän käytetyimmistä pintatutkimusmenetelmistä, koska sitä voidaan hyödyntää monipuolisesti eri tutkimusaloilla. Se tunnistaa näytteen pinnassa esiintyviä alkuaineita ja kemiallisia sidoksia laskemalla röntgensäteilyllä irrotettujen näytteen elektronien sidosenergiat niiden kineettisten energioiden avulla. Toimiakseen menetelmä vaatii moniosaisen laitteiston, sekä tietynlaiset olosuhteet, kuten tyhjiön, jotta mittaustulokset ovat luotettavia ja kaikki laitteiston osat toimintakäykyisiä. Menetelmä on myös todella pintaherkkä, ja tämän vuoksi näytteet tarvitsevat huolellista käsittelyä ja niille sopivia olosuhteita spektroskoopissa.

XPS-menetelmän data-analyysi perustuu mittausten avulla saatavaan spektriin. Spektri luetaan koordinaatistosta, jonka vaaka-akseli on elektronin sidosenergia ja pystyakseli verrannollinen havaittujen elektronien lukumäärään. Spektriin muodostuvia piikkejä tutkimalla ja tekemällä niihin matemaattisia sovituksia pystytään arvioimaan näytteen pinnan koostumusta. Virheet data-analyysissä ovat todella yleisiä, ja esimerkiksi virheellisiä spektrisovituksia on tieteellisessä kirjallisuudessa paljon.

Kemiallisella siirtymällä tarkoitetaan atomin elektronien sidosenergioiden muutosta, joka seuraa atomin muodostaessa uusia kemiallisia sidoksia. XPS-menetelmä pystyy havaitsemaan nämä muutokset, sillä ne näkyvät mittausten spektrissä. Näiden siirtymien avulla on mahdollista tunnistaa, millaisia kemiallisia yhdisteitä näytteessä on, ja mitkä alkuaineet niissä esiintyvät.

## Tekoälyn käyttö tutkielmassa

Tutkielman kirjoittamiseen ei ole käytetty tekoälyä.

## Viitteet

- [1] D. N. G. Krishna ja J. Philip, Applied Surface Science Advances **12**, 30 (2022) [doi:10.1016/j.apsadv.2022.100332](https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2022.100332).
- [2] *Practical surface analysis: by Auger and x-ray photoelectron spectroscopy*, reprinted ed., toimittanut D. Briggs (WileyChichester, 1988).
- [3] J. W. Pinder, G. H. Major, D. R. Baer, J. Terry, J. E. Whitten, J. Čechal, J. D. Crossman, A. J. Lizarbe, S. Jafari, C. D. Easton, J. Baltrusaitis, M. A. Van Spronsen ja M. R. Linford, Applied Surface Science Advances **19**, 29 (2024) [doi:10.1016/j.apsadv.2023.100534](https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2023.100534).
- [4] *Surface analysis: the principal techniques*, toimittanut I. S. Gilmore ja J. C. Vickerman (John Wiley & SonsHoboken, NJ, 2009) [doi:10.1002/9780470721582](https://doi.org/10.1002/9780470721582).
- [5] B. Moeini ja M. R. Linford, Surface and Interface Analysis **55**, 572 (2023) [doi:10.1002/sia.7218](https://doi.org/10.1002/sia.7218).
- [6] D. J. Morgan, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **231**, 109 (2019) [doi:10.1016/j.elspec.2017.12.008](https://doi.org/10.1016/j.elspec.2017.12.008).
- [7] V. Jain, M. C. Biesinger ja M. R. Linford, Applied Surface Science **447**, 548 (2018) [doi:10.1016/j.apsusc.2018.03.190](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.190).
- [8] H. O. Pritchard ja H. A. Skinner, Chemical Reviews **55**, 745 (1955) [doi:10.1021/cr50004a005](https://doi.org/10.1021/cr50004a005).
- [9] F. A. Delesma, M. VandenBossche, H. Grönbeck, P. Calaminici, A. M. Köster ja L. G. M. Pettersson, ChemPhysChem **19**, 169 (2018) [doi:10.1002/cphc.201701135](https://doi.org/10.1002/cphc.201701135).
- [10] P. Van der Heide, *X-ray photoelectron spectroscopy: an introduction to principles and practices* (Wiley-BlackwellHoboken, N.J, 2012) [doi:10.1002/9781118162897](https://doi.org/10.1002/9781118162897).