

# Analizne metode v karakterizaciji materialov in bioloških sistemov

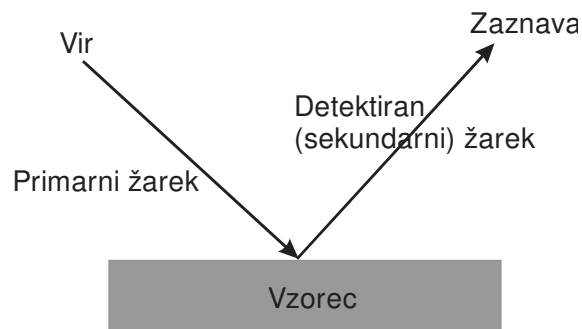
Tehnike analize površin

H. Prosen, FKKT UL

## Analiza površine ali celotnega vzorca?

- površina (trdne) snovi je v kontaktu s tekočo/plinasto fazo in se običajno bistveno razlikuje od glavnine (angl. *bulk*) vzorca
- na rezultat analize celotnega vzorca drugačna sestava površine ne vpliva (zelo majhen delež)
- površina: vrhnja plast atomov/molekul oz. vključena še tranzicijska plast (nekaj deset atomskih plasti)
- kje so površine zlasti zanimive: kataliza, razvoj senzorjev, študij korozije in adhezije, obnašanje in funkcije bioloških membran...

## Splošni princip (večine) tehnik analize površin



Primarni in sekundarni žarek oziroma curek: fotoni, elektroni, ioni, nevtralni delci.

Načini snemanja: določena točka na površini; celotna površina (vrstično ali dvodimenzionalno); globinsko profiliranje.

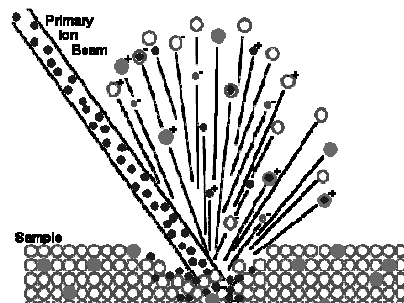
## Tehnike analize površin:

- masno-spektrometrične: SIMS (MS sekundarnih ionov), DESI (desorpcijsko elektrorazprševanje), LA-ICP-MS (laserska ablacija z induktivno sklopljeno plazmo-MS)...
- spektroskopske: XPS (spektroskopija rentgenskih fotoelektronov; tudi ESCA), AES (Spektroskopija Augerjevih elektronov), ISS (spektroskopija sipanih ionov), elipsometrija...
- posebne tehnike mikroskopiranja: SEM (vrstična elektronska mikroskopija), STM (vrstična tunelska mikroskopija), AFM (mikroskopija na atomsko silo)...
- klasične: optična mikroskopija, adsorpcijske izoterme, velikost por, reflektivnost...

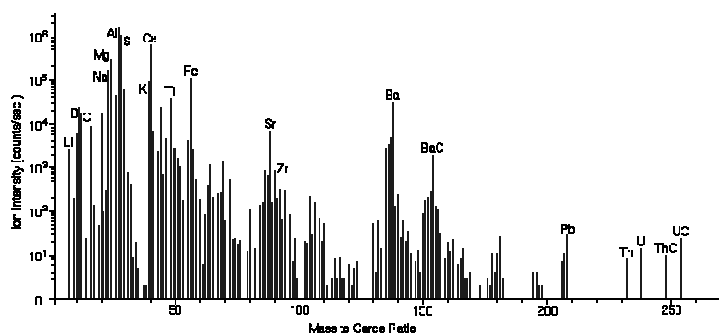
## Masna spektrometrija sekundarnih ionov, SIMS

(angl. *secondary ion mass spectrometry*)

- površino obstreljujemo z ioni ( $\text{Ar}^+$ ,  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{Cs}^+$ , tudi  $\text{Ga}^+$ ...)  
energije 1-30 keV  $\Rightarrow$  pride do odprševanja (angl. *sputtering*)  
nevtralnih delcev, skupkov in ionov; slednje vodimo v MS
- primerno za vse snovi, LOD 1  $\mu\text{g}/\text{kg}$  – 1 mg/kg
- statični SIMS: gostota ionov  $<10^{10}/\text{cm}^2\text{s}$ , zgornji 2 atomski  
plasti, vzdolžna ločljivost 1  $\mu\text{m}$
- dinamični SIMS: gostota ionov do  $10^{16}/\text{cm}^2\text{s}$ , zgornjih 10  
atomskih plasti, vzdolžna ločljivost 20-50  $\mu\text{m}$
- slabosti: ne ionizirajo se vsi elementi enako dobro; izobarne  
interference; nabiranje naboja na površini (neprevodni  
materiali)...

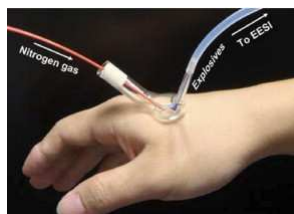
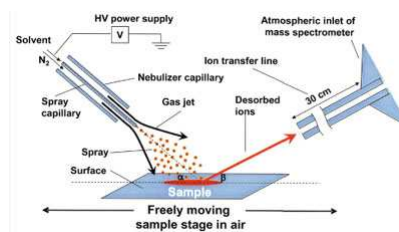


SIMS masni  
spekter  
aerosolskega  
delca  
(premogov  
leteči pepel)



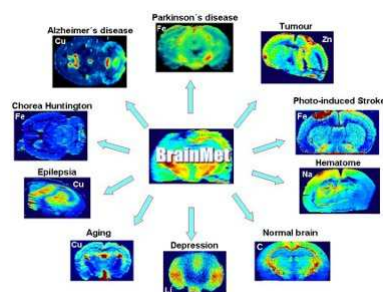
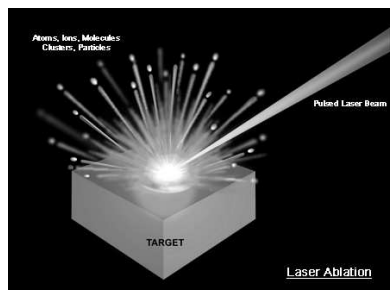
## Desorpcijsko elektrorazprševanje, DESI (angl. *desorption electrospray ionization*)

- z elektrorazpršenim curkom nabitih kapljic obstreljujemo vzorec  $\Rightarrow$  prenos naboja
- ionizirane analite povlečemo v MS
- za nizko- in visokomolekularne analite (do 70000 Da)
- kvalitativna analiza; kvanti slabša ponovljivost (RSD do 20 %)
- matrični efekti
- slaba ionizacija nepolarnih in v kapljicah netopnih analitov



## Laserska ablacija, LA (angl. *laser ablation*)

- način vzorčenja površin v povezavi z ICP-MS (tudi AES)
- s pulzirajočim laserskim žarkom (običajno Nd:YAG laser, 1,064  $\mu\text{m}$ ) odpršimo delce (atome, elektrone, ione; nekaj ng) v plinsko fazo, z inertnim plinom prenesemo v plazmo
- pulz naredi "krater" globine 0,02-5  $\mu\text{m}$ ; nedestruktivna tehnika
- profiliranje po globini



LA-ICP-MS profiliranje kovin v možganih.

## Spektroskopske tehnike

Tehnika	Vzbujanje	Emisija	Štev. atomskih plasti	Vzdolžna ločljivost	Določamo
Spektrosk. rentgenskih fotoelektronov (XPS)	fotoni rentgenskih žarkov	elektroni	3	5 $\mu\text{m}$	kemijska sestava; vsi elem. razen H in He
Spektr. Augerjevih elektr. (AES)	elektroni ali fotoni rentg. žarkov	elektroni	3	5 nm	kemijska sestava; vsi elem. razen H in He
Spektrosk. sipanih ionov (ISS)	ioni	ioni	1	1 mm	kemijska sestava; vsi elem. razen H in He
Elipsometrija	fotoni	fotoni	/	/	debelina tankih filmov

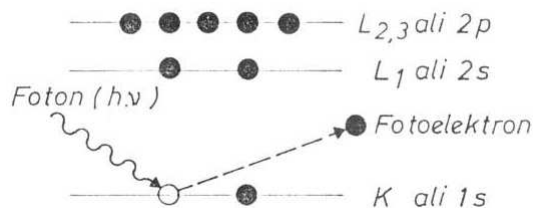
## Spektroskopija rentgenskih fotoelektronov, XPS

(angl. *X-ray photoelectron spectroscopy*; tudi: *electron spectroscopy for chemical analysis*, ESCA)

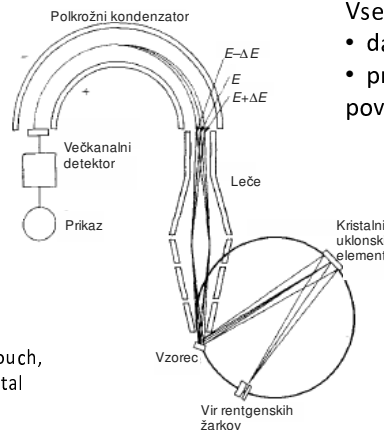
- monokromatski rentgenski žarek znane energije  $h\nu$  (običajno  $K_{\alpha}(\text{Al})$  1486,6 eV ali  $K_{\alpha}(\text{Mg})$  1253,6 eV) izbije  $e^{-}$  z neko  $E_{\text{kin}}$ , ki jo spektrometrično izmerimo
- iz  $E_{\text{kin}}$  izbitega  $e^{-}$  izračunamo njegovo vezavno (ionizacijsko) energijo  $E_b$ :

$$E_b = h \cdot \nu - E_{\text{kin}} - w$$

w... izstopno delo materiala spektrometra



- vir: rentgenska cev z Al ali Mg tarčo; sinhrotron
- monokromator: kristal, širina črte do 0,3 eV
- analizator: zbirne leče, polkrožni kondenzator (ESA)
- detektor: elektronska pomnoževalka, večkanalna fotonska pomnož.



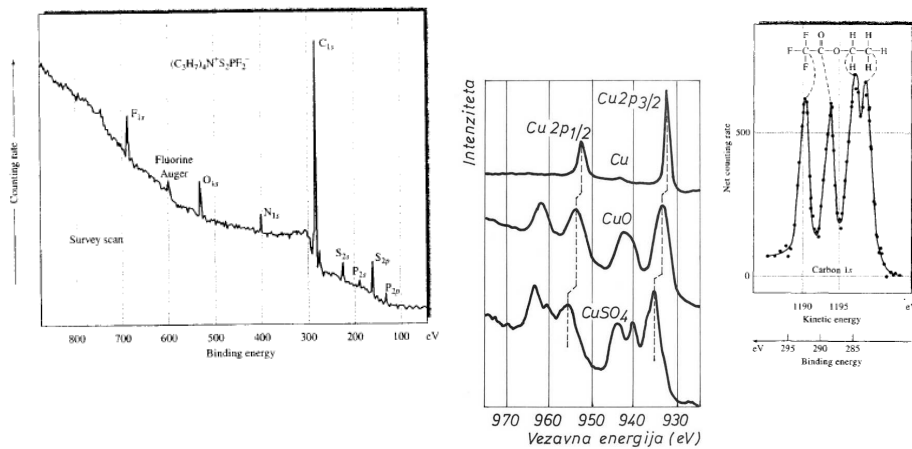
Vse v vakuumu:  $<10^{-6}$  torr

- daljša prosta pot delcev
- preprečimo kontaminacijo površine z  $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$  ...

Slika: Holler, Skoog, Crouch,  
Principles of Instrumental  
Analysis

### Informacije iz XPS spektra:

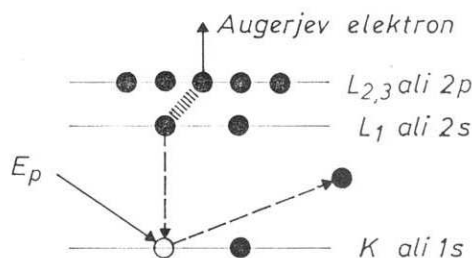
- elementna sestava površine (razen H, He) 1-5 nm v globino
- kemijski premiki in oksidacijsko stanje elementa  $\Rightarrow$  struktura
- možna tudi kvanti analiza za elemente  $>5\%$ ,  $CV \approx 5\%$



## Spektroskopija Augerjevih elektronov, AES

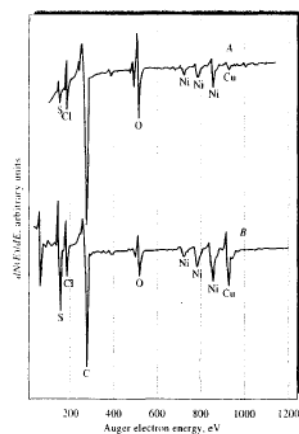
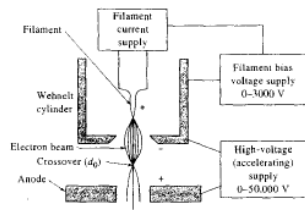
(angl. *Auger electron spectroscopy*)

- energetski žarek  $E_p$  (rentgenski foton ali  $e^-$ ) izbije  $e^-$  z notranje orbitale in povzroči vzburjanje iona analita, ta se relaksira z notranjim prehodom  $e^-$  na nižjo orbitalo in hkratno oddajo fotona (XRF) ali  $e_A^-$  (AES) – kompetitivna procesa
- energija  $e_A^-$  neodvisna od  $E_p$ , zato za vzburjanje ni potreben monokromatski vir



- $E_{kin}(e_A^-)$  je razlika med sproščeno  $E$  pri relaksaciji vzburjenega iona in  $E$ , potrebno za odstranitev  $e_A^-$
- tip emisije opišemo z orbitalami, npr. KLL, LMM, MNN...
- rišemo odvod hitrosti štetja kot fn  $E_{kin}$ :  $dN(E)/dE = fn(E_{kin})$
- podobne informacije kot XPS, a komplementarno; boljša prostorska ločljivost, samo do 0,3-2 nm globine oz. v kombinaciji z odprševanjem ( $Ar^+$  ioni) za globinsko profiliranje

- inštrument: vir  $e^-$  je elektronska puška



## Drugi tipi elektronske spektroskopije:

- ultravijolična elektronska spektroskopija, UPS: podobno kot XPS, le da za izbijanje  $e^-$  analita uporabimo monokromatski UV žarek; nekateri proizvajalci inštrumentov jo nudijo skupaj z XPS in AES (različni dodatki inštrumentu)
- spektroskopija izgube energije elektronov, EELS (angl. *electron energy-loss spectroscopy*): površino obstreljujemo z nizkoenergetskimi  $e^-$  (1-10 eV); merimo  $E$  elektronov po sipanju in kot sipanja, ki so posledica prenosa  $E$  na vibracijska stanja zvrsti na površini

## Spektroskopija sipanih ionov, ISS

(angl. *ion-scattering spectroscopy*)

- površino obstreljujemo s curkom ionov ( $He^+$ ,  $Ne^+$ ,  $Ar^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ) z nizko energijo (0,5-5 keV), pridobljenih v EI ionskem izvoru
- pride do elastičnega sipanja ionov in izgube  $E$ , odvisne od kota sipanja,  $M$  vpadnih ionov in  $M$  zvrsti na površini:

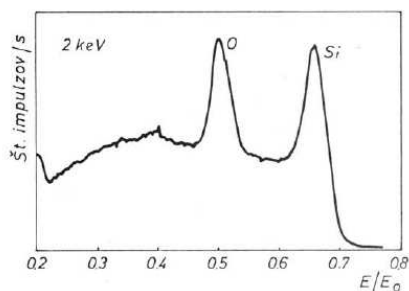
$$E = E_0 \cdot \frac{M_{vz} - M_{pi}}{M_{vz} + M_{pi}}$$

$E$ ... energija sipanih ionov

$E_0$ ... energija primarnih ionov

$M_{vz}$ ... mol. masa zvrsti na površini

$M_{pi}$ ... mol. masa primarnih ionov



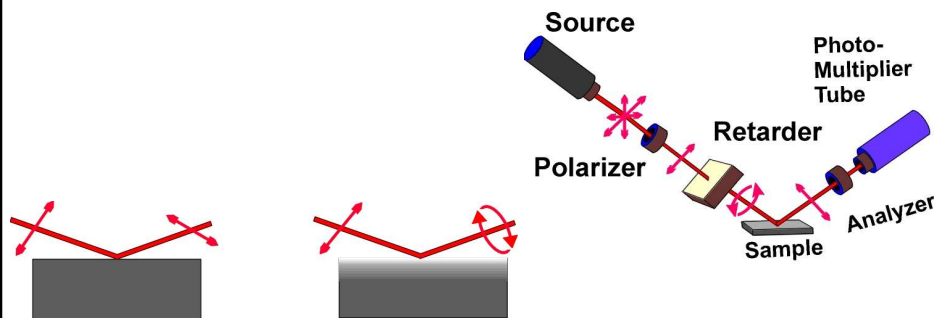


- $E$  sipanih ionov določimo z ESA ali TOF analizatorjem
- informacije o atomski masi zvrsti na površini, njihovi koncentraciji in razporeditvi (geometrijskem položaju)
- analiziramo samo vrhno (enoatomsko) plast površine

Podobna tehnika: Rutherfordova spektroskopija, RBS (angl. *Rutherford backscattering spectroscopy*), vendar večje  $E$  primarnih ionov ( $H^+$  100 keV,  $\alpha$ -delci več MeV) iz Van de Graaffovega generatorja; analiza sipanih delcev z B in ESA analizatorji; dobimo podatke do globine 100 nm.

### Elipsometrija (angl. *ellipsometry*)

- za analizo zelo tankih filmov na površini: debelina filma, optične lastnosti ( $n$ ,  $\varepsilon$ , optična anizotropija...)
- merimo razmerje koeficientov odboja vzporedno in navpično polarizirane svetlobe: spremembo eliptične polarizacije



## Druge spektroskopske in optične tehnike

- površinska plazmonska resonanca, SPR: določitev  $n$  površine (kovinski film)
- SFG (angl. *sum-frequency generation*): študije stika med dvema nemešajočima se tekočinama, plina in tekočine, obnašanja površinsko aktivnih snovi, tudi bioloških surfaktantov
- elektronska mikroproba, EM: na površini s fokusiranim curkom  $e^-$  stimuliramo emisijo rentgenskih žarkov

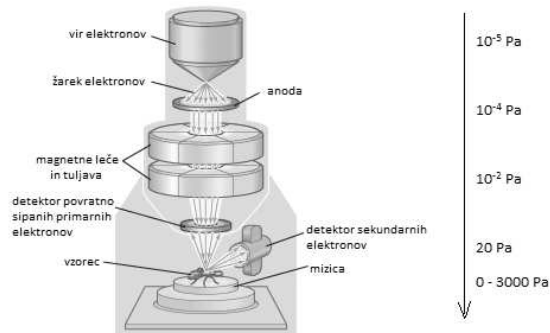
## Vrstična (elektronska) mikroskopija, SEM

(angl. *scanning electron microscopy*)

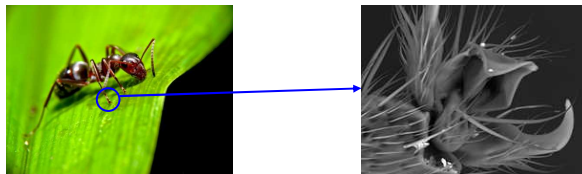
- ozko fokusiran curek  $e^-$  energije nekaj keV usmerimo na površino trdnega vzorca, ga pomikamo po vrsticah, dokler ne pregledamo celotne želeno površine
- detektiramo primarne povratno sipane  $e^-$  (angl. *backscattered*, BSE), ki so se ob interakciji s površino (do globine  $\sim 1,5 \mu\text{m}$ ) elastično in neelastično sipali
- detektiramo tudi sekundarne  $e^-$  (SE), ki so izvrženi iz vzorca zaradi njegove interakcije s primarnim  $e^-$  curkom (največja prostorska ločljivost, zato največ informacij)
- detektiramo še nastale rentgenske fotone (karakteristični črtasti spekter) in/ali Augerjeve  $e^-$

### Sestava aparata:

- vir  $e^-$  je elektronska puška (angl. *electron gun*), kjer  $e^-$  emitira W ali LaB<sub>6</sub> nitka, ali pa deluje na principu emisije v el. polju; po izstopu  $e^-$  pospešimo s sistemom leč do 100 keV ali več
- elektromagnetne leče usmerjajo curek  $e^-$  po površini vzorca – vrstičenje (angl. *scanning*)
- detektor za BSE je polprevodniškega tipa z luknjico za vpadni curek
- za SE (nižja E) uporabljamo Everhart-Thornleyev detektor (scintilator s Faradejevo kletko, ki privlači  $e^-$ )
- za rentgenske žarke uporabljamo analizator na energijsko disperzijo s polprevodniškim detektorjem Si(Li) ali Ge(Li)



- celoten sistem je v vakuumu ( $< 10^{-6}$  torr), da imajo  $e^-$  daljšo prosto pot
- če je vzorec neprevodna snov, se na površini nabira naboj in se segreva – preprečimo z nanosom zelo tankega ( $\sim 10$  nm) kovinskega filma, ki pa ne sme zakriti karakteristik površine
- razvita tudi okoljska SEM (angl. *environmental SEM*, ESEM), kjer je vzorec v posebnem oddelku pri višjem tlaku (1-50 torr); zaradi trkov ne prihaja do nabiranja naboja in lahko analiziramo tudi neprevodne vzorce



Ločljivost: človeško oko: 0,1 mm; sodobni svetlobni mikroskopi: 0,2  $\mu$ m.  
Elektronski mikroskopi ločljivost do 1 nm, omejena z energijo  $e^-$  (100 keV  $\approx$  0,004 nm). Povečava do 10<sup>6</sup> (1000x bolj kot optični).

$$\lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2 \cdot m_e \cdot z_e \cdot V}}$$

$h$ ... Planckova konstanta

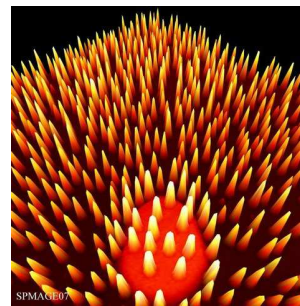
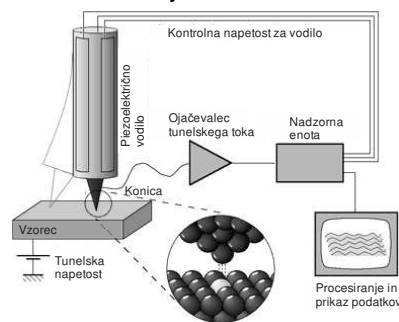
$m_e, z_e$ ... masa in naboj  $e^-$

$V$ ... pospeševalna napetost [V]

## Vrstična tunelska mikroskopija, STM

(angl. *scanning tunneling microscope*)

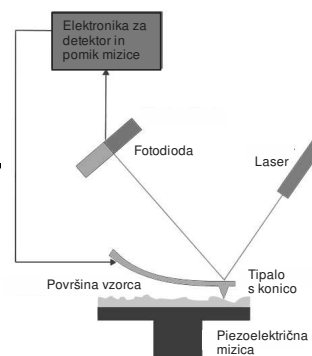
- površino vzorca pregledujemo po vrsticah s pomočjo kovinskega (Pt-Ir, W) tipala z zelo ostro konico (idealno en atom!), ki ga krmilimo s piezoelektričnim vodilom
- med konico in prevodno površino pritisnemo majhno napetost (do 3 V), zaradi česar pride do tunelskega toka, katerega velikost je odvisna od razdalje med konico in površino
- lahko dosežemo ločljivost na ravni atomov



## Mikroskopija na atomsko silo, AFM

(angl. *atomic force microscopy*)

- za razliko od STM lahko z AFM analiziramo tudi neprevodne vzorce; uporabimo upogljivo tipalo (angl. *cantilever*) s konico, med konico in vzorcem deluje atomska sila (privlak med atomi), ki povzroči upogib tipala, kar zaznamo z laserjem
- tipalo je narejeno iz Si, SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>
- vzorec je na piezoelektrični mizici, ki ga pomika pod konico



- delamo pri zračnem tlaku ali v tekočinah; na površino adsorbirane molekule plinov/tekočine lahko potegnejo konico navzdol in popačijo sliko površine; druga težava so elektrostatski naboji, ki preveč približajo konico, pride do njene otopitve ali poškodbe vzorca  $\Rightarrow$  oba tipa težav odstranimo z delom v oscilirajočem (angl. *tapping*) načinu, kjer se konica le za kratek čas približa površini ( $\nu \approx$  nekaj 100 kHz)

