



A XV-a Conferință internațională – multidisciplinară
„Profesorul Dorin Pavel – fondatorul hidroenergeticii românești”
SEBEȘ, 2015

ASPECTE EXPERIMENTALE PRIVIND ANALIZA SUPRAFEȚELOR METALICE CU AJUTORUL SPECTROSCOPIEI DE FOTOELECTRONI XPS

Mihaela FLORI

EXPERIMENTAL ISSUES REGARDING METALLIC SURFACES ANALYSIS BY XPS PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY

In this paper is described the experimental setup used for X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) analysis of metallic surfaces. Also, references are made to analysis technique details and obtained results (i.e. photoelectron spectra).

Keywords: XPS photoelectron spectroscopy, spectrum, X-Ray source
Cuvinte cheie: spectroscopie de fotoelectroni XPS, spectru, sursă de raze X.

1. Introducere

Pentru analizele realizate prin intermediul tehnicilor care fac apel la particule nanoscopice (ioni, electroni sau raze X) se utilizează instalații în care se poate realiza ultravid-ul (până la 10^{-9} Pa). Astfel, pot fi evitate interacțiunile electronilor emiși de pe suprafața epruvetei cu moleculele gazului din atmosfera instalației în urma cărora aceștia și-ar pierde din energie, fiind pierduți din analiză.

De asemenea, în aceste atmosfere controlate, viteza de contaminare a suprafeței epruvetei este neglijabilă și, în consecință, nu influențează rezultatele analizei.

2. Descrierea instalației experimentale utilizată pentru analiza XPS

Analiza XPS se realizează în instalații de construcție specială care sunt alcătuite, în general, din trei camere: camera în care se introduce epruveta, camera de tratament și camera de analiză. Cele trei camere pot avea formă cilindrică sau sferică, fiind fabricate din oțel inoxidabil austenitic. Acestea sunt separate prin vane, iar transferul epruvetei dintr-o cameră într-alta se poate realiza cu ajutorul unei tije mobile [1]. Schema unei astfel de instalații experimentale este prezentată în figura 1, în care este arătat și modul de amplasare a diferitelor subsansambluri utilizate pentru tratamentul și analiza epruvetelor.

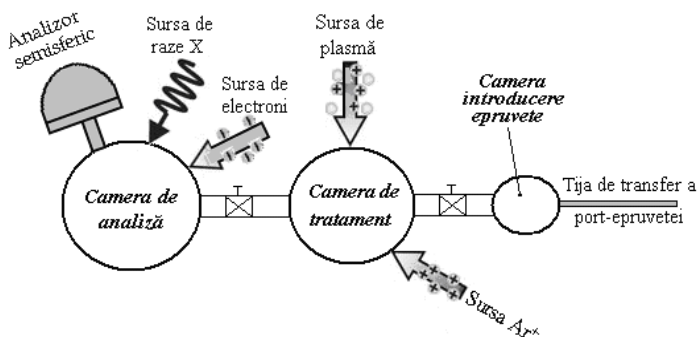


Fig. 1 Reprezentare schematică a instalației pentru analiza XPS

După degresare și montare în port-epruvetă, epruveta poate fi introdusă în prima cameră a instalației. Aici vidul preliminar este realizat cu ajutorul unei pompe rotative cu palete și a unei pompe turbomoleculare. Timpul necesar atingerii vidului este de ~30 de minute, după care port-epruveta este transferată în camera de tratament.

În această cameră se pot realiza curățiri ale suprafeței epruvetelor prin bombardament ionic (straturile superficiale subțiri de oxizi se pot îndepărta cu surse de ioni de argon sau alte gaze inerte), proces descris în referința [2], urmate de tratamente termochimice (de exemplu nitrurare în plasmă). În camera de analiză se găsește sursa de raze X care produce fascicolul de energie $h\nu$ și care în contact cu suprafața epruvetei generează fotoelectronii captați apoi de analizorul semisferic în vederea analizei XPS. Detalii din interiorul unei astfel de camere sunt prezentate în figura 2 [1].

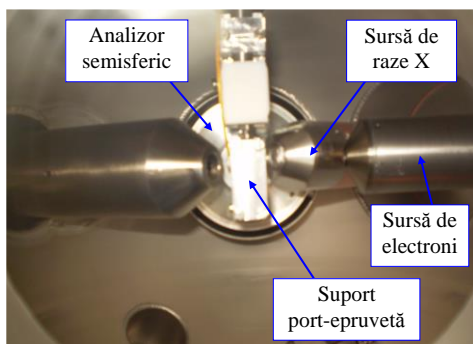


Fig. 2 Interiorul camerei de analiză [1]

Din figura 2 se poate observa că port-epruveta este poziționată central în camera sferică, iar subansamblurile în jurul acesteia.

Sursa de raze X.

Principiul de funcționare al sursei de raze X cu dublu anod Mg/Al constă în accelerarea sub o diferență de potențial de 15 kV a electronilor produși de un filament încălzit (figura 3). Acești electroni ionizează anodul care emite raze X nemonocromatice caracteristice materialului din care este construit (energia razelor X ale $Mg_{K\alpha}=1253,6$ eV, iar ale $Al_{K\alpha}=1486,6$ eV). Un grătar din molibden, plasat în fața anodului, blochează electronii care nu au fost atrași spre anod de diferența de potențial, iar foia de aluminiu permite absorbția razelor satelit ale Al sau Mg care pot genera peak-uri parazite.

Parametri experimentali în determinările XPS sunt: tipul sursei, tensiunea și intensitatea curentului pe filament, presiunea din camera de analiză, unghiul de analiză (unghiul dintre direcția analizorului semisferic și suprafața epruvetei).

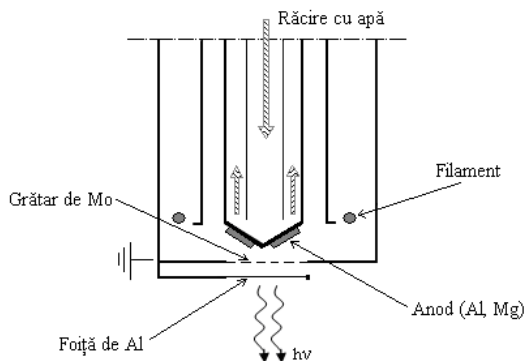


Fig. 3 Reprezentare schematică sursei de raze X

Analizorul semisferic.

Acesta este alcătuit din trei lentile cilindrice ce alcătuiesc optica de intrare a analizorului și două semisfere polarizate diferit (cea exterioară-negativ, iar cea interioară-positiv), figura 4 [1]. Lentila L1 permite focalizarea fasciculului de fotoelectroni proveniți din epruveta analizată spre intrarea în analizor. Lentilele L2 și L3 au rolul de a frâna sau accelera

fotoelectronii detectați până la o energie egală cu energia de trecere (E_p) stabilită între cele două semisfere. Un hublou permite vizualizarea aliniamentului epruvetei cu lentilele analizorului.

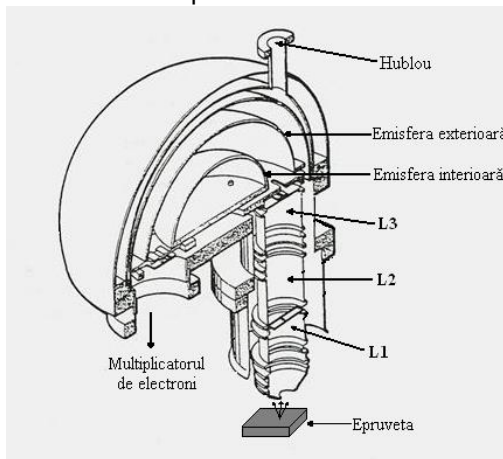


Fig. 4 Reprezentare schematică a analizorului semisferic

La ieșirea din analizor, fotoelectronii trec printr-un detector (multiplicator) de electroni de tip Channeltron (figura 5 [1]). Acesta permite amplificarea energiei electronilor cu un factor 10^8 și este alcătuit dintr-un tub curbat, acoperit în întregime cu sticlă.

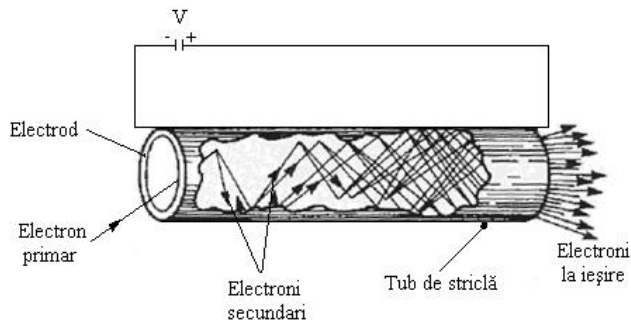


Fig. 5 Secțiune într-un detector (multiplicator) de electroni de tip Channeltron

Sub efectul câmpului electric, un electron incident va fi accelerat și va intra în coliziune cu pereții multiplicatorului. Energia rezultată în această coliziune este egală cu cea a mai multor electroni generați.

3. Principiul XPS și obținerea spectrelor de fotoelectroni

Analiza de suprafață XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) sau ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), constă în iradierea suprafeței epruvetei cu un fascicul de raze X (fotoni),

respectiv detectarea și analiza după energia de legătură a fotoelectronilor emiși [3, 4].

Astfel, fasciculul incident de fotoni cu energia $h\nu=1-2\text{keV}$ penetrează solidul până la o adâncime de 1-10 μm , vezi figura 6.

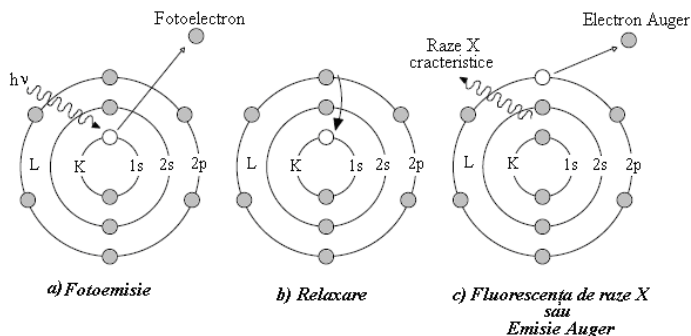


Fig. 6 Principiul procesului de fotoemisie

Într-o primă etapă, fasciculul incident de raze X este absorbit de către atom și un electron este expulzat (numit fotoelectron), rezultând astfel o stare ionizată a atomului (figura 6.a). Relaxarea atomului se poate realiza prin tranziția în vacanța formată a unui electron de pe nivelele energetice superioare (figura 6.b). Această etapă se poate finaliza prin două procese: fluorescența de raze X, respectiv deexcitarea prin efect Auger (figura 6.c). Fotoelectronii care părăsesc solidul fără pierderi de energie construiesc peak-urile XPS, în timp ce fotoelectronii care au pierdut din energie prin ciocniri în interiorul solidului contribuie la formarea nivelului de fond al spectrului [4]. Astfel, un spectru general XPS este format dintr-o serie de peak-uri ce reprezintă intensitatea (exprimată în unități arbitrare u.a. sau counts/s), respectiv numărul de fotoelectroni proveniți de pe mai multe nivelele energetice ale atomilor din epruveta analizată, în funcție de energia lor de legătură, în eV (figura 7).

Utilizând aluminiul ca sursă de raze X se observă o deplasare a peak-urilor Auger spre energii de legătură mai mari, comparativ cu situația în care se utilizează o sursă de raze X ale magneziului. Acest fenomen se poate observa în spectrele din figura 7 cu peak-urile Auger ale fierului și oxigenului (Fe_{LMM} și O_{KLL}) [1].

Explicația acestui fapt este că valorarea energiei fasciculului de raze X ale $\text{Al}_{\text{K}\alpha}$ este mai ridicată.

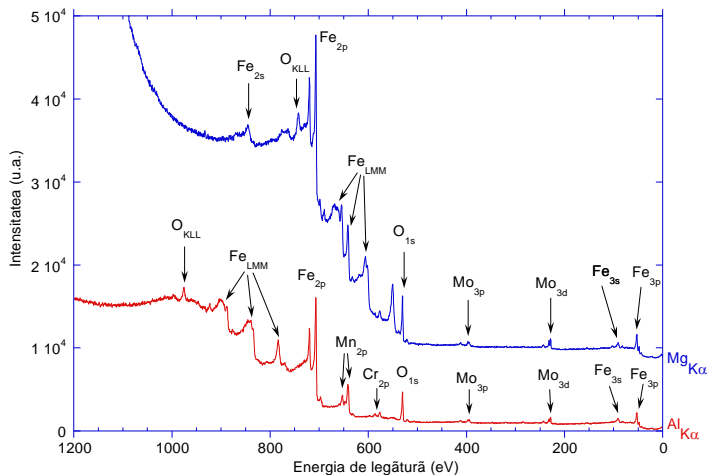


Fig. 7 Spectre generale XPS înregistrate pe suprafața epruvetei din oțel 42CrMo4 (sursă de raze X ale AlK α și MgK α) [1]

De asemenea, în funcție de natura legăturilor chimice formate, comparativ cu elementul pur, nivelele interne ale atomului sunt perturbate, iar peak-urile XPS pot fi deplasate spre energii de legătură mai mari sau mai mici.

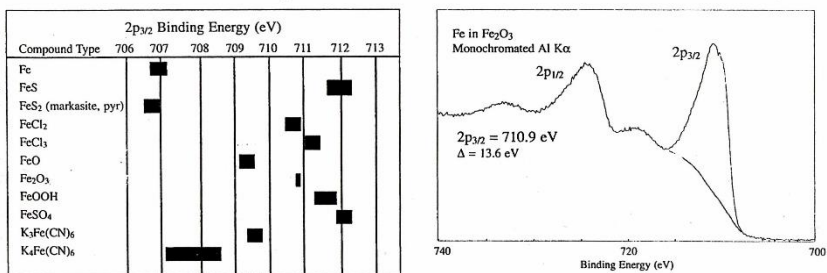


Fig. 8 Valorile deplasării chimice în spectrul XPS al fierului Fe_{2p} [4]

Așadar, poziția unui peak de fotoelectroni depinde de starea chimică în care se găsește atomul. Astfel, raportat la poziția peak-urilor date de elementele pure, măsura deplasării unui peak (numită deplasare chimică), aduce informații asupra împrejurii chimice ale atomilor din epruvetă, ca de exemplu starea de oxidare (vezi cazul peak-ului fierului Fe_{2p3/2}, figura 8 [4]).

În analiza XPS notarea nivelelor energetice ale atomilor, respectiv a spectrelor de fotoelectroni, se face în funcție de cele 4 numere atomice [3]:

- *n*, *număr cuantic principal*, determină numărul de straturi electronice. De la nucleu, straturile electronice succesive sunt notate cu K, L, M, N...pentru valorile respective $n = 1, 2, 3, 4, \dots$;

- *l*, *număr cuantic orbital*, care determină forma orbitalului și este definit de sub-straturile notate s, p, d, f,... pentru valorile respective $l = 0, 1, 2, 3, \dots$, unde $l \leq n-1$;

- *s*, *număr cuantic de spin*, corespunzător momentului unghiular propriu numit și spin, ce poate lua două valori opuse: $s = \pm 1/2$;

- *j*, corespunde *momentului unghiular total al interacțiunii spin-orbită* ($j = l+s$). Această mărime poate lua valorile $j = l \pm 1/2$, fără valoarea $j = -1/2$.

Energia de legătură (E_i) a unui electron este caracterizată de cele trei numere ($n l j$), vezi Tabelul 1 - Numerele atomice și notarea nivelelor energetice în analiza XPS [3, 5] și figura 7.

Tabelul 1

Strat	n	Sub-strat	l	j	Notație XPS
K	1	s	0	1/2	1s
		s	0	1/2	2s
L	2	p	1	1/2	2p _{1/2}
		p	1	3/2	2p _{3/2}
		s	0	1/2	3s
M	3	p	1	1/2	3p _{1/2}
		p	1	3/2	3p _{3/2}
		d	2	3/2	3d _{3/2}
		d	2	5/2	3d _{5/2}
etc.	etc.	etc.	etc.	etc.	etc.

Tabelul 2

Peak	Energia de legătură
Au4f _{7/2}	84,0 eV
C1s _{1/2}	285,0 eV
Ag3d _{5/2}	368,3 eV
Cu2p _{3/2}	932,7 eV

Pentru calibrarea spectrometrului se alege un punct de referință pe axa energiei de legătură dintr-un spectru. În tabelul 2 sunt înscrise pozițiile peak-urilor de fotoelectroni utilizate pentru calibrarea

spectrometrului [3]. Uzual, se utilizează peak-ul carbonului care se găsește ca și contaminant pe suprafața epruvetelor ($E_1 = 285$ eV).

Cu ajutorul analizei XPS se pot detecta toate elementele care se găsesc în proporție de minimum 0,1% atomice în volumul analizat, cu excepția hidrogenului și heliului [3].

4. Concluzii

■ Prin analiza calitativă a spectrelor de fotoelectroni se obțin informații referitoare la: elementele chimice prezente în straturile superficiale, prin identificarea poziției (valoarea energiei de legătură) peak-urilor prezente în spectrul general XPS; natura împrejurimilor chimice ale atomilor prezenți pe suprafața analizată.

■ Analiza cantitativă a rezultatelor obținute cu ajutorul spectroscopiei de fotoelectroni XPS constă în realizarea unor profiluri de concentrație în adâncime pe baza valorilor înălțimii (ariei) peak-urilor determinate experimental.

BIBLIOGRAFIE

- [1] Floarea (căs. Flori), M., *Studii și cercetări privind comportarea oțelurilor de îmbunătățire tratate termochimic prin nitrurare*, Teză de doctorat, Editura Politehnica, Timișoara, ISBN 978-973-625-703-2, 176 pagini, 2008.
- [2] Flori, M., Miloștean, D., Vîlceanu, L., *Curățirea suprafețelor metalice pentru tratamente in-situ*, A XIV-A Conferință Internațională Multidisciplinară, „Profesorul Dorin Pavel – fondatorul hidroenergeticii românești”, Sebeș, România, 6-7 iunie 2014, Știință și Inginerie, Vol. 26, pag. 507-512.
- [3] Mathieu, H.J., Bergmann, E., Gras, R., *Traité des matériaux, Vol. 4: Analyse et technologie des surfaces, couches minces et tribologie*, Editura EPFL, Laussane, ISBN 2-88074-454-7, 2003.
- [4] Mouler, J.F., *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*, Editura Perkin-Elmer, USA, 1992.
- [5] Briggs, D., Seah, M.S., *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Editura John Wiley & Sons, New York, ISBN 0-471-26279-X, 1985.

Asist.Dr.Ing. Mihaela FLORI,
Universitatea „Politehnica” Timișoara, Facultatea de Inginerie Hunedoara
e-mail: mihaela.flori@upt.ro