

Analýza povrchu materiálů



Pavel Janderka
[Pragolab s.r.o.](mailto:pavel.janderka@pragolab.cz)

pragolab
authorized distributor

thermoscientific



Témata dnešní prezentace

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie pro chemickou analýzu – XPS ve výzkumu a výrobě

Elektrochemie – jednoduchý a efektivní nástroj pro výzkum materiálů i pro průmysl

X-Ray Photoelectron Spectroscopy – XPS

=

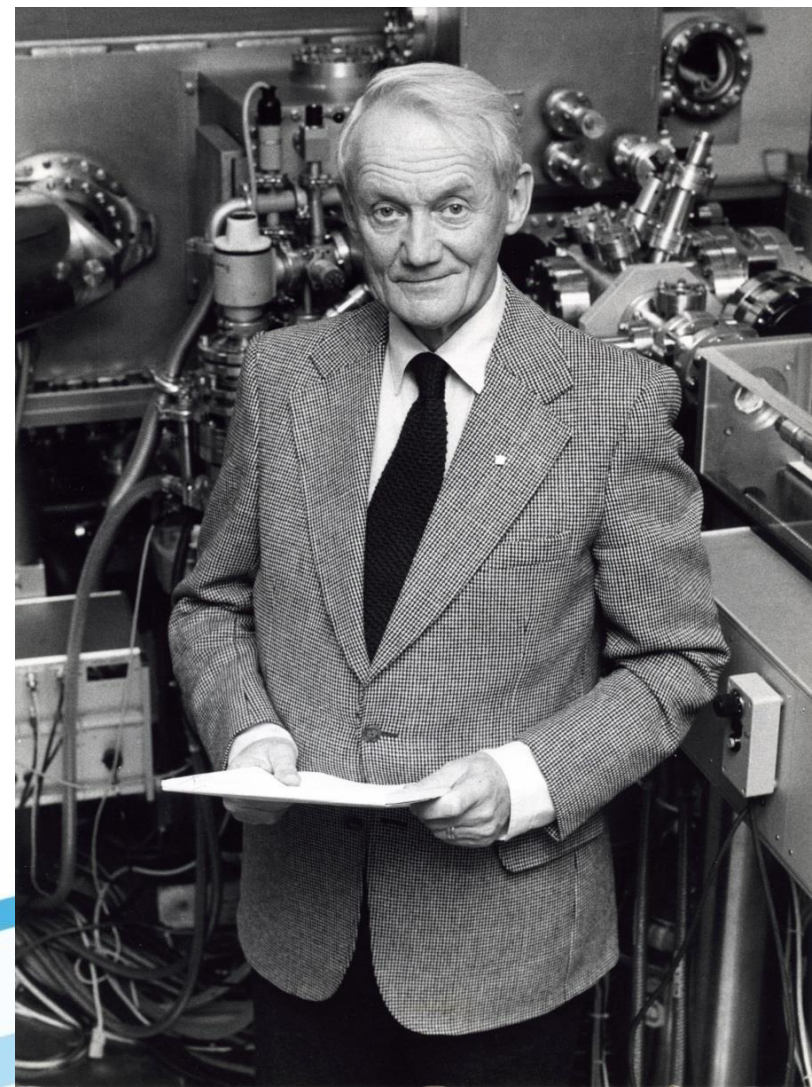
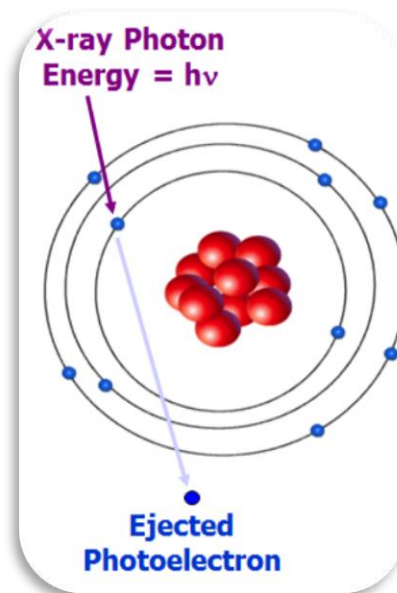
Electron Spectroscopy for Chemical Analysis - ESCA

Kai Manne Börje Siegbahn

Nobelova cena za fiziku 1981 (1/2)

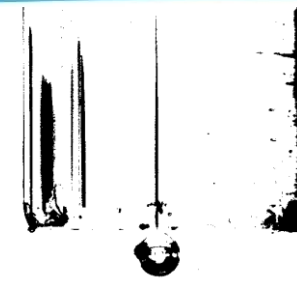
„For his contribution to the development of high-resolution electron spectroscopy”

Electron Spectroscopy for Chemical Analysis
(ESCA)





The Nobel Prize in Chemistry 1959



Česko – Slovenská
stopa

**"for his discovery and development of
the polarographic methods of analysis"**



Jaroslav Heyrovsky

Czechoslovakia

Polarographic Institute of the Czechoslovak
Academy of Science
Prague, Czechoslovakia

b. 1890

d. 1967

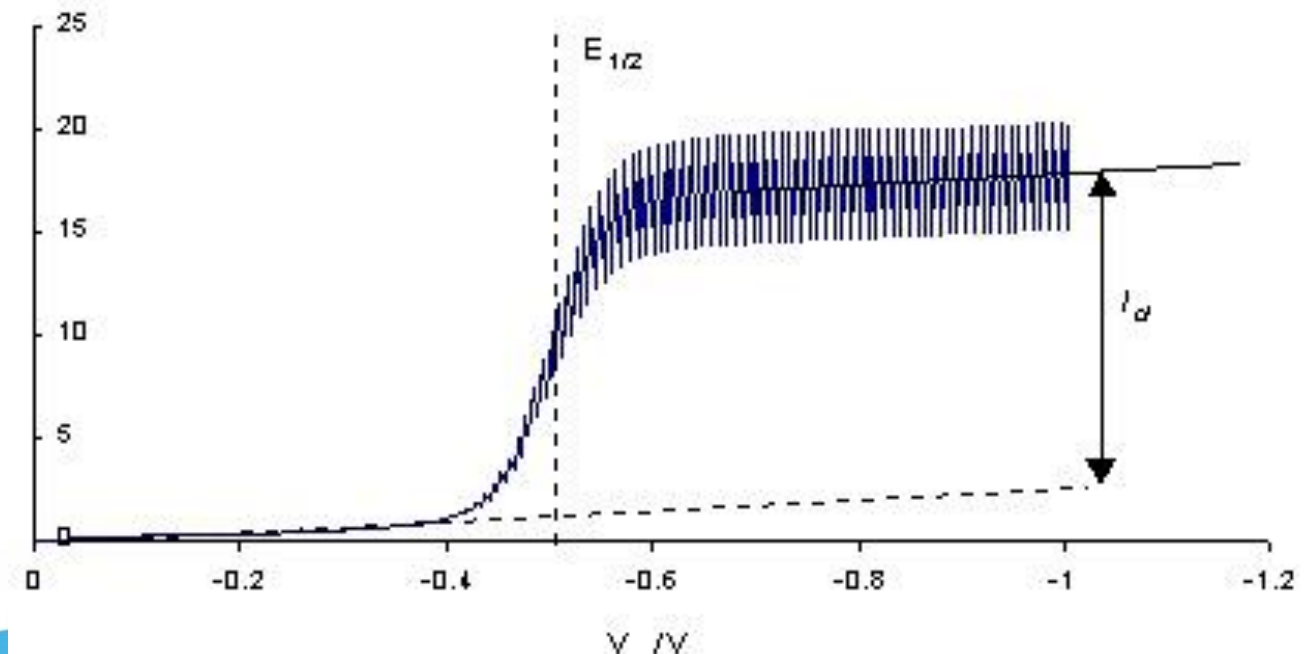
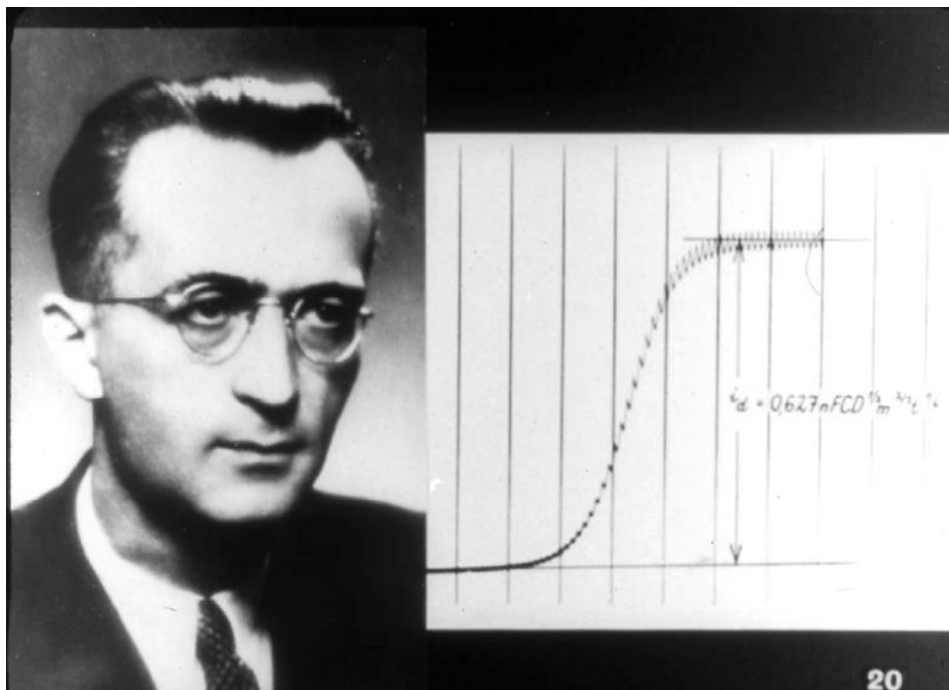
Analytické využití polarografie – zvláštní druh voltametrie

Dionýz Ilkovič

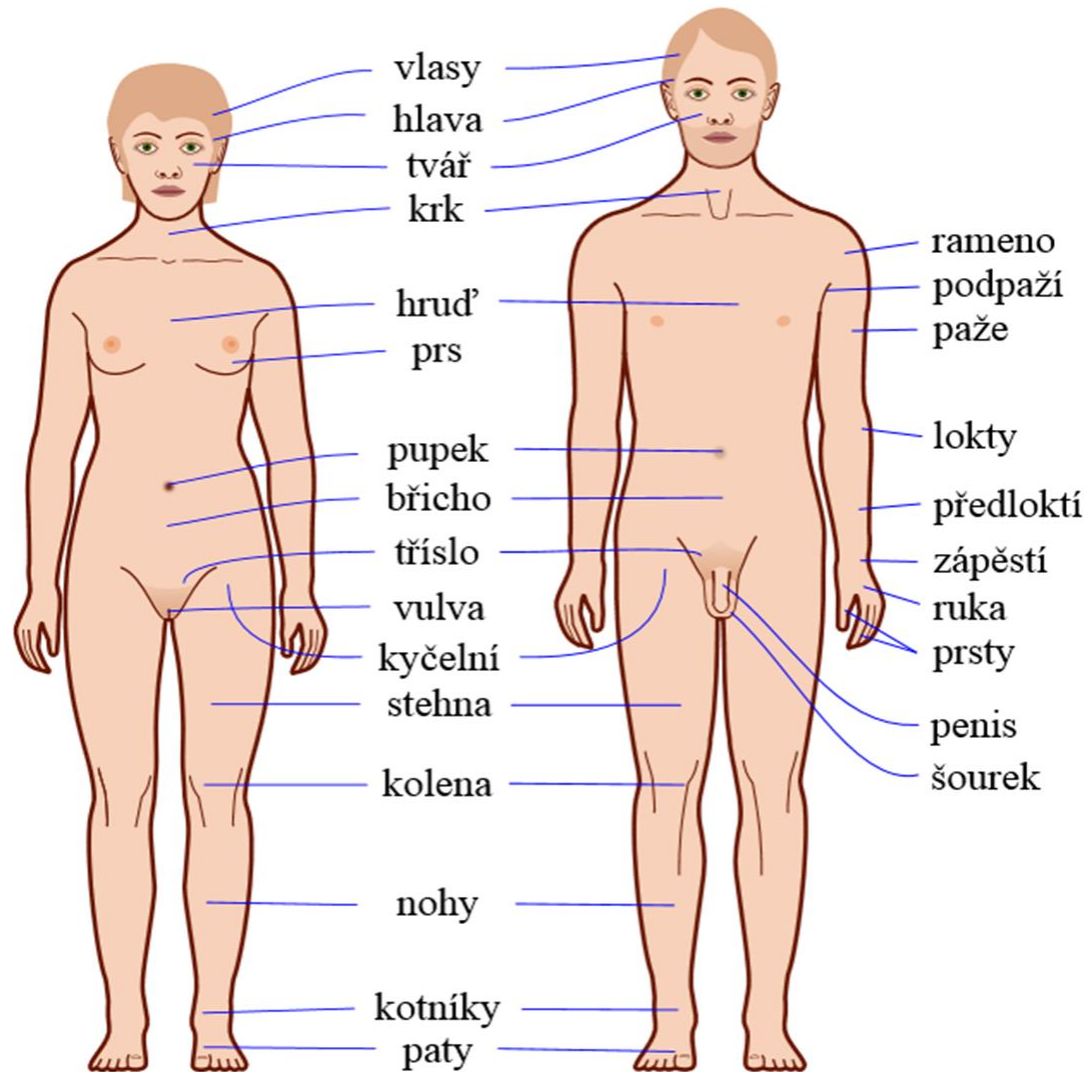
*narozen 1907,
Šarišský Štiavnik,
Slovensko
zemřel 1980,
Bratislava, Slovensko*

Vztah mezi **limitním polarografickým proudem** a **koncentrací** elektroaktivní látky v roztoku:

Ilkovičova rovnice



Jako lidské tělo primárně interaguje s okolím svým povrchem, i vlastnosti a chování obecných materiálů je významně určováno charakterem povrchu



Až 1,8 m²

Co je povrch a na co má vliv z hlediska interakcí s okolím?

- Všechny pevné materiály interagují s okolím prostřednictvím svého povrchu,
- Fyzikální povaha a chemické složení je tedy principiální pro povahu těchto interakcí
- Povrchová chemie ovlivňuje takové vlastnosti, jevy a chování jako jsou korozní chování, katalytická aktivita, adhezivní vlastnosti, kontaktní potenciál, mechanismus a příčiny různých poruch atd.

Primární otázky

- Jaké je materiálové a případně prvkové složení povrchu?
- V jakém chemickém - vazebném stavu se přítomné prvky nacházejí?
 - Jaká plošná distribuce prvků a jejich chemických stavů?
 - Jaká je hloubková distribuce prvků a jejich chemických stavů?

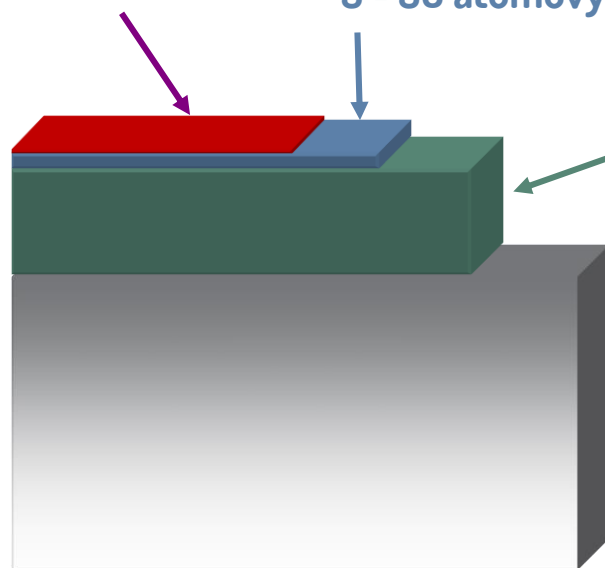
Definice - 'co se míní pojmem povrch?'

Povrch (cca 1 nm)
3 atomové vrstvy

Ultra-tenký film (1 až 10 nm)
3 - 30 atomových vrstev

Tenký film (10 nm až 1 μ m)
30 - 300 atomových vrstev

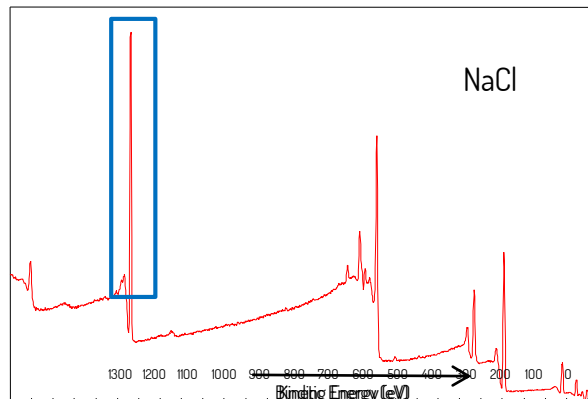
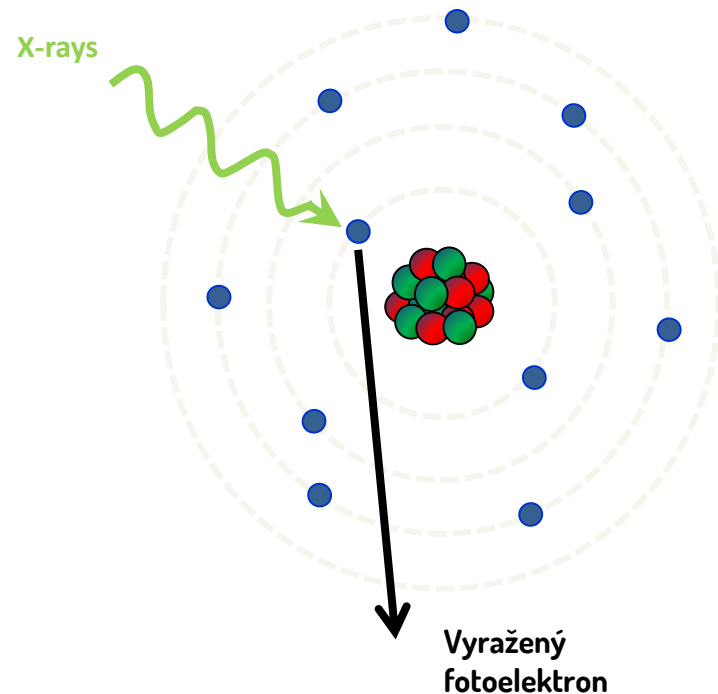
„Bulk“



Pozn.: pouze zjednodušený pohled

- **Co je dostupné pomocí XPS**
 - Povrch pomocí XPS
 - Ultra-tenký film pomocí ARXPS
 - Tenký film prostřednictvím profilování „odprašování“ (sputtering)

Princip XPS



- Povrch je tvořen atomy
- Elektrony obklopující jádro atomu se nalézají v různých AO
- Povrch je ozařován rentgenovými paprsky
- Elektrony jsou vyraženy a jejich kinetická energie KE je měřena
- Následně je vypočtena vazebná energie (Binding Energy, BE) podle vztahu:

$$BE = h\nu - KE$$

- Vazebná energie závisí na:
 - **Typu elementu**
 - **Na orbitalu z něhož je elektron vyražen**
 - **Na chemickém stavu tohoto elementu**

Tím jsou v zásadě dány dvě základní části spektrometru „zdroj záření“ a „analyzátor“

Co XPS nabízí?

- **Povrchy**

- určení prvkové složení povrchu, všechny prvky mimo H
- **určení chemického-vazebného stavu těchto prvků (oxidační stav, stechiometrie, atd.)**
- určení kvantitativního složení, DL~0.05% pro většinu prvků
- povrchové rozložení-distribuce v povrchu (obrázky / mapy, vrstevnicové diagramy, více-bodová analýza, atd.)

- **Ultratenké filmy (ARXPS)**

- prvkové a chemické složení, kvantifikace
- tloušťka ultratenkých filmů
- distribuce prvků ve filmech jako funkce hloubky

- **Tenké filmy - odprašované hloubkové profily**

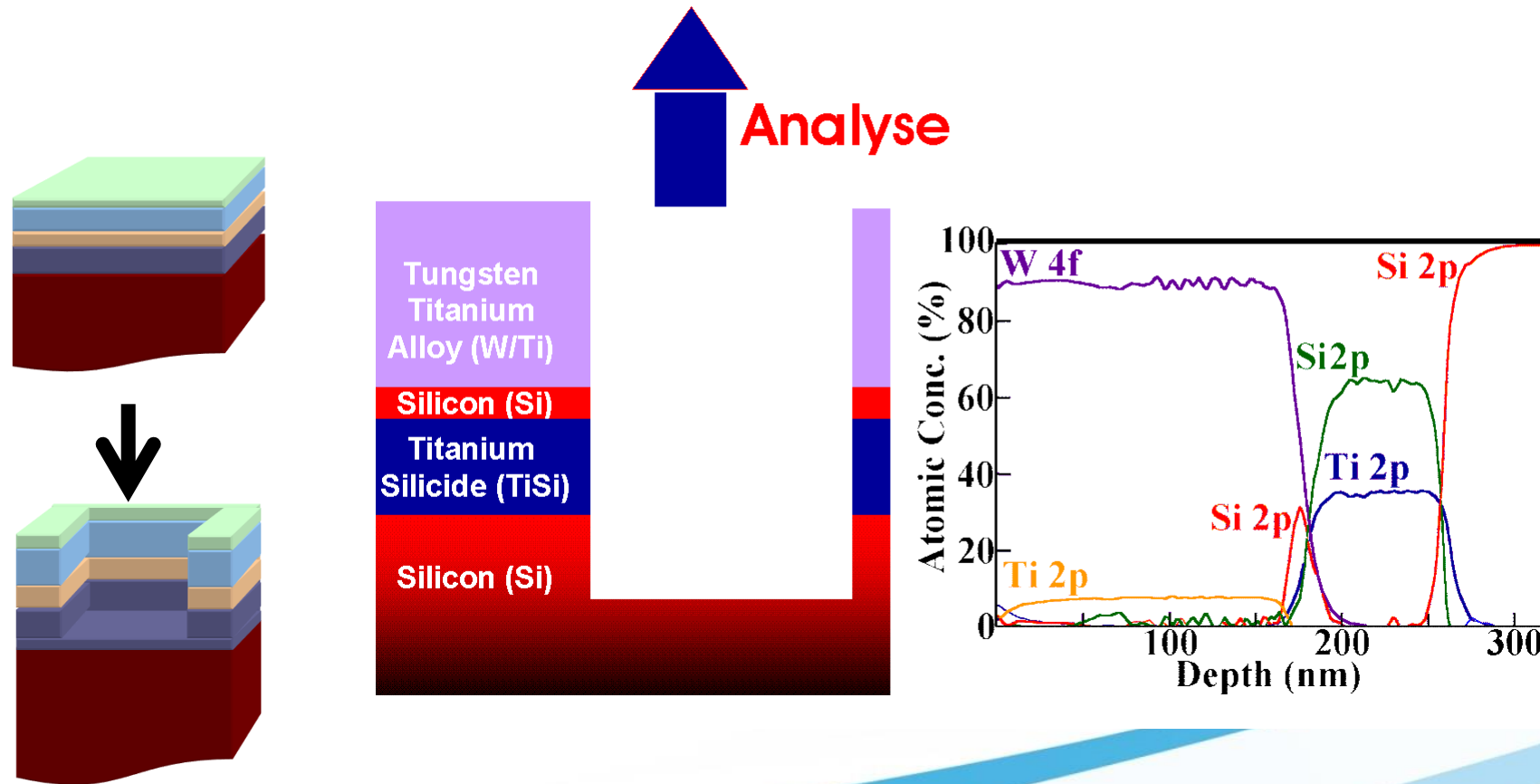
- prvkové a chemické složení, kvantifikace
- distribuce prvků ve filmech jako funkce hloubky - profilování

Praktické – technologické souvislosti s povrchovými vlastnostmi a procesy

- Polovodiče a mikroelektronika
 - Ultratenké filmy
 - Svařování
 - Čištění povrchů
 - Stabilita tenkých filmů
 - Ochranné filmy
 - Lubrikace
 - Chemický průmysl
 - Polymerní povrchy
 - Katalýza
 - Vlákná a nanomateriály
- Koroze a antikoroze ochrana
 - Pájení
 - Lepení
 - Oxidace
- Únavové vlastnosti
 - Polymery,
 - Skla
 - Keramika
 - Kompozity
- Metalurgie, modifikace -
zušlechťování povrchů kovů ...

Hlubkové profilování

XPS má omezenou analytickou hloubku signál je pozorován z méně než 10 nm vzorku nebo je vzorek mnohvrstevnatý. Řešení je odprašování paprskem iontů nebo ionizovaných iontových klastrů z až tisíců atomů.



XPS instrumentace & XPS SW

- **UHV Systém**

- Umožňuje dlouhou dráhu fotoelektronů
- UHV udržuje čistý povrch vzorku

- **Elektronový analyzátor**

- Systém čoček pro sběr fotoelektronů
- Filtruje a separuje fotoelektrony podle jejich energie
- Detekce a kvantifikace fotoelektronů

- **Zdroj rentgenova záření**

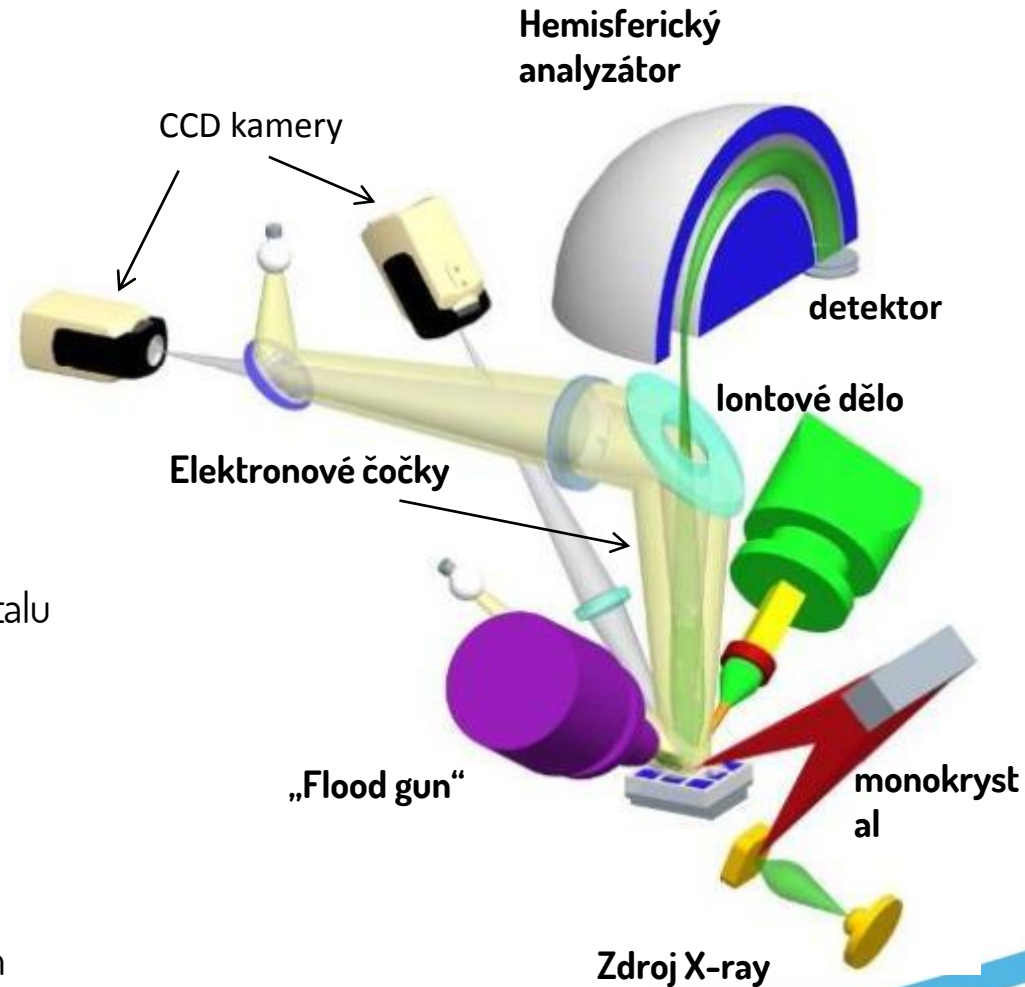
- Typicky Al Ka záření
- Monochmatizace pomocí křemenného krystalu

- **Zdroj nízkoenergetických elektronů**

- Analýza elektricky nevodivých vzorků

- **Iontové dělo – klastrové dělo**

- Čištění vzorků
- Hlubkové profilování
- Pro citlivé vzorky je vhodnější zdroj klastrových iontů



Avantage
–
komplexní SW balík

+

XPS Knowledge base

Avantage – komplexní SW balík

XPS

Řízení

- Manipulace se vzorkem
- Řízení vakuového hospodářství

SnapMap

Depth Profiling

Plánování měření a sběr dat

- Návrh experimentu
- Směr dat a metadat

MAGCIS

UPS

ISS

Zpracování dat

- Interpretace spekter
- Pokročilé zpracování, PCA ...

REELS

Raman

Reportování a vizualizace

- Grafy, mapy, obrázky, exporty dat, MS Office, ASCII

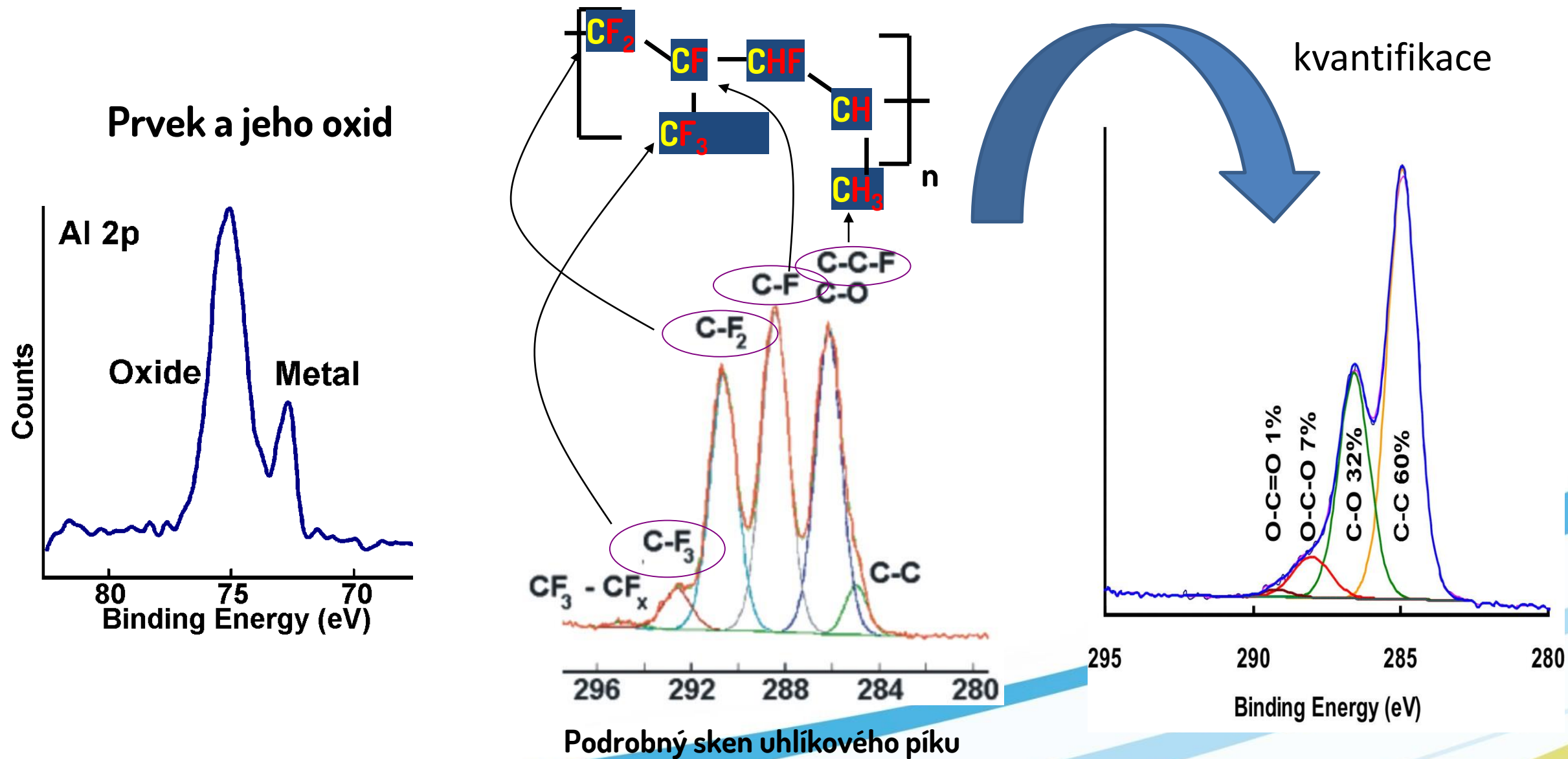
EDS

Další ...



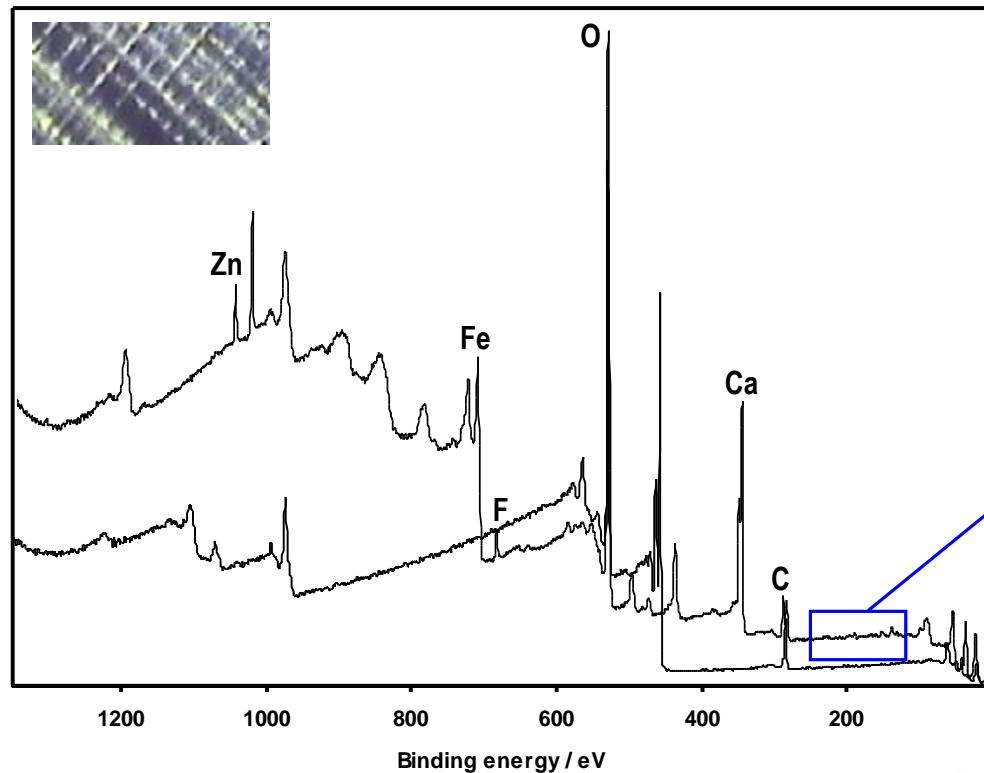
XPS Knowledge base

Při vysokém rozlišení se pozoruje vliv „spin-orbitalových“ interakcí (Russel-Saundersova vazba) a vliv „chemického okolí“ na energie elektronů, chemický stav prvků

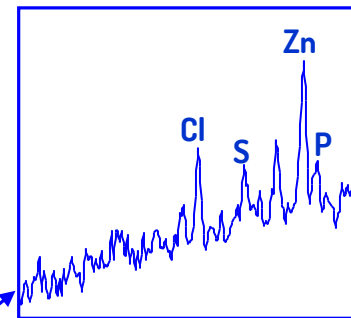


Příklad 1. Povrchová analýza tribologického vzorku

- Prvková analýza
 - Které prvky jsou přítomné na povrchu?
 - Lze identifikovat všechny prvky mimo H a He
- Kvantifikace
 - Kolik v At% nebo v Hm%?
 - DL-0.05% téměř pro všechny prvky
 - Možnost určení stechiometrie



Elemental identification of tribology sample



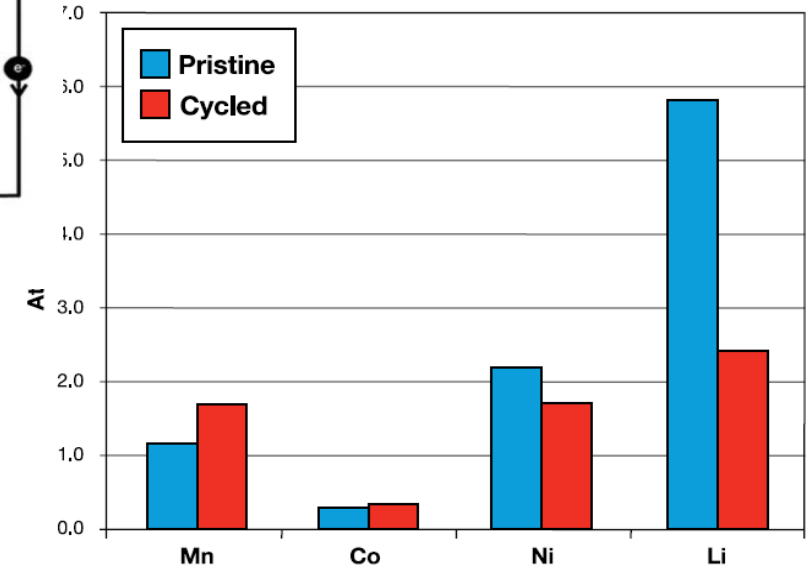
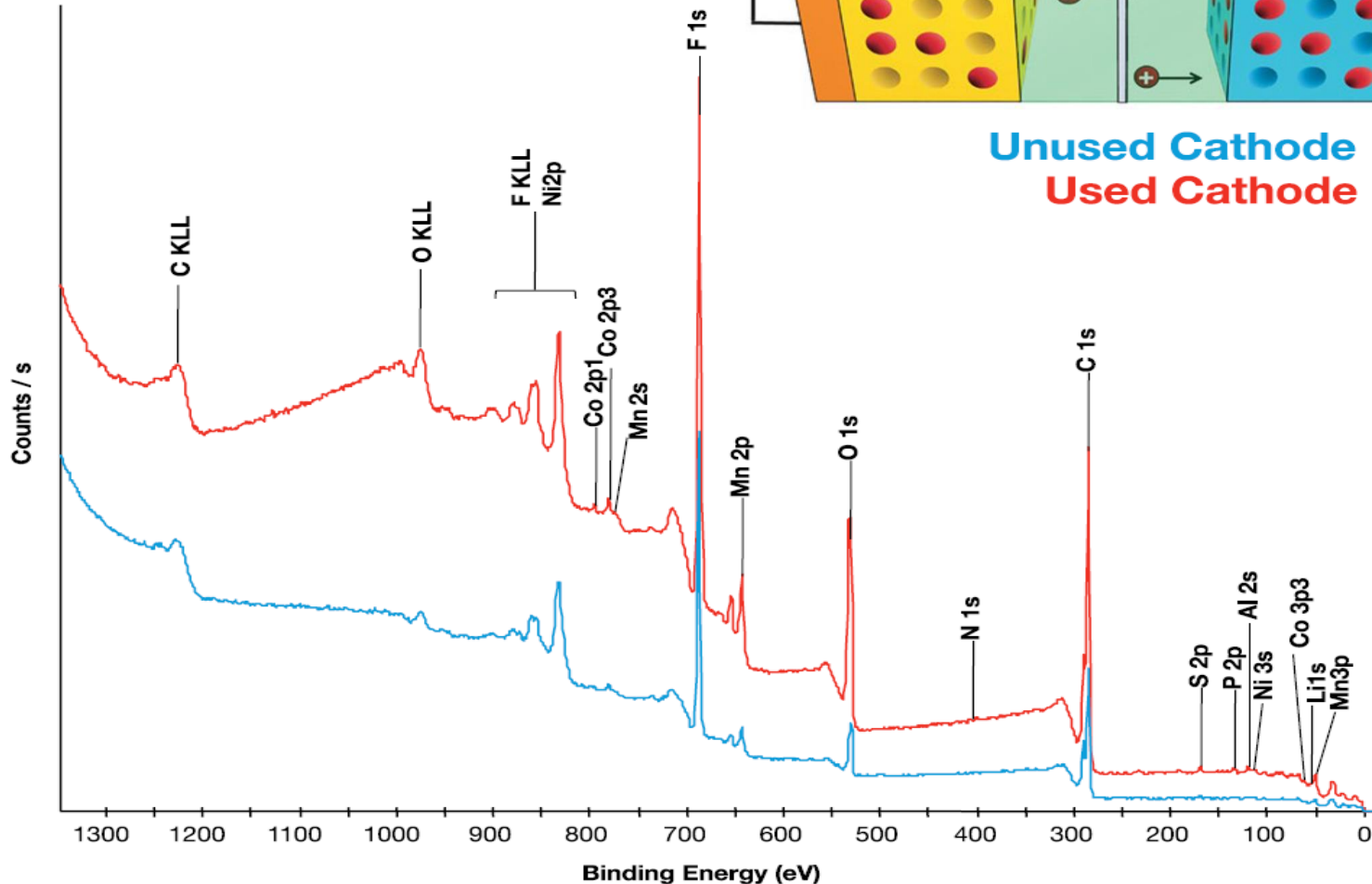
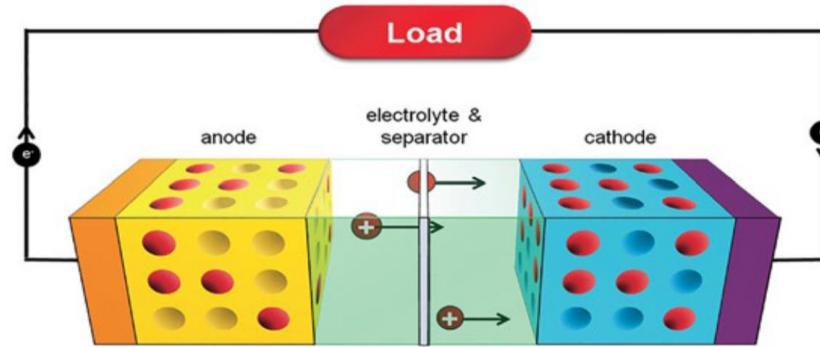
Element	At%
P	0.29
S	0.29
Cl	0.22
C	15.96
Ca	14.12
O	57.73
F	1.50
Fe	6.74
Zn	3.03
Mg	0.12

Chemická, prvková a strukturální analýza materiálů pro akumulátory - přehledová XPS spektra katody Li článku

Lithiové články

K: LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4 , $\text{Li}(\text{NiMnCo})$.

A: grafit+interkalované Li



Thermo Scientific XPS spektrometr Nexsa – aplikační oblasti

XPS

SnapMap

Depth Profiling

MAGCIS

UPS

ISS

REELS

Raman

Avantage



NEXSA je první XPS spektrometr, který umožňuje koincidentní Ramanovu spektrometrii

Thermo Scientific X-ray Photoelectron Spectroscopy XPS



Nexsa

- Multitechnická XPS platforma
- UPS: Ultra-violet Photoelectron Spectroscopy
- REELS: Reflected Electron Energy Loss Spectroscopy
- ISS: Ion Scattering Spectroscopy
- **Raman: molekulární a strukturní informace**



K-Alpha

- **Rychlá, rutinní XPS analýza**
- Vysoký průchod vzorků
- Nízké provozní náklady
- Vysoká citlivost
- Hlubkové profilování tenkých filmů Ar ionty
- Snadná analýza izolantů
- SW Advantage s XPS Knowledge base



Escalab Xi+

- „Fast parallel imaging“ XPS
- <5 μm retrospektivní XPS
- Vysoké rozlišení
- ISS, REELS jako standard
- Maximální citlivost
- Auger Electron Spectroscopy
- **Mikroanalýza - EDS**

Elektrochemie - jednoduchý a efektivní nástroj pro výzkum materiálů i pro průmysl



Elektrochemické (elektroanalytické) metody

Elektrochemie je část fyzikální chemie studující roztoky elektrolytů a děje na elektrodách – na fázovém rozhraní, $s-l$

– pojmy elektroda, elektrolyt, elektrolýza, ion, anion, kation, oxidace, redukce, depolarizátor ...

Metody založené na měření elektrických veličin

- elektrické napětí na elektrodách - E
- přenesený náboj spojený s elektrodovými procesy - Q
- elektrický proud - I
- vodivost povrchu a roztoku atd. - S

čas t

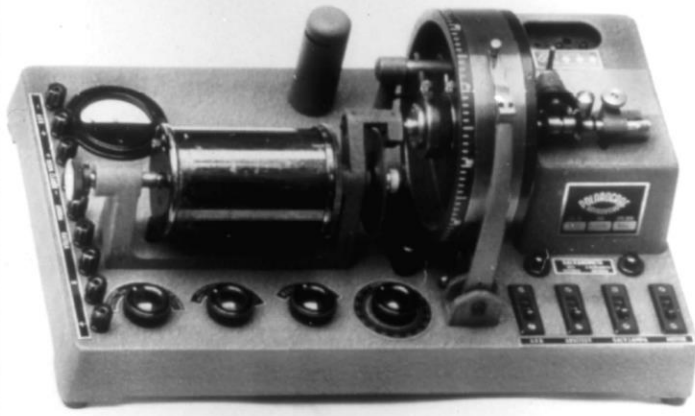
Rozdělení elektrochemických metod

- metody založené na sledování elektrodových dějů
 - Potenciometrie (pH, ISE, specificky selektivní elektrody – enzymové...), voltametrie, elektrogravimetrie, coulometrie ...
- metody založené na měření elektrických vlastností materiálů, roztoků
 - Vodivost - konduktometrie, dielektrometrie s impedanční analýzou - EIS



Moderní elektrochemická instrumentace a příslušenství

Polarograf vyráběný v ČSR



22

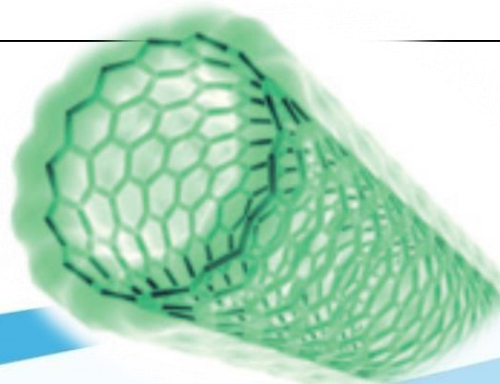
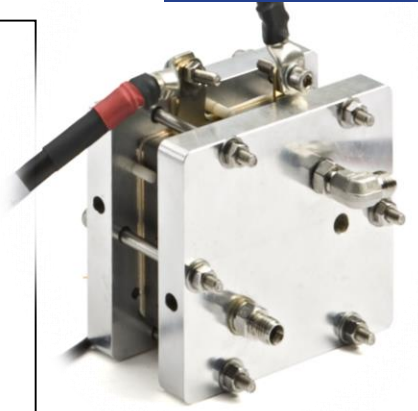
Obraz 22.

S vývojem teorie a praktického uplatnění polarografie pokračoval i vývoj polarografu. Na obrázku je jeden z nejspolehlivějších a nejjednodušších polarografů na světě, vyráběný sériově n. p. Zbrojovka.



Aplikace moderních elektrochemických metod

- materiály pro elektrody a elektrolyty, nanomateriály
- výzkum, navrhování a testování baterií, akumulátorů, superkondenzátorů a palivových článků - BAF
- výzkum materiálů pro sekundární zdroje proudu
- studium koroze, testování a ochrana proti korozi, inhibitory koroze a antikorozi povlaky
- „Antifouling“ – ochrana proti ataku organismů (mořských i sladkovodních)
- ...

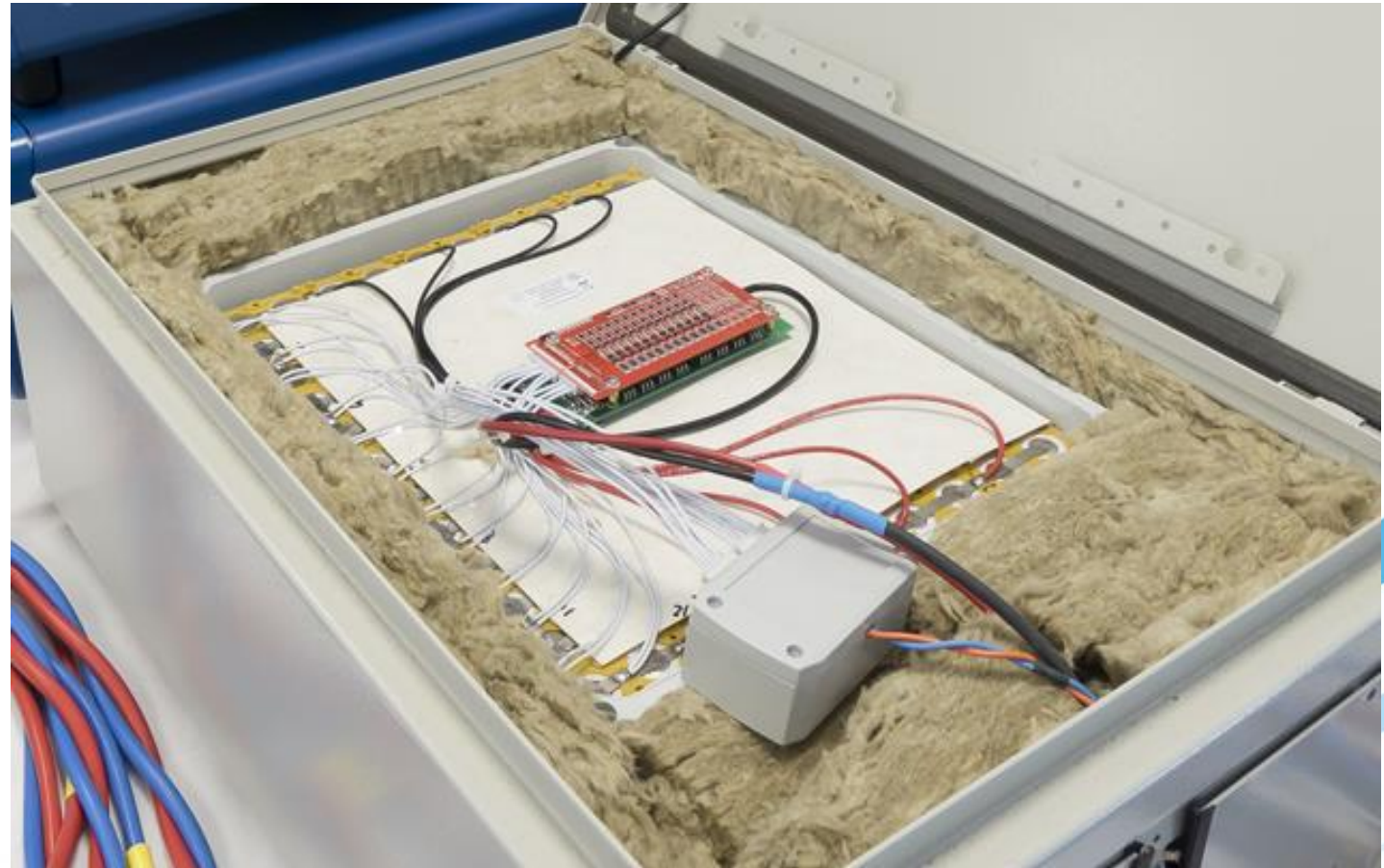


Články - bateriové moduly – svazky

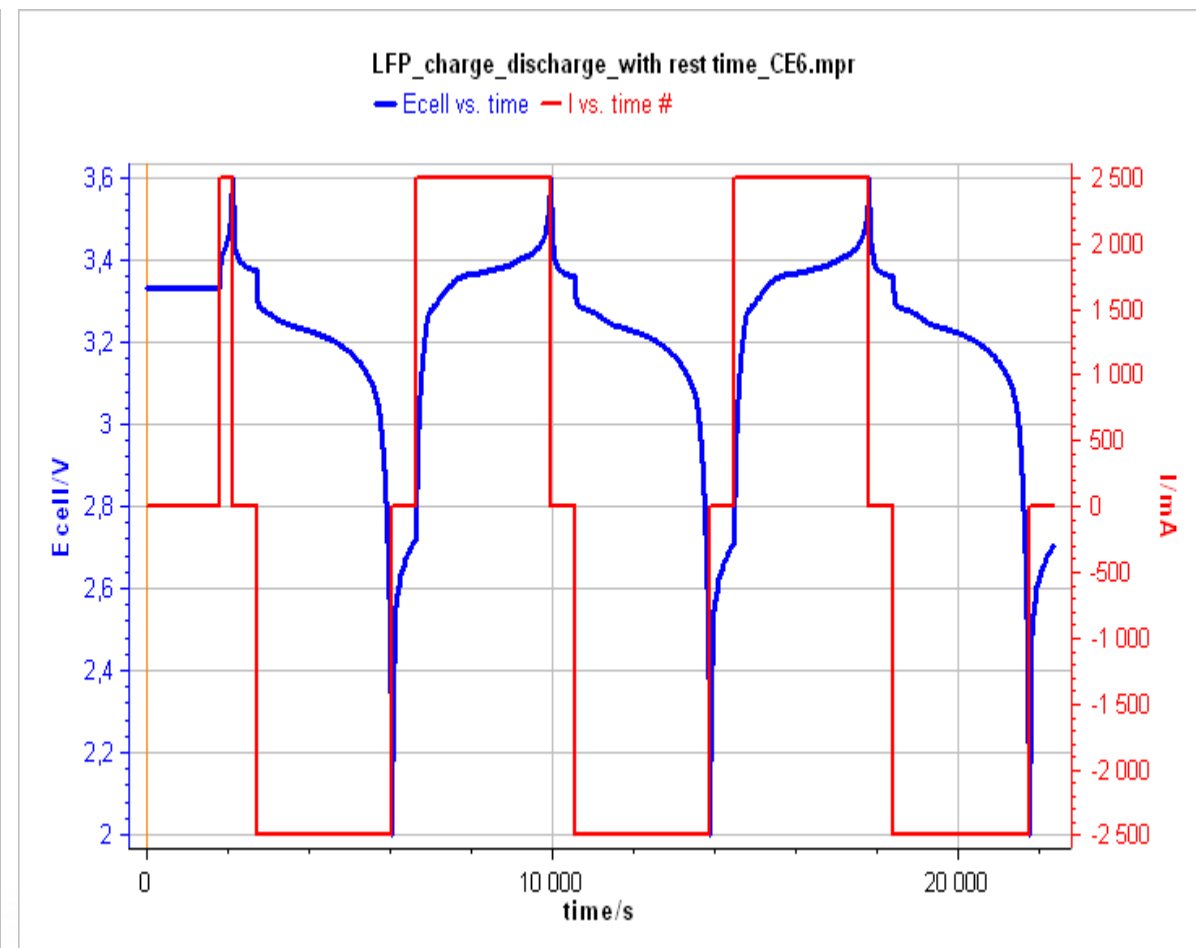
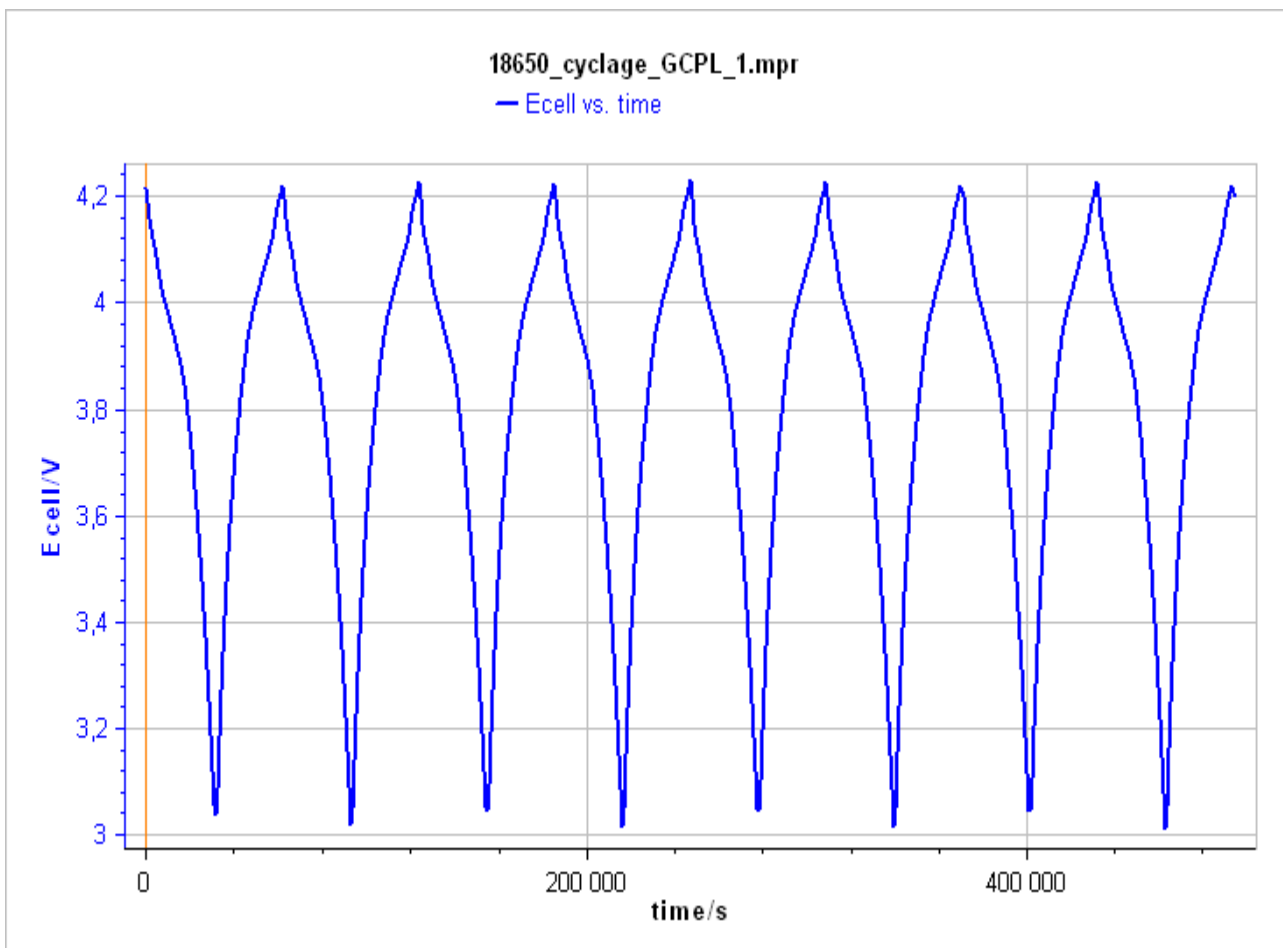
Vozidla s elektrickým pohonem

Electrical Vehicle (EV) nebo Hybrid EV

- Výzkum a testování výzkumných cel - článků
- Testování a kontrola kvality článků a svazků článků
- Vyhledávání vadných článků
- Zjišťování dlouhodobé stability
- Zjišťování nabíjecích a vybíjecích charakteristik
- Zjišťování nabíjecích a vybíjecích kapacit
- Zjišťování impedancí a resistancí článků a svazků článků
- Zjišťování diferenciální kapacity
- Modelování specifických nabíjecích a vybíjecích cyklů
- ...



E-I-t křivky Li-článků



8 cyklů, cca 5 dnů testování

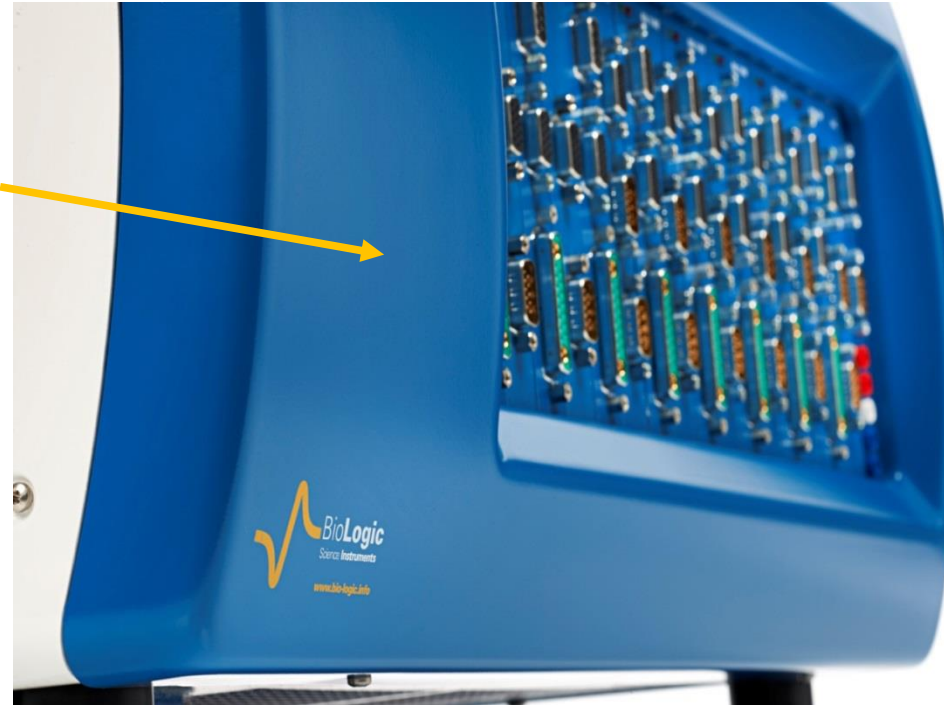


Aplikace

- Výuka/Vzdělávání
- Obecná elektrochemie
- Koroze
- Ukládání energie, ...

Skutečně nezávislé kanály

- Až 16 nezávislých kanálů
- EIS (10 μ Hz do 7 MHz)
- Synchronizovaný nebo sdružený
 - Volitelný „Ultra Low current module“,
 - Proudové rozlišení až 80 attoA
- Multiuživatelský
- od 1 pA do 150 A s interním boosterem



■ 4 velikosti kabinetů

BCS-8XX

- 8 kanálů na modul
- 5 proudové rozsahy až k 10 μ A
- Možnost paralelizace: 120 A (BCS-815)
- EIS měření: 10mHz do 10kHz
- Možnost termočlánku ke každému kanálu
- 40 μ V rozlišení potenciálu (18 bits)



□ 6U (25 x 60 x 60 cm)



□ 12U (55 x 60 x 60 cm)



□ 24U (116 x 60 x 60 cm)



□ 38U (188 x 60 x 60 cm)

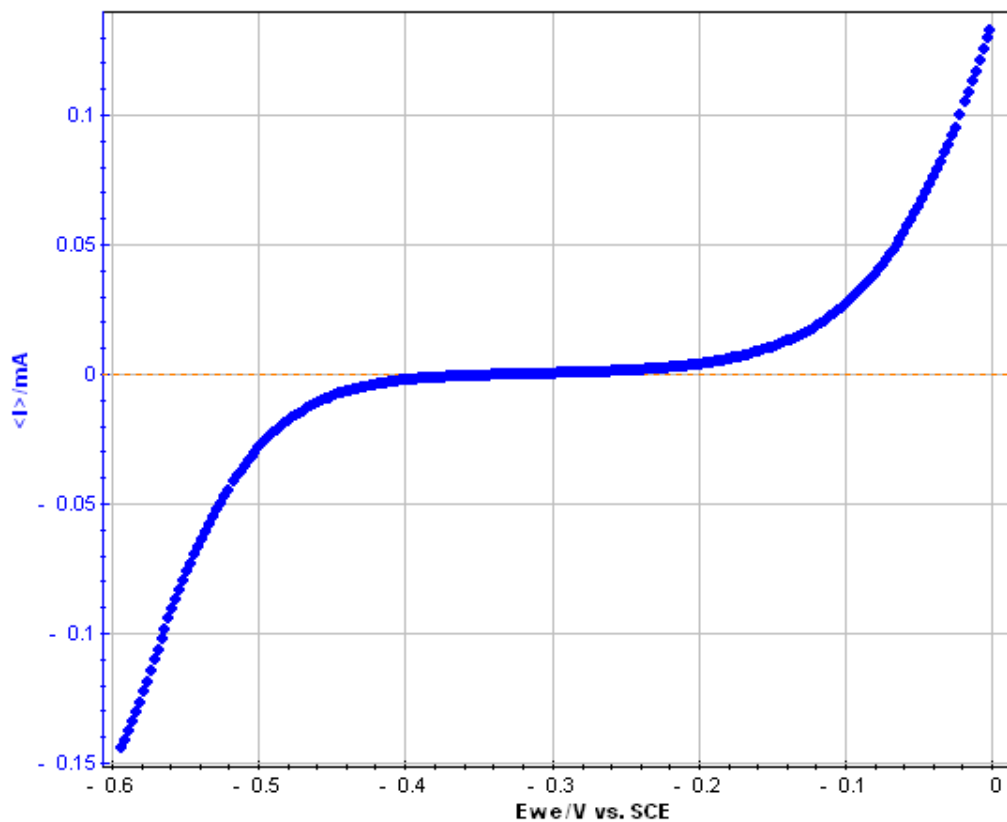
- Měření korozní rychlosti
- Korozní proud, koeficienty, potenciál ...
- DC/AC techniky (LP, impedace ...)
- SW analytické nástroje, fitování, modelování, simulace, statistika



Vyhodnocení podle Sternova vztahu („Tafel Fit“)

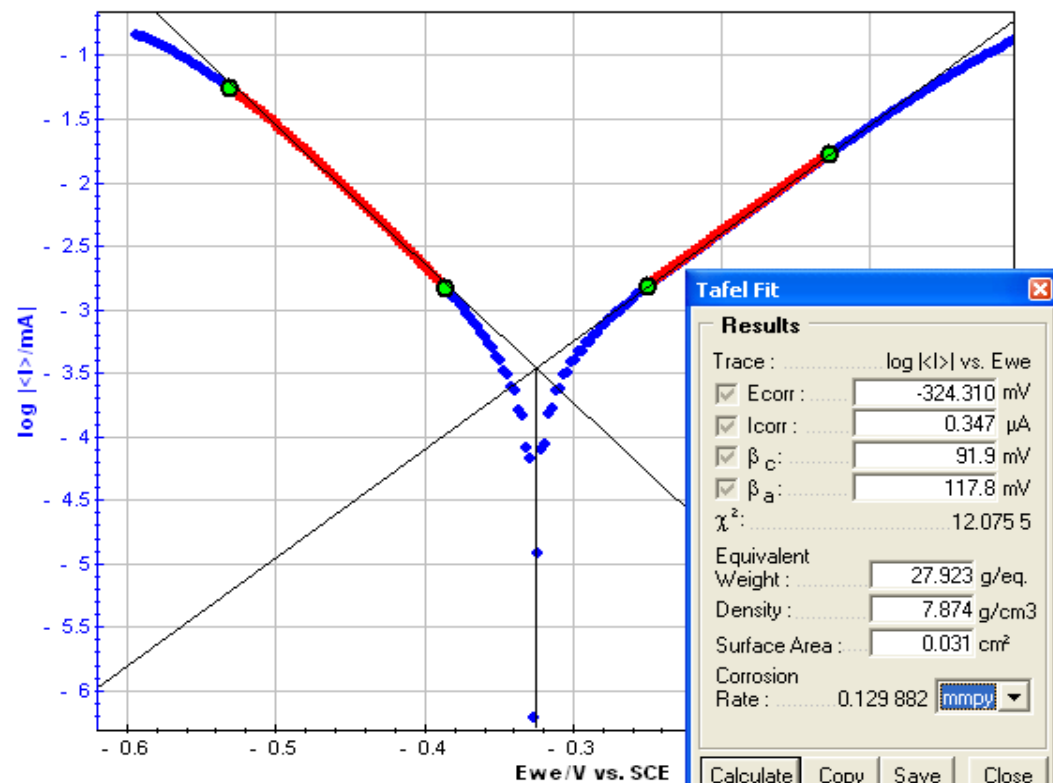
$$I = I_{corr} \left(\exp \left(\ln 10 \frac{E - E_{corr}}{\beta_a} \right) - \exp \left(\ln 10 \frac{E - E_{corr}}{\beta_c} \right) \right)$$

◆ <I> vs. Ewe (LP iron corrosion.mpr)



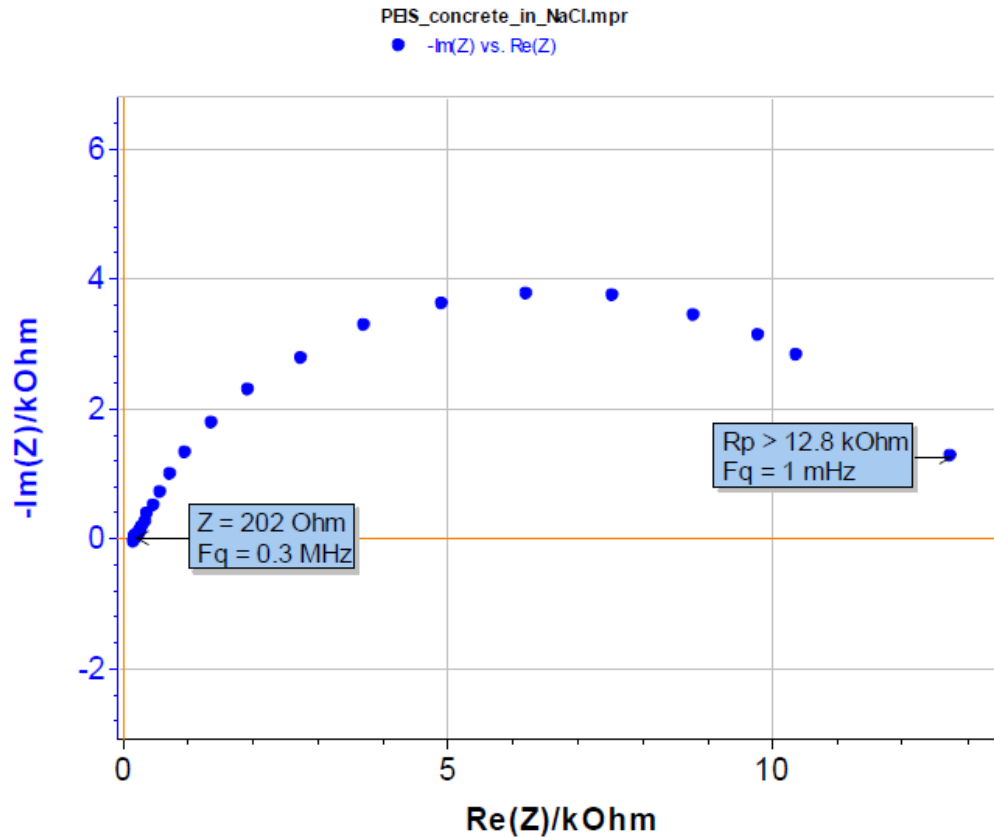
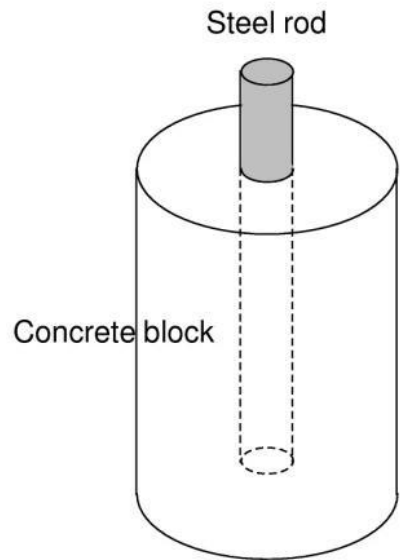
i-E křivka (RDE), ocel, pracovní plocha:
0,0314 cm², v=10 mV/s.

◆ log |<I>| vs. Ewe (LP iron corrosion.mpr)



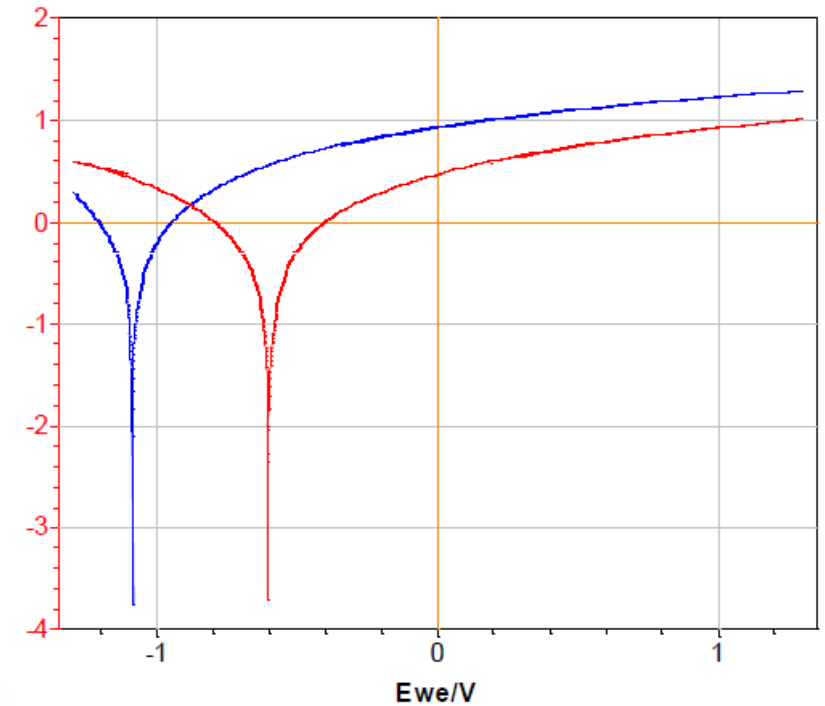
Experimentální podmínky: Vodné roztoky NaCl (3%) nebo NaOH (0,4 mol.l⁻¹). Betonový blok byl v roztoku ponořen dva dny před experimentem

Cíl: měření polarizačního odporu R_o , polarizační rezistance R_p , korozních parametrů před a po alkalické anodizaci



Nyquistův diagram

Tafelovův Fit polarizačních křivek před a po alkalickém ošetření povrchu oceli

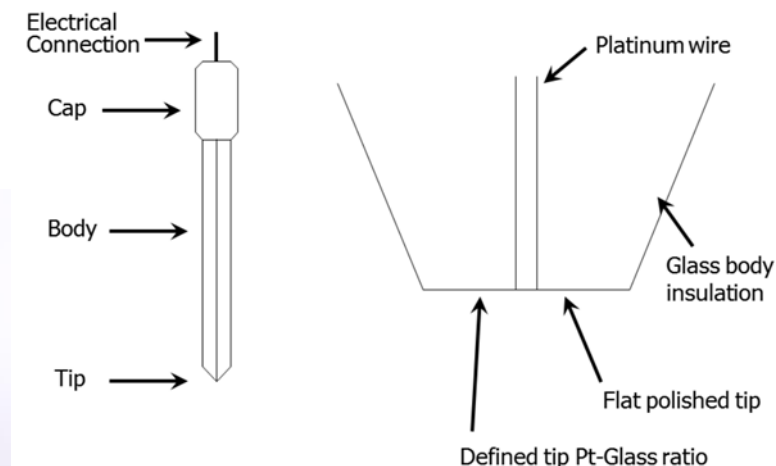
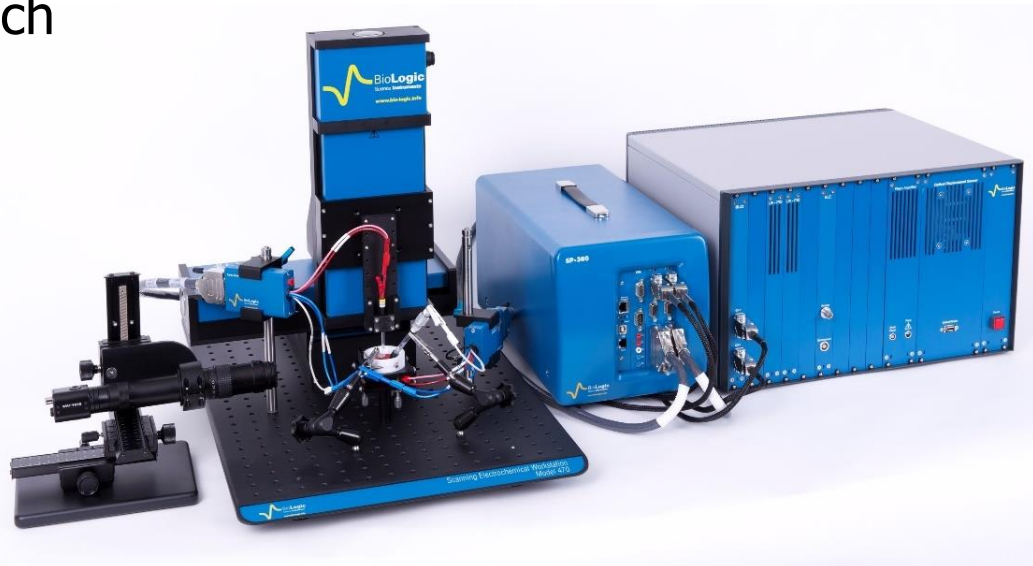


— před

— po

Koncepce zařízení

- Multitechnický, modulární
- Podpora všech existujících technik
- Možnost postupného dovybavení



Průměr elektrod je od 25 μm ; 15 μm ; 10 μm

Kapilární proby až k 1 μm

Model 470 je dostupný v libovolné konfiguraci s jednou až devíti měřicími moduly
SECM (+ac-SECM), ic-SECM (topografické a elektrochemické informace), ***SVET, SKP, LEIS, SDS (+ac-SDS), OSP***



SECM150
Ultra-kompaktní SECM
Vhodný pro práci v rukavicovém
boxu

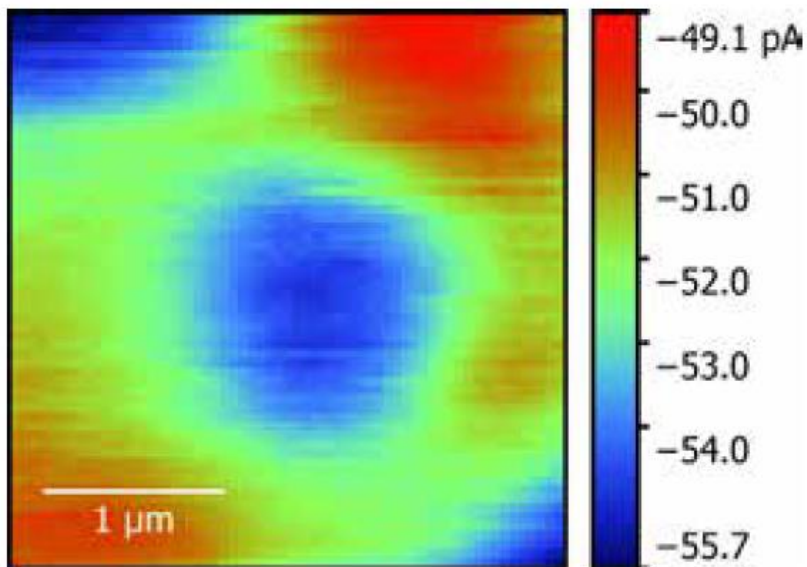
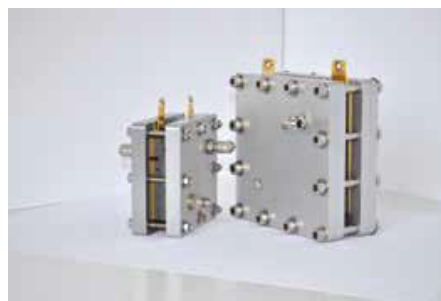


Fig. 3 : Whatman® Nucleopore™ Track Etched Membrane on Au sample
TG/SC mode in Ferricyanide solution



Baterie
Koroze/povlaky
Palivové články a fotokatalýza
Biosenzory
Všeobecná elektrochemie



Software

dc-SECM

Approach Curve
Line Scan
Area Scan

General electrochemistry

Cyclic Voltammetry
Chronoamperometry
Linear Voltammetry
Chrono OCP

Děkuji za pozornost

www.pragolab.cz

 [linkedin.com/company/pragolab-s-r-o-](https://www.linkedin.com/company/pragolab-s-r-o-)