

STUDIUM, POKROČILÁ ANALÝZA A MAPOVÁNÍ POVRCHŮ METODOU XPS/ESCA S XPS SPEKTROMETRY THERMO SCIENTIFIC

JANDERKA P.¹, ŠKVARLA J.²

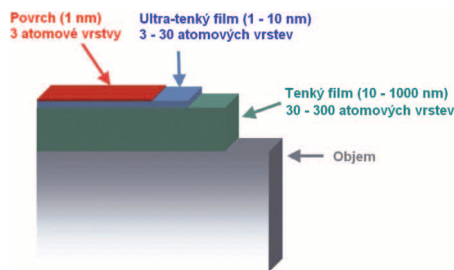
1. Pragolab s. r. o., janderka@pragolab.cz

2 Ústav montánných vied a ochrany životného prostredia, Technická univerzita v Košiciach, Fakulta BERG, jiri.skvarla@tuke.sk

Všetchny pevné materiály interagují se svým okolím prostřednictvím svého povrchu. Fyzikální a chemické vlastnosti a složení povrchu tak určují povahu těchto interakcí. „Chemie“ povrchu tak ovlivňuje takové faktory jako rychlost koroze, katalytickou aktivitu, adhezní vlastnosti, kontaktní potenciál, hydrofobní nebo hydrofilní vlastnosti či mechanismus vzniku poruch. Povrchy tak determinují mnoho kritických vlastností pevné fáze. V tomto článku chceme informovat a na příkladu demonstrovat některé vlastnosti XPS spektrometrů Thermo Scientific, se zaměřením na XPS spektrometr K-Alpha, který je koncipován jako výkonný individuální i více-uživatelský XPS spektrometr, určený zejména pro výzkum a kontrolu v oblasti „material science“. Díky vysokému stupni automatizace, intuitivnímu a flexibilnímu software však K-Alpha proniká i do oblasti rutinního měření vlastností povrchů akademických i komerčních zákazníků. Význam metody XPS/ESCA byl podtržen udělením Nobelovy ceny Kai Manne Börje Siegbahnovi za přínos při vývoji této metody v roce 1981 za fyziku.

Zatímco pro matematika má pojem „povrch“ čistě geometrický význam a v tomto slova smyslu má nulovou tloušťku, pro fyzika, fyzikálního či materiálového chemika se ukazuje užitečné za „povrch“ považovat první – cca tříatomovou vrstvičku pevné fáze, která má (v rámci principu neurčitosti) určitou tloušťku, složení a uspořádání. Povrch reprezentuje rozhraní mezi různými fázemi. V hloubce materiálu (bulk), jsou atomy obklopeny ze všech stran ostatními atomy tvořícími danou fázi. Tato podmínka není splněna u nejsvrchnějších atomových vrstev materiálu, což činí „povrch“ unikátním. Vazebná nevysycenost povrchové vrstvy způsobuje zvýšenou reaktivitu, kterou vnímáme nejčastěji v souvislosti s katalytickými účinky či s možností adsorpce.

Obr. 1 – Struktura pevné fáze a definice povrchových oblastí



Ve skutečnosti je povrch a jeho povaha (vyjádřená ve formě informace o prvkovém složení – kvalitativně i kvantitativně, vč. informace o vazebném stavu, o distribuci prvků plošně i hloubkově) podstatná v mnohem širších souvislostech a technologických oblastech, jako např.: polovodiče a mikroelektronika, ultratenké filmy, svařování a pájení, lepení, „čisté“ povrchy, bariérové vrstvy, tření, těsnění lubrikace a adheziva, katalýza, metalurgie, koroze, oxidace, chemický průmysl, plastické hmoty, kritické technologie (např. jaderný průmysl, letectví – motory a avionika), modifikace povrchů, únavy materiálů a poruchy, speciální materiály (kompozity, nanomateriály, vlákna, skla a keramika) a jejich vlastnosti.

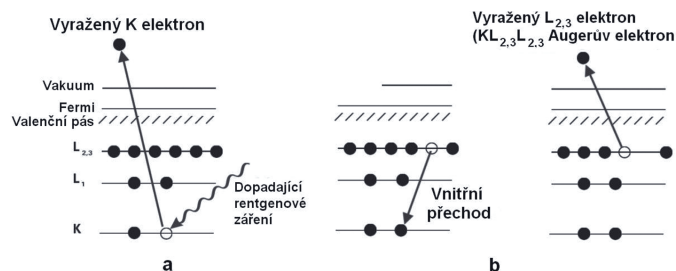
Jednou z nejdůležitějších technik pro studium povrchů nabízených Thermo Fisher Scientific, jsou spektrometry rentgenových a Augerových fotoelektronů – XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) a AES (Auger electron spectroscopy). Podstatou těchto technik je sledování a zjišťování kinetické energie a četnosti emitovaných fotonů povrchem pevné fáze v oboru vlnových délek „rentgenova“ záření. Z fyzikálních důvodů (existence vnitřních elektronů) tyto techniky umožňují sledování každého prvku s atomovým číslem $Z > 2$. Použitím těchto technik je možné získat analytické informace o svrchních 5 až 10 nm – v závislosti na typu materiálu – nedestruktivní cestou. Povrch je dostupný „prostě“ XPS metodě, vyšší specifity

lze dosáhnout sledováním emitovaných elektronů při více emisních úhlech, tím se zpřístupní povrchový film. Tato metoda se označuje jako úhlově rozlišená-XPS (Angle Resolved XPS, ARXPS). Tenký film je dostupný XPS metodou s použitím hloubkového profilování pomocí „odprašovací“ techniky (sputter profiling) – obvykle iontovým paprskem. Mimo informace o chemickém kvalitativním a kvantitativním složení, o plošné a hloubkové prvkové distribuci, XPS umožňuje identifikovat i chemický stav prvků a kvantifikovat jejich zastoupení. Proto se také XPS označuje i jako metoda Elektronové spektroskopie pro chemickou analýzu (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA). S podporou vysokého stupně automatizace s PC kontrolou je možné XPS spektrometry Thermo Fisher Scientific zařadit i mezi zobrazovací techniky.

Princip XPS a AES

Při XPS experimentu je povrch vzorku ozařován paprskem rentgenova záření o energii $h\nu$ (obvykle se používá linie Al $K\alpha$ s energií fotonů $h\nu = 1486,6$ eV, příp. Mg $K\alpha$ s $h\nu = 1253,6$ eV). Dojde-li k jeho absorpci atomem, dojde k vyrazení některého z elektronů vnitřních atomových orbitalů (Obr. 2a). Kinetická energie KE emitovaných fotoelektronů závisí na energii fotonu $h\nu$ a na vazebné energii BE elektronu, tj. energii potřebné k vyrazení elektronu z jeho původního atomového orbitalu (AO) mimo silové působení působení jádra, podle rovnice $KE = h\nu - BE$. Tak je možné měřením kinetické energie emitovaných fotonů určovat vazebnou energii elektronu. Vazebná energie je charakteristická a závisí na řadě faktorů, zejména na typu prvku, typu atomového orbitalu (ten je popsán kvantovými čísly) a na „chemickém okolí“ atomu, z něhož je elektron emitován.

Obr. 2 – Princip rengenového fotoemisního procesu (a) a následně vzniku fotoemise Augerových elektronů (b). Černé disky znázorňují elektrony na stacionárních energetických hladinách (konvenčně označené K, L, M atd.) vázané v elektronovém obalu atomu zkoumaného materiálu



To umožňuje identifikovat prvkové složení povrchu a povrchového filmu vzorku (přehledové spektrum) a chemický stav přítomných

prvků (vysoce rozlišené fotoelektronové spektrum). Protože míra emise fotoelektronů nezávisí na chemickém okolí atomu, je XPS kvantitativní technikou. Z uvedeného popisu vyplývá principiální konstrukce XPS spektrometru. Spektrometr musí mít zdroj rentgenova záření a analyzátor energie elektronů.

K relaxaci atomu do základního stavu po emisi fotoelektronu může dojít Augerovým mechanismem (podle objevitele Pierre Augera). Vakance vzniklá po fotoemisi je vyplněna některým elektronem z vyšších AO, přebytek energie je vyzařen tzv. Augerovými elektrony (Obr. 2b), jejichž intenzita a kinetická energie (pozice píku ve fotoelektronovém spektru) je rovněž charakteristická pro daný prvek, jeho zastoupení v povrchu a povrchovém filmu a v některých případech chemickému (vazebnému) stavu prvku. Augerův proces zahrnuje tři elektrony, proto Augerovy píky se označují kombinací označení všech tří účastněných AO, např. Al KLL. V případě Augerovy elektronové spektrometrie (AES) se jako zdroj emise používá zdroj energetických elektronů (až 25 keV). (Více o teoretických základech XPS a příbuzných metod viz např.: Bastl [2]).

Thermo Fisher Scientific nabízí komplexní produktovou řadu XPS spektrometrů a komponent. Jsou to **K-Alpha**, nový vysoce automatizovaný systém, **ESCALAB 250Xi**, špičkový XPS spektrometr s mimořádnými analytickými parametry, **Theta Probe**, XPS a unikátní ARXPS s paralelním snímáním, **Theta 300** pro průmysl polovodičů a multifunkční modulární XPS – **MultiLab 2000**.

Inovativní koncept XPS spektrometru K-Alpha

Unikátní experimentální koncepci pro XPS spektrometrii reprezentuje spektrometr K-Alpha, v roce 2007 oceněný prestižní cenou Best New Product Award udělovaný společností AVS (American Vacuum Society). XPS spektrometr K-Alpha byl od počátku koncipován jako vysoceprůchodový a vysoce efektivní experimentální zařízení pro rutinní i vědecká měření v laboratořích pro povrchové analýzy. Jeho charakteristickým rysem je, že většina často rutinně opakovaných operací byla zautomatizována, aniž by byla negativně ovlivněna analytická výkonnost, to umožňuje jeho použití i tam, kde dosud s touto metodou nejsou zkušenosti praktické ani teoretické.

Obr. 3 – XPS spektrometr K-Alpha, Thermo Scientific

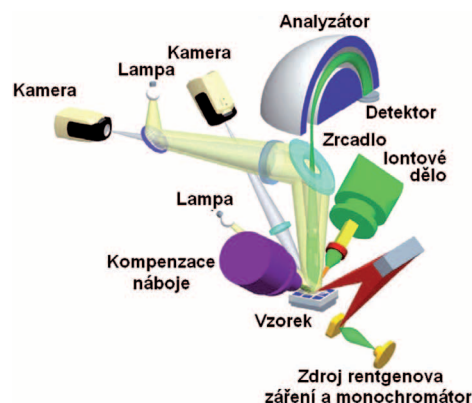


K-Alpha je navržen jako kompaktní, plně integrovaný XPS systém. Všechny jeho komponenty, vč. elektroniky, jsou efektivně uspořádány v měřicí jednotce. Celé zařízení je ovládáno (prostřednictvím USB kabelu) z PC (OS MS Windows) z prostředí programu Advantage (společná platforma všech XPS spektrometrů Thermo Scientific). Při jeho konstrukci je použita řada patentových řešení, tři jsou zcela unikátní právě pro K-Alpha. Z uživatelského hlediska je nejzřejmější tzv. reflexní optika, pomocí níž má operátor možnost průběžně, i v průběhu měření, „živě“ pozorovat vzorek v ose paralelní s normálou povrchu vzorku. To umožňuje kdykoliv dokonalou kontrolu a výběr pozice analýzy.

Některé důležité vlastnosti spektrometru jsou:

- osa optiky je paralelní s normálou povrchu vzorku, to zajišťuje vysokou účinnost sběru signálu,
- použití reflexní optiky umožňuje průběžný pohled na vzorek a kontrolu pozice analýzy,
- dokonalé prostředky výškového i laterálního nastavení umožňují

Obr. 4 – Uspořádání analytických komponent XPS spektrometru K-Alpha



realizovat měření s malým průměrem spotu, který je kontinuálně měnitelný od 30 do 400 μm ,

- k tomu je spektrometr standardně dodáván s mikrofokusujícím monochromátorem, to umožňuje dosáhnout potřebné vysoké citlivosti a rozlišení ($\text{FWHM} \leq 0,5 \text{ eV}$ na Ag $3d_{5/2}$ píku, na C1s je rozlišení lepší než 0,85 eV),
- spektrometr je standardně vybaven iontovým dělem (speciálně navržené pro K-Alpha, 0,1-3 keV) pro hloubkové profilování metodou iontového odprašování s mimořádným hloubkovým rozlišením,
- pro měření XPS elektricky nevodivých materiálů je spektrometr standardně vybaven kompenzací náboje nové konstrukce (patentově chráněno), která je továrně nastavena a nevyžaduje další nastavení,
- s použitím úhlově orientovatelného vzorkového držáku je volitelně možné hloubkové profilování metodou úhlově rozlišené XPS.
- kombinace možnosti malého průměru X-spotu, multikanálového detektoru (128 kanálů), dokonale – pomocí PC řízené navigace pohybu vzorku, umožňuje K-Alpha i zobrazování a prvkové mapování povrchu vzorku (včetně mapy chemických stavů) bez nutnosti skenování analyzátořem.

Počítačem řízená kalibrace pomocí permanentních spektrometrických standardů a minimální nároky na údržbu, průběžně zajišťující dokonalý měřicí stav a výkon, jsou dalším příjemným rysem obsluhy spektrometru.

Pro demonstraci reálného měření (realizovaného v laboratořích výrobního podniku, East Grinstead, GB) je uvedena část výsledků případové studie použití metody XPS (použití spektrometr K-Alpha) pro analýzu povrchu polyetylenetereftalátu (PET) po cílené modifikaci v roztocích hydroxidu sodného.

Využití XPS při vyhodnocení vlivu hydrolyzy PET na polaritu jeho povrchu

Motivací této studie byla stále narůstající potřeba recyklace odpadových plastů v co nečistější, tj. separované podobě z jejich směsí. Jednou z poměrně nenáročných metod fyzikálně-chemické separace plastů je flotace (vynesení na bublinami vzduchu hladinu kapaliny), založená na rozdílné smáčivosti jejich povrchů. Protože většina používaných plastů je poměrně vysoce hydrofobních, což by vedlo k jejich kolektivnímu vyflotování ve vodě, studie byla zaměřena na selektivní potlačení hydrofobního charakteru – hydrofilizaci jednoho z nejrozšířenějších plastů, kterým je právě PET. I když v poslední době jsou známé studie zabývající se stimulací hydrofilnosti plastů prostřednictvím adsorpce surfaktantů nebo působením různých typů záření, bylo zjištěno, že velice efektivní (a selektivní pro PET) je v tomto ohledu počínající-incipientní alkalická hydrolyza v roztoku NaOH. Zde je nutno říci, že se nejedná o novou myšlenku, protože zlepšení smáčivosti polyesterových vláken povrchovou hydrolyzou je v textilním průmyslu věnována pozornost už delší dobu s cílem zajistit také jejich lepší potiskovatelnost, permeabilitu, biokompatibilitu, adhezivitu, atd. Současně, aci-

dická, neutrální a alkalická hydrolyza při teplotách 200 až 250 °C a tlacích 1,4 až 2 MPa je spolu s glykolýzou, aminolýzou, alkoholýzou a methanolýzou metodou chemické recyklace PET, tj. rozložení-depolymerizace na monomery EG (ethylenglykol) a TPA (kyselina tereftalová).

Bylo zjištěno, že incipientní alkalická hydrolyza probíhající na foliích PET po jejich ponoření do NaOH roztoku s koncentrací 6 % a s teplotou 60 °C po dobu 20 minut postačuje k snížení náběhového styčného úhlu vodních kapek nanesených na vysušený povrch z hodnoty 78° až na hodnotu asi 50°. Tyto podmínky také zajišťují dosažení povrchové termodynamického limitu hydrofilizace (nulové hodnoty mezifázového napětí na rozhraní PET/voda). Výhodou dané metody je, že degradace hydrolytickým rozpouštěním je nižší, než například po hydrofilizaci působením plazmy, což bylo potvrzeno na nanometrické úrovni měření drsnosti povrchu PET po předúpravě v roztocích NaOH technikou AFM, SEM a hysterezi náběhových a ustupujících styčných úhlů vodních kapek.

Metoda XPS poskytla zajímavé informace z hlediska samotného mechanismu chemické reakce alkalické hydrolyzy v povrchu PET v mírných podmínkách, tj. postupné štěpení polymerních řetězců PET na produkty s vysokou molekulovou hmotností (oligomery), resp. až na monomery, podmíněné difuzí molekul vody a doprovázené uvolňováním daných produktů do roztoku.

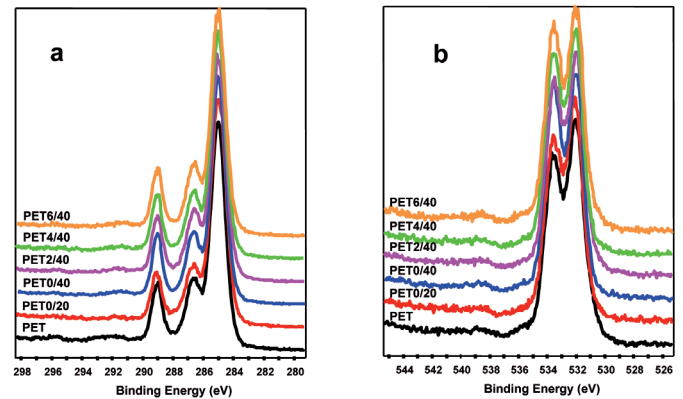
Ve vysoce rozlišeném fotoemisním spektru C1s získaném z tenké povrchové zóny PET bez předúpravy jsou zaznamenány tři píky, které reprezentují atomy uhlíku ve vazbě s třemi různými partnery (Obr. 5), tj. C–C a C–H (benzenový kruh) s vazebnou energií 284,7 eV, dále C–O, CH–O nebo CH₂–O (etherový uhlík poutaný jednovazebně na kyslík) s vazebnou energií 286,5 eV a nakonec O=C–O (esterový uhlík) s vazebnou energií 288,7 eV. Jak vyplývá ze spektra, poměr jeho píků je 3:1:1 v souladu s teoreticky předpokládaným poměrem uvedených vazebných stavů atomů uhlíku v PET. V O1s spektru náleží levý a pravý pík atomům kyslíku poutaných s uhlíkem jednou a dvěma vazbami, při 533,5 eV a 531,8 eV. Pík s nízkou intenzitou při 291,5 eV a 538,0 eV (konjugované elektrony) je připisatelný $\pi-\pi^*$ přechodu.

Na první pohled Obr. 5 naznačuje, že hydrolytická předúprava PET se na zastoupení atomů C a O v jeho povrchové vrstvě neprojeví. (Pro informaci, XPS skeny povrchu PET vystaveného plazmě a jiným zářením zpravidla vykazují nárůst píků O=C–O, C–O nebo C–O–C na úkor C–C píku. Tento efekt se vysvětluje abstrakcí atomů vodíku a začleněním atomů kyslíku, což vede k intenzivnějšímu štěpení řetězců PET).

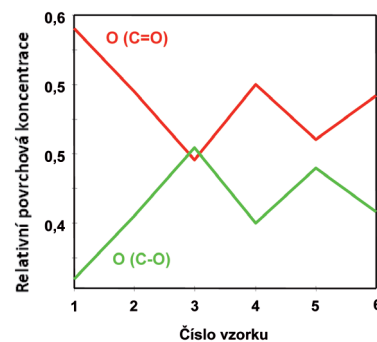
Přesto, fitováním O1s spekter bylo zjištěno, že poměr C=O a C–O typu kyslíku se s postupným nárůstem koncentrace NaOH mění následovně (Obr. 6): 50,04; 45,0; 48,7 a 45,8 % (pro PET0/40, 2/40, 4/40 a 6/40). Je proto možné se domnívat, že uvedené poměry, odrážející vztah karboxylových a hydroxylových funkčních skupin, které na povrchu PET existují po předúpravě v jednotlivých roztocích NaOH s narůstající koncentrací, se mění zdánlivě nesystematicky. Proto byly metodou elektroforetického proudu stanoveny hodnoty pH, při kterých povrchy PET0/40 až PET6/40 prokázaly nulový elektrokinetický ζ potenciál (pH_{IEP}). Je totiž známo, že pH, při kterém je povrch v izoelektrickém stavu, je dáno v první řadě typem a poměrem různých funkčních skupin na tomto povrchu. Tyto hodnoty $\text{pH}_{\text{IEP}} = 3,87; 3,7; 3,78$ a 3,4 dobře korelují s poměrem C=O/C–O zjištěným pomocí XPS. Na druhé straně, postupné zvyšování koncentrace NaOH roztoku vedlo ke kontinuálnímu sigmoidálnímu nárůstu smáčivosti (styčný úhel) v těsné korelaci s nárůstem záporné hodnoty elektrokinetického potenciálu při hodnotách pH nad 7,0, kde oba typy funkčních skupin jsou víceméně disociovány a ζ je dán hlavně jejich celkovou koncentrací.

Na český a slovenský trh XPS spektrometry od Thermo Fisher Scientific přináší výhradní český a slovenský distributor Pragolab s. r.o. Další informace lze nalézt na webových stránkách Thermo Scientific (www.thermo.com), resp. Pragolabu (www.pragolab.eu).

Obr. 5 – C1s (a) a O1s (b) XPS vysoce rozlišená fotoemisní spektra PET bez předúpravy a po předúpravě NaOH (koncentrace/teplota NaOH roztoku)



Obr. 6 – Relativní povrchová koncentrace C=O a C–O (Vzorek č. 1 a 2 odpovídá PET a PET0/20, vzorky č. 3 až 6 odpovídají PET0/40 až PET6/40 v Obr. 5)



Literatura

- [1] http://en.wikipedia.org/wiki/List_of_Nobel_laureates_in_Physics
- [2] Z. Bastl, Chemické listy 103, 373–380 (2009)
- [3] Application Note No. 31094: *K-Alpha: A New Concept in XPS*. Thermo Fisher Scientific, East Grinstead, UK, 2008
- [4] Application Note: 31091: *K-Alpha: Accurate Feature Alignment with Unique Reflex Optics*. Thermo Fisher Scientific, East Grinstead, UK, 2008
- [5] Application Note: 31093: *K-Alpha: Chemical State Mapping of Polymers*. Thermo Fisher Scientific, East Grinstead, UK, 2008
- [6] *Thermo Scientific K-Alpha X-ray Photoelectron Spectrometer (Brochure)*. Thermo Fisher Scientific, East Grinstead, UK, 2008
- [7] J. Škvarla, T. Luxbacher, M. Nagy, M. Sisol, ACS Applied Materials and Interfaces, American Chemical Society (v tisku)

Poděkování: Autoři děkují firmě Thermo Fisher Scientific a její vývojové laboratoři (East Grinstead, UK) a jmenovitě Dr. Timu Nunneymu za provedení XPS měření vzorků PET na spektrometru K-Alpha.

This contribution is the result of the project implementation Research excellence centre on earth sources, extraction and treatment supported by the Research & Development Operational Programme funded by the ERDF.

Abstract

XPS/ESCA INVESTIGATION, ADVANCED ANALYSIS AND SURFACE MAPPING BY MEANS OF XPS SPECTROMETERS FROM THERMO FISHER SCIENTIFIC

Summary: Surface chemistry will influence such factors as corrosion rates, catalytic activity, adhesive properties, wettability, contact potential, and failure mechanisms. The most important surface analysis techniques offered by Thermo Fisher Scientific are X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Auger electron spectroscopy (AES). This article introduces the basic principles of XPS, Thermo Scientific range of surface analysis products and example of use in a branch of plastic recycling study by means of K-Alpha XPS spectrometer.

Key words: XPS, AES, ESCA, ARXPS, SAM, SEM, ISS, X-ray photoelectron spectroscopy, Auger electron spectroscopy, Electron spectroscopy for chemical analysis, PET, plastic recycling, surface concentration, K-Alpha