

Univerzita Palackého
v Olomouci

Povrchová analýza

Atomová spektrometrie ACH/ASX, ACH/AS

(c) David MILDE, 2022

1

Univerzita Palackého
v Olomouci

Úvod

- Povrchová analýza = desítky metod, jejichž principem je působení fotonů, elektronů, iontů, neutrálních částic, tepla a dalších sond na povrch zkoumaného materiálu.
- Získaná odezva poskytuje analytické informace o prvkovém složení včetně znalosti o oxidačních číslech, zastoupení různých prvků nebo molekul na povrchu zkoumaného materiálu, morfologii povrchu či krystalografické informace.
- Definice povrchu – dle IUPAC 3 termíny:
 1. Povrch = „vnější část“ vzorku o nedefinované hloubce.
 2. Fyzikální povrch = nejsvrchnější vrstva atomů vzorku.
 3. Experimentální povrch = část vzorku, ve které dochází k významným interakcím záření nebo částic použitých pro analýzu.
- Většina metod vyžaduje měření ve vysokém vakuu (10^{-7} Pa), aby nedocházelo k interakci fotonů nebo částic v plynné fázi a byl čistý povrch vzorku od adsorbovaných látek.
- Hlavním problémem těchto metod je nedostatečná citlivost (tj. relativně vysoké LOD) vzhledem k omezenému množství atomů, 1 cm² obsahuje jen asi 10^{15} atomů.

2



Univerzita Palackého
v Olomouci

Vybrané metody studia povrchů

Primární paprsek ze zdroje
*proud fotonů, elektronů,
iontů, neutrálních molekul*

Sekundární paprsek do spektrometru
*proud fotonů, elektronů,
iontů, neutrálních molekul*

VZOREK

- Povrchy lze analyzovat technikami využívajícími:
 - **FOTONY:** fotoelektronová spektrometrie (UPS, XPS), IR a Ramanova spektrometrie;
 - **ELEKTRONY:** Augerova elektronová spektrometrie (AES), transmisní elektronová mikroskopie (TEM), rastrovací elektronová mikroskopie (SEM), elektronová mikrosonda (EPMA);
 - **IONTY:** hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů (SIMS);
 - **RASTROVACÍ SONDU:** mikroskopie atomárních sil (AFM), mikroskopie v blízkém optickém poli (SNOM). Mikroskopickými metodami se nebudeme zabývat.
- Nejrozšířenější v současnosti: XPS, AES a SIMS.
- Prvkové složení lze získat pomocí XPS, AES, SIMS a PIXE, povrchovou strukturu a morfologii pomocí TEM, SEM, AFM, chemické vazby a molekulové složení pomocí SNOM, XPS a SIMS.

3



Univerzita Palackého
v Olomouci

Charakteristiky vybraných metod

Metoda	Velikost vzorku	LOD/rozlišení	Hloubkové profilování
AES	1 cm ²	0,1 %	ano
PIXE	1 mm	10 ⁻⁵ %	ne
SIMS (dynamická)	0,01–2,5 mm	10 ⁻⁷ %	ano
XPS	5 mm	0,1 %	ano
AFM	1 mm	30 nm	ne
SEM		5 nm	ne
TEM		0,2 nm	ne
SNOM		10 nm	ne

4



5

Fotoelektronová spektrometrie

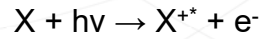
- Fotoelektrický jev může vést k emisi rentgenového záření, jež analyzuje metoda RFS. Pokud se analyzuje e^- (jeho E_{kin}), který je interakcí s elektromagnetickým zářením uvolněn, metoda se nazývá fotoelektronová spektrometrie.
- Na vzorek dopadá záření z RTG nebo UV oblasti:
 - **UPS** (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) – buzení UV zářením z vakuové oblasti (např. He, Ar nebo H vysokotlaká výbojka), e^- z valenční slupky.
 - **XPS** (X-ray Photoelectron Spectroscopy) – buzení měkkým RTG zářením, e^- z vnitřní slupky.
- Metoda XPS se také nazývá ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis).
- Metoda umožňuje analýzu všech prvků s výjimkou H a lze rozlišit atomy stejného prvku s různým chemickým okolím; tj. lze zjistit oxidační čísla nebo typ hybridizace atomu.
- Využití: kvalitativní a kvantitativní prvková analýza na povrchu analyzovaného materiálu, nedestruktivní metoda jejíž největší výhodou je schopnost rozlišit atomy prvku s různým chemickým okolím.

6



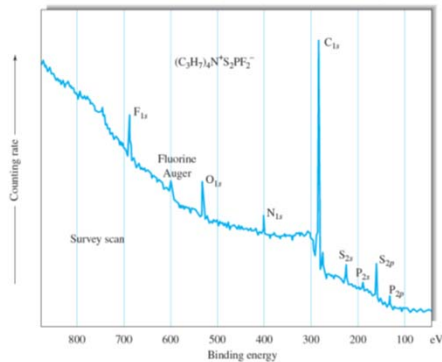
Univerzita Palackého
v Olomouci

Metoda XPS

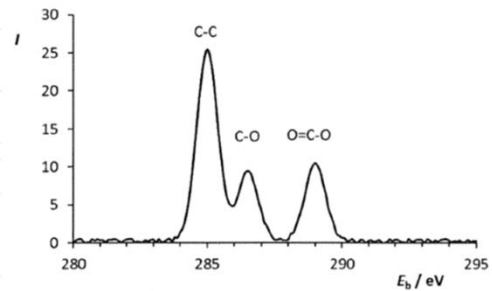


$$E_{\text{kin},e} = h\nu - E_{\text{vaz}} - W$$

kde X je atom, molekula či ion W výstupní práce představující vliv elektrostatického pole na uvolnění e^{-} ze vzorku (určuje se analýzou CRM)



XPS spektrum



XPS spektrum C v PET

7



Univerzita Palackého
v Olomouci

XPS – experimentální uspořádání

- Existují samostatné XPS spektrometry či jejich kombinace s AES nebo UPS.
- Práce ze vysokého vakua ($< 10^{-7}$ Pa), aby nedocházelo ke ztrátám e^{-} a kontaminaci povrchu.

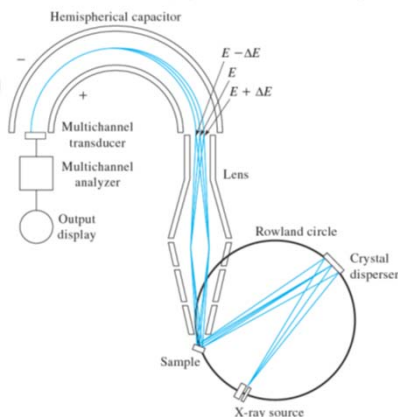


Schéma XPS spektrometru

- Zdroj: rentgenka s Mg nebo Al antikatodou.
- Monochromátor: konstrukce s Rowlandovou kružnicí, disperzní prvek = krystal.
- Hemisférický elektronový analyzátor: e^{-} jsou fokusovány elektromagnetickým polem – skenuje se spektrum.
- Detektor: elektronový násobič spojený s mnohokanálovým analyzátoem.

8



9

Elektronová mikroskopie

- Je-li vzorek vystaven působení svazku elektronů nastává řada dějů v závislosti na E elektronů a protonovém čísle atomu:
 - u e^- s E ca 100 keV převládá elastický rozptyl → transmisní elektronová mikroskopie (**TEM**),
 - u e^- s E ca 10 keV převažují neelastické procesy, přičemž rastrovací elektronová mikroskopie (**SEM**) je primárně založena na detekci sekundárních vyražených e^- ,
 - u e^- s E ca 1 keV dochází u lehčích prvků převážně k tvorbě Augerových elektronů, u těžších prvků k fluorescenci.
- **TEM** – podobný princip jako klasická mikroskopie, místo světla se používají vysokoenergetické e^- (100–300 keV), místo skleněných čoček elektromagnetické a místo okuláru stínítko. Elektrony z děla jsou vedeny na vzorek, prošlé e^- se zobrazují na stínítku pokrytém ZnS nebo na CCD kameru. (ZnS emituje viditelné světlo, které se zobrazuje). Metoda vhodná pro tenké vzorky do tloušťky 500 nm.
- **SEM** – skenování (rastrování) svazku e^- po povrchu vzorku, ze kterého jsou vyráženy sekundární e^- a ty jsou zaznamenávány detektorem. Oproti TEM je detektor umístěn nad vzorkem. SEM umožňuje zvětšení až 500000× a rozlišení v řádu nm. Metoda vhodná pro tlustší vzorky.

10



Univerzita Palackého
v Olomouci

Elektronová mikroskopie

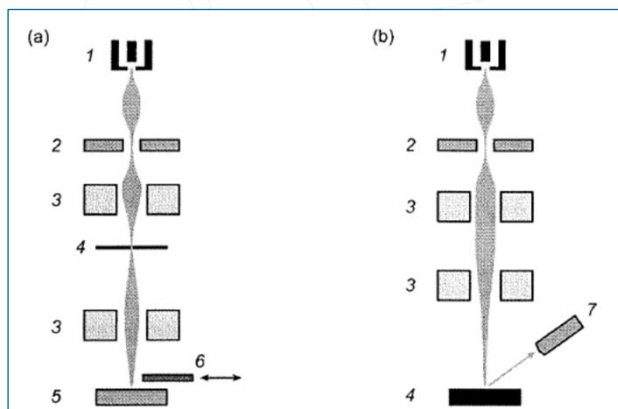


Schéma (a) TEM, (b) SEM

- 1 – elektronové dělo (žhavená W katoda)
- 2 – anoda s vysokým kladným potenciálem urychlujícím e^-
- 3 – elektromagnetické čočky (ovlivnění rozlišení)
- 4 – vzorek
- 5 – ZnS stínítko (dochází k fluorescenci a detekci fluorescenčního záření)
- 6 – zásuvná CCD kamera
- 7 – elektronový detektor

- SEM lze doplnit dalšími detektory, např. RFS nebo AES spektrometrem a tím získat další informace o elementárním složení vzorku.

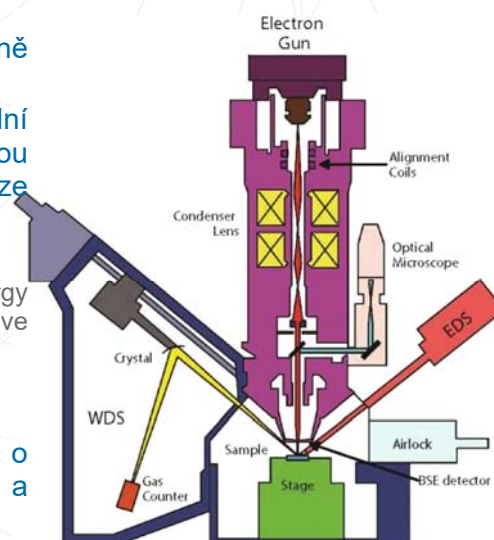
11



Univerzita Palackého
v Olomouci

Elektronová mikrosonda

- EPMA – electron probe micro-analyzer, v češtině označovaná jako elektronová mikrosonda.
- Princip: spojení elektronového mikroskopu a lokální elektronové analýzy. V elektronovém mikroskopu jsou urychleny e^- a fokusovány na vzorek ($0,1-1 \mu\text{m}$). Lze připojit různé typy spektrometrů.
- Obvykle využívané děje při interakci se vzorkem:
 - vznik charakteristického RTG záření – EDS (energy dispersive spectrometer) a WDS (wave dispersive spectrometer),
 - vznik sekundárních e^- – AES a BSE (back scattered e^-),
 - vznik světla (katodoluminiscence).
- Aplikace: kvalitativní a kvantitativní informace o povrchu, rastrování: snímání povrchu po řádcích a sloupcích.



12



Univerzita Palackého
v Olomouci

Metoda AES

- Augerova elektronová spektrometrie (AES – Auger Electron Spectrometry) je metoda analýzy povrchů založená na měření E_{kin} Augerových e^- . Analyzují se e^- a ne fotony!
- Po vyražení e^- z vnitřní slupky po dopadu primárního záření může dojít k vyzáření rentgenova záření nebo uvolnění e^- z vyšší slupky atomu – tzv. Augerova elektronu.
- Proces vedoucí ke vzniku Augerových e^- má 2 kroky:
 - (1.) po primární či sekundární excitaci dojde k uvolnění e^- z vnitřní slupky (jehož E_{kin} se měří u XPS) a vznikne excitovaný ion:

$$X + e_{dop}^- \rightarrow X^{*+} + e_{dop}^- + e_{emit}^-$$
 - (2.) Pokud se vakance zaplní nezářivým procesem redistribucí e^- a následnou emisí sekundárního (Augerova) e_{Aug}^- = AES:

$$X^{*+} \rightarrow X^+ + e_{Aug}^-$$
- Pokud se vakance zaplní vyzářením fotonu a přeskoky e^- = RFS:

$$X^{*+} \rightarrow X^+ + h\nu$$
- Umožňuje kvalitativní a kvantitativní analýzu prvků se $Z \geq 3$ a na povrchu vzorku lze analyzovat bod, linii nebo vytvořit rastrový obraz. Výhodou je i hloubkové profilování.

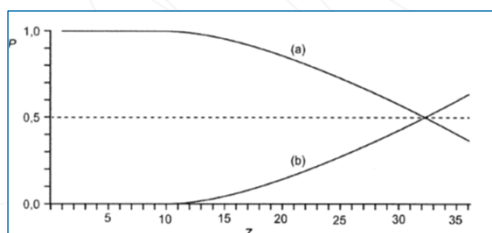
13



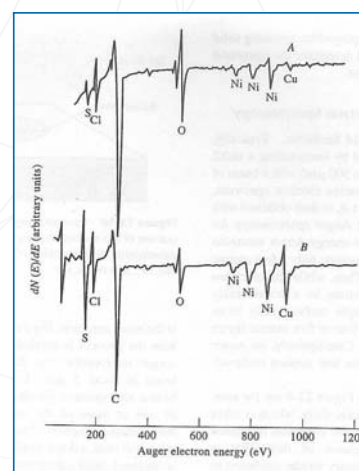
Univerzita Palackého
v Olomouci

Metoda AES

- AES a XPS poskytují obdobné informace o složení vzorku; jsou doplňkové – každá se hodí pro určitou aplikaci.
- Rozhodujícím kritériem, zda dojde k emisi rentgenova záření nebo uvolnění e_{Aug}^- , je protonové číslo daného prvku. U lehčích prvků ($Z < 33$) dochází převážně k tvorbě e_{Aug}^- , u těžších prvků k fluorescenci.



Závislost pravděpodobnosti emise (a) Augerova elektronu a (b) fotonu po vyražení e^- ze slupky K na atomové číslo



AES spektrum Cu/Ni slitiny

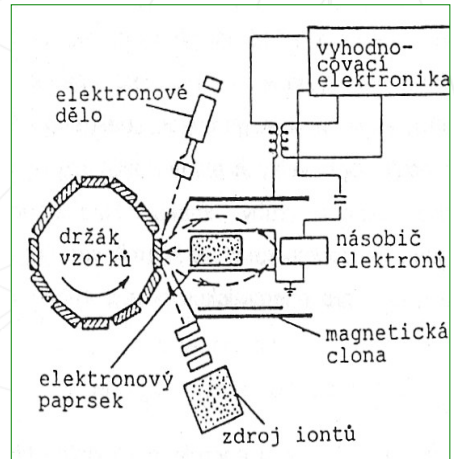
14



Univerzita Palackého
v Olomouci

AES – experimentální uspořádání

- Analýza probíhá za vysokého vakua (10^{-7} Pa)
→ omezení povrchové kontaminace.
- Elektronové dělo slouží jako zdroj e^- (0,1–10 keV) může je fokusovat.
- Detekce vyražených e_{Aug}^- elektronovým spektrometrem s násobičem elektronů.
- Iontové dělo: čištění povrchu vzorku a umožnění hloubkového profilování postupným odprašováním jednotlivých vrstev atomů z povrchu vzorku.



15



Univerzita Palackého
v Olomouci

Povrchová analýza ionty

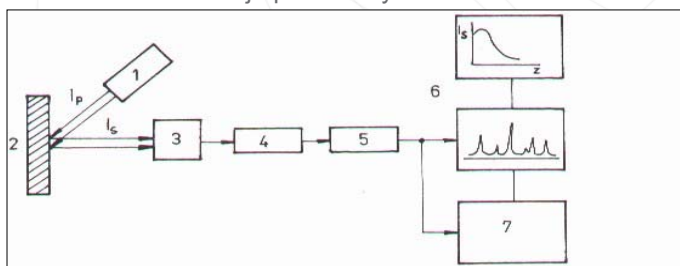
16



Univerzita Palackého
v Olomouci

Metoda SIMS

- Hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů (SIMS – Secondary Ion Mass Spectrometry) je založena na působení svazku iontů ($E \sim$ jednotky keV) na povrch vzorku, což vede k vyražení sekundárních iontů molekul nebo atomů ať už pozitivních nebo negativních, které jsou následně analyzovány v MS.
- Schéma SIMS spektrometru:
 - používané MS analyzátory: sektorový s dvojitou fokusací, TOF nebo kvadrupólový,
 - celé zařízení je před analýzou evakuováno.



- 1 – zdroj primárních iontů (Ar^+ , O_2^+ , Cs^+ , Li^+)
- 2 – vzorek
- 3 – iontová optika
- 4 – MS
- 5 – detektor
- 6 a 7 – vyhodnocení spekter

17



Univerzita Palackého
v Olomouci

Metoda SIMS

- Urychlený ion po dopadu na povrch se může odrazit nebo vniknout do látky a ztratit E . Při vniknutí primárního iontu do vzorku může ztratit všechnu E a zůstat v materiálu, nebo odevzdá E iontu z povrchové vrstvy, který opouští vzorek jako sekundární ion.
- Dva základní módy měření:
 - **statický mód:** nízká proudová hustota a E primárních iontů umožňující analýzu nejsvrchnější vrstvy a obvykle vznikají velké molekulární ionty,
 - **dynamický mód:** vysoká proudová hustota iontového svazku umožňující postupně odprašovat jednotlivé vrstvy a získat hloubkový profil, vznikají atomární ionty.
- SIMS umožňuje kvalitativní i kvantitativní analýzu a měření hloubkových profilů.
 - Kvalitativní analýza: odečtení m/z ze spektra.
 - Kvantitativní analýza: výška maxim píků; zatížena výrazným maticovým efektem a rozdíly v hrubosti povrchu, které ovlivňují množství odprašených iontů z povrchu – nezbytná kvalitní maticová kalibrace.

18



Univerzita Palackého
v Olomouci

Metoda PIXE

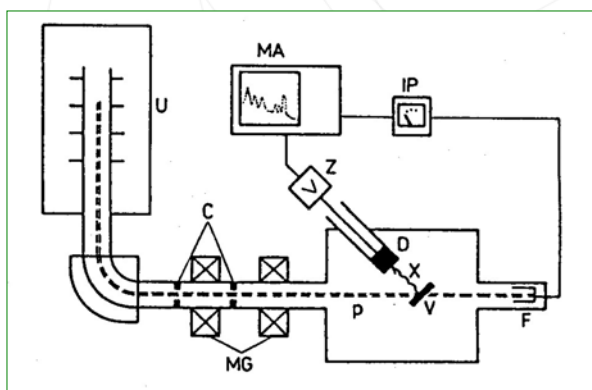
- Částicemi indukovaná rentgenová emise (PIXE – Particle Induced X-ray Emission) je nedestruktivní multiprvková metoda pevných vzorků s LOD 10^{-1} – 10^0 ppm pro prvky se $Z > 5$.
- PRINCIP: působení svazku iontů na vzorek, což vede k vyražení e- z vnitřní slupky. K analýze se využívá charakteristické rentgenovo záření vznikající při zaplňování vakancí.
- Excitace: vysokoenergetickými protony 1–4 MeV a α částice 4–6 MeV. Vyšší E by vedla k nežádoucím jaderným reakcím.
- Rentgenovo záření je nejčastěji detekováno vlnově-disperzním případně energiově-disperzním RFS přístrojem.
- POUŽITÍ: kvalitativní (z E záření) a kvantitativní (z intenzity záření) analýza pevných vzorků, není vhodná pro hloubkové profilování. S výhodou analyzuje tenké vzorky např. z životního prostředí, geologické, archeologické či biologické vzorky.
- Výhodou je velká rychlost měření a možnost měřit za atmosférického tlaku.

19



Univerzita Palackého
v Olomouci

PIXE – experimentální uspořádání



- U – urychlovač částic
- C – clony
- MG – magnetické čočky
- V – vzorek
- D – polovodičový detektor
- F – Faradayova klec zaznamenává intenzitu prošlých iontů
- MA – mnohokanálový analyzátor

20