

Zavisnost XPS spektra polietilena velike gustine od parametara elektronskog topa

DANILO D. KISIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Institut za nuklearne nauke „Vinča“, Beograd

MAJA Č. POPOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Institut za nuklearne nauke „Vinča“, Beograd

ZLATKO LJ. RAKOČEVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Institut za nuklearne nauke „Vinča“, Beograd

Originalni naučni rad

UDC: 543.42

Naelektrisanje uzoraka pod dejstvom fotona velike energije se smatra jednim od najvećih problema pri analizi neprovodnih uzoraka u rendgenskoj fotoelektronskoj spektroskopiji. Za neutralisanje viška naelektrisanja na površini najčešće se primenjuje dodatni elektronski top. U ovom radu je metodom rendgenske fotoelektronske spektroskopije analiziran uzorak polietilena velike gustine. Ispitivan je uticaj parametara elektronskog topa, kao što su emisiona struja i ubrzavajući napon, na izgled spektra polietilena. Za optimizaciju parametara elektronskog topa posmatrani su položaj i širina pika Si2s.

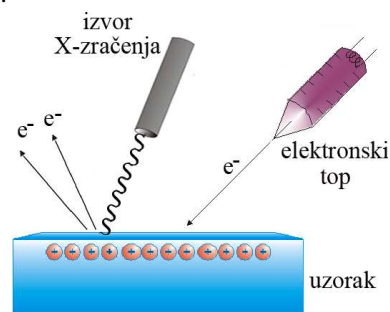
Ključne reči: XPS spektar, naelektrisanje, neutralisanje, elektronski top

1. UVOD

Rendgenska fotoelektronska spektroskopija (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) je jedna od najzastupljenijih tehnika za hemijsku analizu površine materijala. Ova tehnika koristi rendgenske fotone za jonizaciju površinskih atoma, a meri se kinetička energija izbačenih elektrona. Energija izbačenih elektrona je: $E_k = h\nu - E_B - \Phi$, gde je ν frekvencija upadnog fotona, E_B energija veze elektrona i Φ izlazni rad. Mereći energiju izlaznih elektrona i poznavajući upadnu energiju fotona može se odrediti energija veze svakog od emitovanih elektrona. Energije veze elektrona su specifične za atome svakog elementa pa se XPS spektri različitih elemenata razlikuju, što omogućuje identifikaciju elemenata prisutnih u oblasti koja se analizira. Pored identifikacije elemenata ovom metodom se može, iz broja detektovanih elektrona, izračunati i količina elemenata prisutnih u uzorku [1].

Usled izbacivanja elektrona sa površine uzorka, površina je uvek pozitivno naelektrisana što znatno utiče na položaj i oblik pikova u XPS spektru [2, 3]. Kod provodnika se gubitak elektrona nadoknađuje pr-

otokom elektrona sa uzemljenja spektrometra ka površini uzorka. Međutim, kod neprovodnih materijala nije moguće na ovaj način nadoknaditi višak pozitivnog naelektrisanja. Najjednostavniji i najčešće korišćen način za rešavanje ovog problema je upotreba dodatnog elektronskog topa (electron flood gun). Sa zagrejanog filameta (slika 1) se na površinu uzorka emituje snop niskoenergijskih elektrona pri čemu je moguće kontrolisati emisionu struju i energiju emitovanih elektrona [4-7]. Emisiona struja predstavlja fluks emitovanih elektrona, dok se energija elektrona kontroliše podešavanjem ubrzavajućeg napona. Potrebno je podesiti parametre elektronskog topa na takav način da se dodatnim elektronima tačno izbalansira prisutan višak pozitivnog naelektrisanja na površini.



Slika 1 – Šematski prikaz neutralizacije viška naelektrisanja kod neprovodnih uzoraka korišćenjem dodatnog elektronskog topa

Adresa autora: Danilo Kisić, Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke “Vinča”, Vinča, Mike Petrovića Alasa 12-14

Rad primljen: 27.12.2013.

Rad prihvaćen: 09.01.2014.

U ovom rad je metodom rendgenske fotoelektronske spektroskopije analiziran uzorak polietilena velike gustine (high density polyethylene, HDPE). Ispitivan je uticaj parametara elektronskog topa (emisiona struja i ubrzavajući napon) na položaj i širinu Si2s pika u XPS spektru HDPE-a. Kod neprovodnih uzoraka, uticaj viška naelektrisanja se obično koriguje postavljanjem pika C1s na referentnu vrednost energije u XPS spektru [8,9]. Korekcija se vrši na ugljeniku zbog toga što njegov pik nije širok i uvek je adsorbovan iz vazduha na površini uzorka, zbog čega je uvek prisutan u XPS spektru. Kada ugljenik gradi veze u nekom jedinjenju, kao što je to polietilen, menja se i pozicija njegovog C1s pika u odnosu na referentnu, pa podešavanje prema ugljeniku ne bi imalo smisla. Zbog toga je posmatran silicijumov Si2s pik.

2. EKSPERIMENTALNI RAD

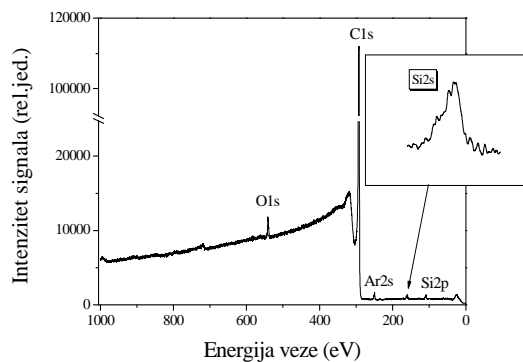
Uzorak polietilena velike gustine komercijalno proizveden, analiziran je korišćenjem rendgenske fotoelektronske spektroskopije. Analiza je izvedena na uređaju SPECS XPS spektrometru, u Laboratoriji za atomsku fiziku, Instituta za nuklearne nauke „Vinča“. Kao izvor rendgenskog zračenja korišćena je AgL α linija (2989,3 eV). Pritisak u komori za analizu je bio $9,32 \times 10^{-9}$ mbar. Pre stavljanja u komoru, uzorak je očišćen u ultrazvučnoj kadi dejonizovanom vodom otpornosti 17,6 M Ω /cm. Kao neutralizator naelektrisanja korišćen je dodatni elektronski top (SPECS FG 15/40) sa promenljivom energijom u opsegu od 0 do 500 eV. Da bi se uklonile površinske nečistoće uzorak je očišćen jonima argona energije 5 keV u trajanju od 10 s.

Prvi XPS spektar polietilena je snimljen u opsegu energija od 0 do 1000 eV. U toku snimanja tog spektra emisiona struja dodatnog elektronskog topa je bila 2 μ A, a ubrzavajući napon 2 V. Zatim je ubrzavajući napon elektronskog topa držan konstantnim na 2 V, a emisiona struja je menjana u opsegu od 2 μ A do 50 μ A. Ovi spektri su snimani u energijskom opsegu koji obuhvata Si2s pik (od 148 eV do 168 eV). U drugoj seriji snimanja XPS spektara, emisiona struja elektronskog topa je držana konstantnom na 2 μ A, dok je ubrzavajući napon menjan u opsegu od 1,5 do 3 V.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

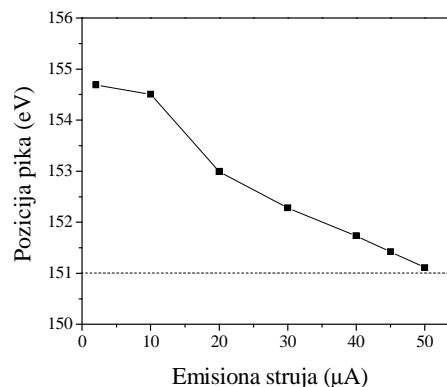
Na slici 2, prikazan je XPS spektar HDPE-a, u oblasti energija od 0 do 1000 eV. Emisiona struja dodatnog elektronskog topa je bila 2 μ A, a ubrzavajući napon 2 V. Kao što se vidi sa XPS spektra, HDPE pokazuje karakteristične pikove na vrednostima energije veze 541,09 eV, 292,39 eV, 250,73 eV, 160,85 eV i 109,61 eV koji odgovaraju O1s, C1s,

Ar2p, Si2s odnosno Si2p. Pikovi Si potiču od SiO $_2$ koji se koristi kao punilac u proizvodnji polietilena da bi poboljšao njegova svojstva, dok se argon pojavljuje usled korišćenja jona Ar za čišćenje površine uzorka. Uočava se da su i pored primene dodatnog elektronskog topa svi prisutni pikovi pomereni u odnosu na referentne vrednosti (O1s (531,00 eV), C1s (284,50 eV), Ar2p (243,00 eV), Si2s (151,00 eV) i Si2p(99,30 eV)). To znači da zadate vrednosti parametara elektronskog topa nisu bile odgovarajuće za neutralizaciju površine i da ih je potrebno dalje podešavati.



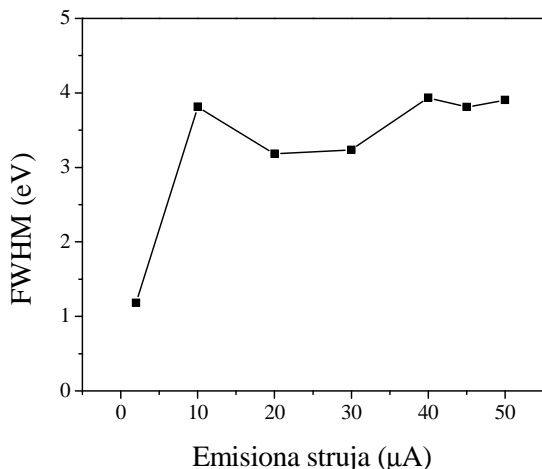
Slika 2 - XPS spektar polietilena velike gustine snimljen uz korišćenje elektronskog topa; emisiona struja elektronskog topa u toku snimanja je bila 2 μ A, a ubrzavajući napon 2 V

Na slici 3, prikazana je zavisnost pozicije Si2s pika od emisione struje pri konstantnom ubrzavajućem naponu od 2 V. Može se uočiti da se sa povećanjem emisione struje pozicija Si2s pika pomera ka nižim energijama, i dostiže najpribližniju vrednost referentnoj za emisionu struju od 50 μ A.



Slika 3 - Zavisnost položaja Si2s pika od emisione struje elektronskog topa

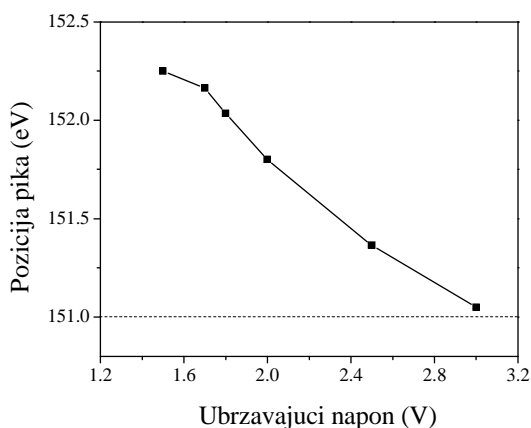
Pod istim uslovima je posmatrano šta se dešava sa širinom pika na poluvisini maksimuma (full width at half maximum, FWHM) u funkciji emisione struje (slika 4). Sa slike se uočava da sa porastom emisione struje širina Si2s pika raste.



Slika 4 - Zavisnost širine na poluvisini Si2s pika od emisione struje elektronskog topa

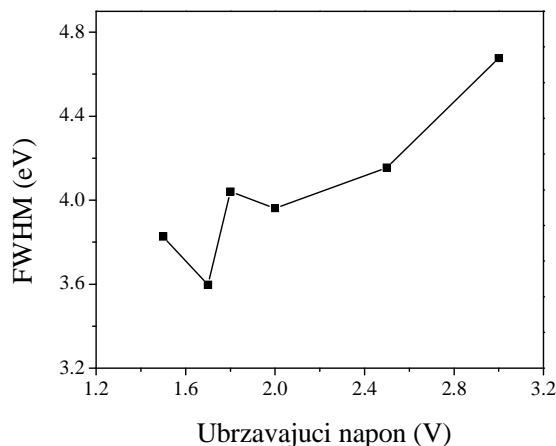
Na slici 5, data je zavisnost položaja Si2s pika od ubrzavajućeg napona elektronskog topa, dok je emisiona struja držana konstantnom na 2 μA . Može se uočiti da sa povećanjem ubrzavajućeg napona od 1,5 V do 3 V dolazi do pomeranja pika ka nižoj energiji.

Pik je zauzimao najpribližniji položaj referentnom za vrednost ubrzavajućeg napona od 3 V. S obzirom da efekat naelektrisanja u XPS analizi podrazumeva pozitivno naelektrisanu površinu, očekivano je da je potrebna veća energija za izbacivanje elektrona iz vezanog stanja, te posledično dolazi i do pomeranja pozicije pika ka većim energijama. Tako je udaljenost pika od referentne pozicije i kvantitativna mera efekta naelektrisanja.



Slika 5 - Zavisnost položaja Si2s pika od ubrzavajućeg napona elektronskog topa

Vrednost širine Si2s pika ima rastući trend sa porastom ubrzavajućeg napona kao i u slučaju zavisnosti širine Si2s pika od emisione struje (slika 6).



Slika 6 - Zavisnost širine na poluvisini Si2s pika od ubrzavajućeg napona elektronskog topa

4. ZAKLJUČAK

U ovom radu je ispitivan uticaj parametara elektronskog topa (emisiona struja i ubrzavajući napon) na XPS spektar polietilena velike gustine. Kao standard za korekciju položaja pikova usled naelektrisanja površine posmatran je Si2s pik. Pokazano je da se promenom emisione struje i ubrzavajućeg napona elektronskog topa može bitno uticati na izgled spektra.

Na osnovu dobijenih rezultata se uočava da se sa povećanjem emisione struje, pri konstantnom ubrzavajućem naponu od 2 V, pozicija Si2s pika pomera ka nižim energijama veze i dostiže najpribližniju vrednost referentnoj za vrednost emisione struje od 50 μA . Na isti način porast ubrzavajućeg napona pri konstantnoj emisionoj struji od 2 μA pomera poziciju Si2s pika ka nižim vrednostima energije veze približavajući se referentnoj vrednosti. Tako je Si2s pik zauzimao položaj najpribližniji referentnoj vrednosti kada je ubrzavajući napon elektronskog topa održavan na 3 V. Širina Si2s pika je imala rastući trend i sa porastom emisione struje i sa porastom ubrzavajućeg napona.

Na osnovu prikazanog može se zaključiti da je korišćenje optimalnih vrednosti za emisionu struju i ubrzavajući napon elektronskog topa vrlo značajno za kontrolu površinskog naelektrisanja koje nastaje kod neprovodnih uzoraka i da bi svaki uzorak trebalo da bude optimizovan zasebno.

ZAHVALNICA

Ovaj rad je finansijski podržan od strane Ministarstva za prosvetu i nauku Republike Srbije, br. projekta: III45005.

LITERATURA

- [1] Vickerman J. C., Gilmore I. S., Surface Analysis – The Principal Techniques, John Wiley and Sons, 2007, ISBN: 978-0-470-01763-0
- [2] Edgell M. J., Paynter R. W., Castle J. E., Surface Interface Anal., 8, p. 113-119, 1986
- [3] Cazaux J., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 113, p. 15-33, 2000
- [4] Huchital D. A., McKeon R. T., Appl. Phys. Lett., 20, p. 158-159, 1972
- [5] Kelly M. A., Tyler C. E., HP Journal, p. 2-14, 1973
- [6] Wagner C. D., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 18 p. 345-349, 1980
- [7] Briggs D., Seah M. P., Practical Surface Analysis, vol.1, 2nd edition, Wiley, Chichester, 1996
- [8] Swift P., Surface Interface Anal., 4, p. 47-51, 1982
- [9] Hunt C. P., Stoddart, C.T.H., Seah M. P., Surface Interface Anal., 3, p. 157-160, 1981

SUMMARY**DEPENDENCE OF HIGH DENSITY POLYETHYLENE XPS SPECTRUM ON ELECTRON FLOOD GUN PARAMETERS**

As specimen charging appears the most significant obstacle in x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis of insulators, the application of low energy flood gun was investigated. Dependence of silicon 2s peak properties (position and full width at half maximum), on electron flood gun parameters (emission current and accelerating voltage), was observed. In the first stage of the experiment, flood gun accelerating voltage was kept constant at 2 V, and emission current varied from 2 μ A to 50 μ A. Peak's position shifted towards lower energy values with increase of emission current, reaching referent value for emission current of 50 μ A. Full width at half maximum (FWHM) of Si2s peak increased with increase of emission current. In the second stage of the experiment, emission current was kept constant at 2 μ A, and accelerating voltage varied from 1.5 V to 3 V. Peak's position shifted towards lower energy values with increase of accelerating voltage, reaching referent value for accelerating voltage of 3 V. FWHM of Si2s peak increased with increase of accelerating voltage. By changing flood gun emission current and accelerating voltage, it is possible to achieve predictable shifts of peaks' positions, and obtain accurate spectrum.

Key words: XPS spectrum, charging, neutralization, electron flood gun, peak's position