Zastosowanie metod analizy składu powierzchni i warstw powierzchniowych (SIMS, XPS) w badaniach materiałów

Jerzy Jedliński

Andrzej Bernasik Kazimierz Kowalski Marek Nocuń Józef Camra Grzegorz Smoła

PLAN

- 1. Ogólna charakterystyka metod XPS i SIMS;
- 2. Wskazanie możliwości i ograniczeń obu metod;
- 3. Omówienie przykładów wykorzystania metod XPS I SIMS w inżynierii materiałowej (materiały o strukturze warstwowej typu tlenek-metal; materiały amorficzne, materiały ceramiczne, polimery, materiały do specjalnych zastosowań).
- 4. Podsumowanie

Laboratorium Inżynierii i Analiz Powierzchni WIMiC

KRÓTKA HISTORIA:

- 1990-92 ZAKUP APARATURY Z FIRMY VSW Ltd. (ok. 700 tys. USD) ZNACZNE WSPARCIE ZE STRONY IM PAN
- 1993/94 URUCHOMIENIE APARATURY I UTWORZENIE Pracowni Spektroskopii Powierzchni ŚLAFiBS UJ (AGH+UJ)
- 1996 UTWORZENIE Uczelnianej Pracowni Spektroskopii Powierzchni AGH
- 1996-98 ZAKUP WYSOKOROZDZIELCZEGO CIEKŁOMETALICZNEGO GALOWEGO DZIAŁA JONOWEGO DO SIMS I ROZDZIELENIE ELEKTRONIKI KOMÓR SIMS I XPS (granty europejskie: Volkswagen, UE/COPERNICUS + AGH) (ok. 100 tys. USD)
- 2003 LIKWIDACJA Uczelnianej Pracowni Spektroskopii Powierzchni
- 2007 ZMIANA FORMUŁY ŚLAFiBS na UJ-ską
- 2007 UTWORZENIE WYDZIAŁOWEGO LABORATORIUM INŻYNIERII I ANALIZ POWIERZCHNI WIMIC

PRAKTYCZNE ZNACZENIE TECHNOLOGICZNE TZW. WARSTWY WIERZCHNIEJ (ang. SELVEDGE) MATERIAŁÓW

GRUBOŚĆ	PRZYJĘTA NAZWA	PRZYKŁAD WŁASNOŚCI I PROCESÓW NA KTÓRE WPŁYWA
0.1 nm	ZEWNĘTRZNA MONOWARSTWA (ang. OUTER MONOLAYER)	HETEROGENICZNA KATALIZA, KONTROLA NAPIĘCIA POWIERZCHNIOWEGO, SELEKTYWNA ADSORPCJA, SENSORY,
0.1 - 100 nm	CIENKI FILM (ang. THIN FILM)	TRYBOLOGIA, ANTY-ODBICIOWE POWŁOKI, FILTRY INTERFERENCYJNE, EMULSJE
0.1 - 10 μm ,	WARSTWA PRZYPOWIERZCHNIOWA (ang. NEAR-SURFACE LAYER)	URZĄDZENIA PÓŁPRZEWODNIKOWE, UTWARDZANIE POWIERZCHNIOWE, FILMY FOTOGRAFICZNE, OPTYCZNY ZAPIS
> 10 µm	GRUBA WARSTWA (ang. THICK FILM)	POWŁOKI ANTYKOROZYJNE, LUMINOFORY, KLEJE I SPOIWA, ELEKTROLITYCZNE WARSTWY METALI, MAGNETYCZNY ZAPIS, POKRYCIA POWIERZCHNIOWE





wiązka padająca	metoda	wiązka analizowar
promieniowanie X	XPS	fotoelektrony
elektrony	AES	elektrony Augera
jony	SIMS	jony wtórne
jony	SNMS	wtórnie zjonizowan
		cząstki neutralne

iązka analizowana fotoelektrony elektrony Augera jony wtórne tórnie zjonizowane

APARATURA W LABORATORIUM (VSW Ltd. +)



SPEKTROSKOPIA FOTOELEKTRONÓW – XPS

ZASADA FIZYCZNA: EFEKT FOTOELEKTRYCZNY

ZASADA IDENTYFIKACJI

(,,odcisk palca''): POMIAR - ENERGIA KINETYCZNA FOTOELEKTRONU PARAMETR OKREŚLANY – ENERGIA WIĄZANIA ELEKTRONU

PARAMETRY / CECHY:

- 1. Powierzchniowa zdolność rozdzielcza: 3 mm
- 2. Głębokościowa zdolność rozdzielcza: 3-6 warstw atomowych
- **3.** Czułość ok. 1 % at.
- 4. Zaleta : rozróżnia stan chemiczny
- 5. Profile głębokościowe: rozpylanie jonowe





- 1486.6 1739.5

1922.6

2042.4

4510.0

5417.0

8048.0

— Al Kα

Si Ka

YLa

ZrLa

Ti Ka

Cr Ka

Cu Ka

- 0.85

1.0

1.5

1.7

2.0

2.1

2.6

ŹRÓDŁO PROM. X Z PODWÓJNĄ ANODĄ

Parametry linii spektralnej



naturalna szerokość linii spektralnej =
$$\frac{h}{\tau} = \frac{4.1 \cdot 10^{-15}}{\tau}$$

$$\Delta \mathbf{E}_{exp} = \left(\Delta \mathbf{E}_{nat}^2 + \Delta \mathbf{E}_{x-rays}^2 + \Delta \mathbf{E}_{app}^2 \right)^{1/2}$$

Kształt linii spektralnej,

$$f(E) = \frac{H}{\left\{1 + M \left(\frac{(E-E_0)^2}{FWHM^2}\right\} \times \exp\left\{(1-M) \frac{\ln 2(E-E_0)^2}{FWHM^2}\right\}\right\}}$$

H - wysokość piku

Eo - położenie maksimum piku M - parametr mieszania

пріки M = 0 - krzywa Gaussa M = 1 - krzywa Lorentza



OBRÓBKA DANYCH – SPECJALISTYCZNE, SKOMPLIKOWANE OPROGRAMOWANIE (KILKA KONKURENCYJNYCH SCHEMATÓW)



Przesunięcie chemiczne

PROBLEMY:

(1),,ŁADOWANIE SIĘ"
POWIERZCHNI MATERIAŁÓW
NIEPRZEWODZĄCYCH
(2) SŁABA POWIERZCHNIOWA
ZDOLNOŚĆ ROZDZIELCZA





PARAMETRY / CECHY:

1. Powierzchniowa zdolność rozdzielcza: 0.3 µm (b. dobra – efekty lokalne !)

2. Głębokościowa zdolność rozdzielcza: 5-10 warstw atomowych

3. Czułość – ok. 1 ppm at.

4.Profile głębokościowe: naturalne - rozpylanie jonowe

5. Zaleta : rozróżnia izotopy; powstają klastry jonów

6. Wada: metoda nieilościowa





przestrzenny rozkład izotopów



działo jonowe

detektor

Jony

wtome

m/a

spektometr

masowy

SIMS - POWIERZCHNIOWA ZDOLNOŚĆ ROZDZIELCZA



WYSOKO ROZDZIELCZY SIMS (ŹRÓDŁO Ga+) : • POLE ROZPYLANE • ZDOLNOŚĆ ROZDZIELCZA

(MAŁA PLAMKA)

MAŁA ZDOLNOŚĆ ROZDZIELCZA : POLE ROZPYLANE = ZDOLNOŚĆ ROZDZIELCZA



PRZYKŁADY ZASTOSOWANIA METOD XPS i SIMS

Laboratorium Inżynierii i Analiz Powierzchni WIMiC

ZASADA PRACY

- 1. <u>Każdy członek Zespołu ma "swoją" wiodącą tematykę</u> <u>badawczą:</u>
- A. Bernasik polimery + koordynacja badań SIMS + spin-coating
- K. Kowalski materiały ceramiczne + koordynacja badań XPS
- M. Nocuń materiały amorficzne + badania XPS + spin-coating
- J. Camra kataliza + badania XPS + aparatura
- J. Jedliński materiały specjalne + koordynacja współpracy z Centrum Doskonałości IONMED) + koordynacja udziału w CZT AKCENT
- G. Smoła od 2006 roku: badania materiałów specjalnych
- 2. Szeroko rozwinięta współpraca z innymi grupami badawczymi

MATERIAŁY: POWIERZCHNIA I WARSTWY POWIERZCHNIOWE



MATERIAŁY: POWIERZCHNIA I WARSTWY POWIERZCHNIOWE



BADANIA: POWIERZCHNIA I WARSTWY POWIERZCHNIOWE



A. PRZED UTLENIANIEM

UTLENIACZ



B. PO UTLENIANIU



ZGORZELINY OCHRONNE :

CIĄGŁE, ZWARTE, STABILNE, WOLNO ROŚNĄCE WARSTWY TLENKOWE (Al₂O₃, Cr₂O₃, SiO₂) **MATERIAŁY : 'ALUMINA FORMERS': NAJLEPSZE ŻAROODPORNE TWORZY WA METALICZNE**

PROBLEMATYKA:

MECHANIZM NARASTANIA ZGORZELINY MATERIAŁY : WŁASNOŚCI ZAROODPORNE (ODPORNOŚĆ NA DEGRADACJĘ)



Badania mechanizmu utleniania i degradacji materiałów żaroodpornych w wysokich temperaturach oraz procesów cząstkowych

METODYKA SPECJALNA (oprócz standardowej): •ekspozycja w ¹⁸O₂ •analizy SIMS i XPS

PRZYKŁADOWE MATERIAŁY:
stopy FeCrAl
materiały powłokowe: β-NiAl, β-NiAl+Pt, NiCoCrAl

FOLIE NA NOŚNIKI DO KATALIZATORÓW: Fe20Cr5Al

PROBLEM: WALCOWANIE NA GORĄCO (UTLENIANIE ?)



FOLIE NA NOŚNIKI DO KATALIZATORÓW: Fe20Cr5Al

SIMS



FeCrAl-(Y,Hf), (foil, 'as received'), starting material





DWUETAPOWE UTLENIANIE JAKO METODA BADANIA MECHANIZMU NARASTANIA TLENKU (1)

TYPOWE PODEJŚCIE

- Dwuetapowe utlenianie, czyli ekspozycja w atmosferach o różnej zawartości izotopu tlenu ¹⁸O (tzw. trasera) – "in situ"
- Badanie rozkładu izotopów tlenu ¹⁶O oraz ¹⁸O na przekroju zgorzeliny metoda spektrometrii masowej jonów wtórnych (SIMS) lub spektrometrii wtórnie zjonizowanych cząstek neutralnych (SNMS)
- Wnioskowanie na podstawie otrzymanych rozkładów o dominującym rodzaju transportu masy w warstwie tlenkowej :

A – odrdzeniowo metal;

B. dordzeniowo tlen : a. pęknięcia, b. granice ziarn, c. sieć;

C. Metal i tlen równocześnie : a. innymi drogami; b. tymi samymi drogami



FOLIE NA NOŚNIKI DO KATALIZATORÓW: Fe20Cr5Al



WYNIKI : wpływ procedury wprowadzania materiału do strefy reakcyjnej na "chemię powierzchni"

Stopy : Fe20Cr5Al (<5 ppm S)	WYNIKI [% at.] :						
Kanthal APM (Fe20Cr5Al+Zr)	1073 K -	5	min.		6	0 mi	n.
Procedury wprowadzania do pieca próżniowego:	Fe	Cr	Al		Fe	Cr	Al
1 beznośrednia do suchego	Procedura 1						
powietrza w wysokiej	FeCrAl	20	15	18	15	10	25
temperaturze	APM	15	15	20	5	5	30
2. 90 s w p=10 ⁻¹⁰ atm + wprowadzenie goracego	Procedu	ra 2					
powietrza	FeCrAl	0	0	40	0	0	40
Badania składu zgorzeliny : XPS	APM	0	0	40	0	0	40
(ilościowa)	Dopełnie	nie d	o 100	% -	głów	nie T	LEN

WNIOSEK :

Obniżając ciśnienie do bardzo wysokiej próżni można ograniczyć lub wyeliminować tworzenie tlenków żelaza i chromu, przyspieszając powstawanie zgorzeliny zbudowanej z Al_2O_3



POCZĄTKOWE STADIA UTLENIANIA: STOP Fe19Cr5Al+iY



- × -	Al-ox	+	Al-m		Cr-ox	K
	Cr-m	-173	Fe-m		Fe-o>	¢
	A pot Magn 0 15000x s	1et WD Exp E 10.7 2060	PO.IY, 900/2	85°+4115	S	SEM
	B tagia Det to SSC SE S	NO Exp	*19GF5AH-1Y, 11	2.µm 73K / 15 mirt. (

WNIOSKI

- 1. NA POCZĄTKU UTLENIANIA POWSTAJE SEKWENCJA TLENKÓW : ŻELAZA-CHROMU-GLINU STOPNIOWO ZANIKAJĄ TLENKI ŻELAZA I CHROMU – JEST TO SZYBKI PROCES.
- 2. IMPLANTOWANY ITR PRZEDŁUŻA OBECNOŚĆ TLENKÓW ŻELAZA I CHROMU W ZEWNĘTRZNEJ CZĘŚCI ZGORZELINY

EFEKTY LOKALNE: β-NiAl (MATERIAŁ POWŁOKOWY)

SEM

1473 K : 9.5 min $({}^{16}O_2)$ + 16.5 min $({}^{18}O_2)$



EFEKTY LOKALNE: β-NiAl (MATERIAŁ POWŁOKOWY)

SEM

RIDGES

POROSITY

SIMS + TRASER



EFEKTY LOKALNE: β-NiAl (MATERIAŁ POWŁOKOWY)

SIMS + TRASER



ETPU UTLENIANIA ET

ETAPU UTLENIANIA

WNIOSKI

1. MECHANIZM PROCESU NARASTANIA ZGORZELINY JEST ZŁOŻONY, ZMIENNY CZASIE I MA CHARAKTER LOKALNY

2. W EFEKCIE – POWSTAJE ZGORZELINA DWUWARSTWOWA, CHOĆ JEDNOFAZOWA

MECHANIZM ODPRYSKIWANIA ZGORZELINY



KOHEZYJNY

ADHEZYJNY

Odpryskiwanie zgorzeliny

Fe20Cr5Al, 1473 K, 190 h





Dwa obszary : gładki i z ziarnami tlenku

Fe23Cr5Al + 0.2 Zr, 1473 K, 190 h





Pytania : 1) Jak odpryskuje zgorzelina ? 2) Jak powstają ziarna tlenku na powierzchni ?

Badanie mechanizmu odpryskiwanie zgorzeliny (1)

Nowa metoda : utlenianie w powietrzu – chłodzenie w atmosferze bogatej w ${}^{18}O_2$ (lub w odwrotnej kolejności) – analiza SIMS Warunki utleniania : 1473 K, 190 h w ¹⁸O₂ + chłodzenie w powietrzu



Czas rozpylania [liczba cykli]

Odpowiedzi : 1) odpryskiwanie – mechanizm adhezyjny; 2) odpryskiwanie zachodzi w wystarczająco wysokiej temperaturze, by doszło do utlenienia odsłoniętego podłoża – widoczne ziarna są nowym tlenkiem !

Badanie mechanizmu odpryskiwanie zgorzeliny (2)

Fe20Cr5Al, 1473 K, 190 h



Czas rozpylania [liczba cykli]
Mechanizm odpryskiwania zgorzeliny – podsumowanie

- 1. Adhezyjny mechanizm
- 2. Temperatura podczas odpryskiwania w tracie chłodzenia jest wystarczająco wysoka, by odsłonięte podłoże uległo utlenieniu
- 3. Na obszarach gładkich narasta praktycznie tylko tlenek glinu, natomiast w pozostałej części warstwy – także tlenki żelaza i chromu
- 4. Warstwa na stopie Fe23Cr5Al + 0.2 Zr jest bardzo cienka odpryskiwanie następuje dopiero po kilku minutach po ochłodzeniu do temperatury pokojowej
- 5. Powstawanie tlenku podczas chłodzenia zmienia warunki wyjściowe dla kolejnych etapów sekwencji utlenianie – chłodzenie

Projekt TESLA (DESY – Deutsches Elektronen Synchrotron, Hamburg)

(TeV-Energy Superconducting Linear Accelerator) Budowa liniowego zderzacza elektronów o energii TeV o długości 32 km

Nadprzewodząca niobowa wnęka rezonansowa do przyspieszania elektronów polem mikrofalowym powinna umożliwić zastosowanie gradientu przyspieszającego elektrony > 35 MV/m



Maksymalna wartość pola przyspieszającego ograniczona oporem powierzchniowym wywołanym rozpuszczonymi w niobie zanieczyszczeniami: tlenem, azotem i węglem.

Konieczność usunięcia zanieczyszczeń: Pokrycie niobu warstwą Ti (geter), wygrzanie w 1400^oC w próżni, schłodzenie

Usunięcie warstwy tytanu: BCP – Buffered Chemical Polishing EP - Electrochemical Polishing

Współpraca AGH – DESY w ramach projektu TESLA

Umowy DESY – Państwowa Agencja Atomistyki (od 2000 r.): Koordynacja : K. Kowalski, A. Bernasik DESY: W. Singer

1. Dyfuzja w objętości i po granicach ziarn w czystym niobie

- 2. Wpływ wygrzewania w niewysokich temperaturach w próżni na powierzchnię blach niobowych
- 1. Dyfuzja Ti w czystym niobie metoda SIMS:
 - określenie zasięgu penetracji Ti w Nb w procesie oczyszczania
 - wyznaczenie grubości warstwy powierzchniowej koniecznej

do usunięcia tytanu

wyznaczenie wsp. dyfuzji Ti w Nb

-30 -30 -31 -32 -32 -33 -34 - Ti layer - 30 nm o Ti layer - 100 nm o Ti layer - 100 nm -34 - **1**

Mapy rozkładu Ti wokół granic ziarn w Nb



Po wytrawieniu BCP warstwy ok. 100 µm



- 2. Wpływ wygrzewania wnęk rezonansowych w niewysokich temperaturach w próżni na wartość maksymalnego pola przyspieszającego
 - Zakres temperatur
 - 100 120 °C
 - 140 240 °C
 - 260 300 °C

Efekt wygrzewania

znaczne polepszenie

znaczne pogorszenie

znaczne polepszenie



Konieczność zbadania wpływu wygrzewania na stan powierzchni niobu

Analizy powierzchniowe Najlepsza metoda: XPS (Spektroskopia fotoelektronów) Pomiary kątowe i pomiary 'in situ'

Wyniki analiz XPS 'in-situ' – wpływ wygrzewania w próżni na budowę warstwy tlenku





Zestawienie wyników wygrzewania niobu przez 120 godz w 100-180°C



Efekt wygrzewania niobu w 300 °C: Kompletna dysocjacja Nb_2O_5 i NbO_2 w czasie krótszym niż 10 min.

Pojawienie się węglika niobu NbC.

Budowa warstwy powierzchniowej: NbO + NbC – bardzo cienkie i stabilne

Dalsze wielogodzinne wygrzewanie nie zmienia tej struktury ani jej grubości



Wyniki analiz XPS pozwoliły sformułować model tłumaczący wpływ wygrzewania niobowych nadprzewodzących wnęk rezonansowych w niewysokich temperaturach w próżni na wartość maksymalnego pola przyspieszjacego



Problem:

•Transparentne warstwy przewodzące na szkle są szeroko stosowane w aplikacjach elektronicznych i innych jak np. szyby grzewcze.

•Właściwości przewodzące szkła zapewnia cienka warstwa na bazie indu lub SnO₂.

•<u>Niestety sód zawarty w szkle dyfunduje na powierzchnie</u> gdzie reaguje z parą wodną tworząc wodorotlenek sodowy. <u>NaOH "rozpuszcza" SnO₂ co pogarsza właściwości</u> przewodzące warstwy, a nawet może prowadzić do całkowitej degradacji warstwy.

•Stosuje się więc warstwy pośrednie tzw. bariery dyfuzji sodu, których zadaniem jest blokowanie dyfuzji sodu do powierzchni. Jako warstwy barierowe stosuje się warstwy SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ kombinacje i inne tlenki.

Prowadzący: dr hab. M. Nocuń

Cel badań: uzyskanie skutecznych warstw-barier o różnym składzie chemicznym Technika nanoszenia: sol-gel Obróbka dodatkowa (po nałożeniu): wypalanie w temperaturze 500°C przez 15 min.

Weryfikacja: metoda XPS



Warstwa SiO₂-TiO₂ najlepsza, bo: stężenie sodu obniża się z ok. 6% dla szkła czystego do ok. 0.5%.

Dyfuzja kationów w objętości i wzdłuż granic ziarn w tlenku cyrkonu stabilizowanym itrem (YSZ)

 $ZrO_2 - Y_2O_3 8 mol\%$ - zastosowanie - stały elektrolit : • ogniwa paliwowe (SOFC)

- membrany, pompy tlenowe
- czujniki

- materiał żaroodporny: • bariery termiczne (TBC)

ZrO₂ – Y₂O₃ 8mol% - TiO₂ 5 mol% - zastosowanie – materiał na elektrody w SOFC

YSZ jest eksploatowane w wysokich temperaturach dużą rolę odgrywają procesy dyfuzji w podsieci kationowej, które odpowiadają za procesy:

- spiekanie
- pełzanie
- migracja zanieczyszczeń

Trudność: krótkie zasięgi \rightarrow najlepsza technika: SIMS:

- profile dyfuzyjne do kilku µm
- mapy rozkładu dyfundującego pierwastka

Model dyfuzji wzdłuż granic ziarn



Przykładowe wyniki

Profil średniego stężenia trasera w funkcji głębokości



Zestawienie wyników dla dyfuzji: Ti⁴⁺, Ca²⁺, Nb⁵⁺ i Ce⁴⁺ w YSZ i Ti-YSZ



Przykładowe wyniki – potwierdzenie słuszności przyjętych modeli





Krater SIMS i otrzymany profil średniego stężenia trasera w jednym ziarnie

Krater SIMS i otrzymany profil w punkcie "potrójnym": styk 3 granic ziarn



Proces katalizy: badania powierzchni i warstw powierzchniowych

Prowadzący: dr inż. J. Camra

Metoda: XPS

Współpraca z Prof. M. Najbar (Wydział Chemii UJ)

PRZYKŁAD:

badania katalizatorów do redukcji tlenków azotu za pomocą węglowodorów - katalizatorów rodowych na nośniku tlenkowym, cerowo-cyrkonowym : Rh/ZrO₂-CeO₂ Poddano badaniu w XPS katalizator świeży (A) i po pracy (B)

INTERPRETACJA:

aktywnym w tej reakcji jest rod jonowy. Ce⁴⁺ tworzy sieć krystalograficzna w którą wbudowuje się Rh ³⁺ Tworzą się luki anionowe odpowiedzialne za aktywność katalizatora.



Badania mechanizmu separacji faz w cienkich warstwach polimerowych obejmują:

1. kinetykę tworzenia domen fazowych

- zarodkowanie i wzrost,
- spinodalna separacja faz,
- przepływ hydrodynamiczny składników w warstwie
- 2. wpływ powierzchni ograniczających
 - energii powierzchniowej,
 - energii międzyfazowej.

Zastosowanie:

- powłoki np: warstwy antyrefleksyjne
- nanolitografia
- urządzenia optoelektryczne (diody, fotoogniwa)
- czujniki (sensory gazowe, cieczowe, biosensory)

Otrzymywanie i własności cienkich warstw polimerowych Koordynacja: dr A. Bernasik







układ lamelarny

układ kolumnowy

układ wymuszony wzorem podłoża

warstwa samoorganizująca (SAM)



hydrofobowa $HS(CH_2)_{15}CH_3$

hydrofilowa $HS(CH_2)_{15}COOH$ Samoorganizacja względem głębokości mieszaniny polimeru przewodzącego prąd elektryczny (*polianilina protonowana kwasem kamforosulfonowym*) i polimeru konwencjonalnego (*polistyren*)



Lamellar structures formed in spin-cast blends of isolating and conducting polymers A. Bernasik, et alSynthetic Metals 144 (2004) 253-25 Powierzchniowa samoorganizacja wymuszona wzorem podłoża (Au/CH3) mieszaniny polimeru przewodzącego prąd elektryczny (PANI(CSA)) i polimeru konwencjonalnego (polistyren)



Obrazy mikroskopu optycznego

Profile SIMS

Fotoogniwo światło 100 nm szkło ITO metal materiał organiczny

Procesy cząstkowe odpowiedzialne za konwersję energii świetlnej na elektryczną

- absorpcja i formowanie ekscytonu
- dyfuzja ekscytonu
- separacja ładunku
- transport ładunku do elektrod



Tematyka:

- cienkie warstwy: półprzewodniki, sensory, fotokataliza, fotoogniwa
- optyka nieliniowa (nano-cermety)

Współpraca z grupą Prof. M. Radeckiej (WIMiC AGH)

Ze strony Laboratorium: dr K. Kowalski

- Materiały:
 - tlenki metali TiO₂, WO₃, VO₂, SnO₂
 - roztwory stałe TiO₂-SnO₂, TiO₂-VO₂, TiO₂-WO₃ _ nanocermety TiO₂:Au, TiO₂:Ag
- Problem/zagadnienia tlenki metali przejściowych (wiele możliwych połączeń z tlenem)
 - Określenie stopnia utlenianie metalu
 - Określenie odstępstwa od składu stechiometrycznego
 - Określenie składu w przypadku roztworów stałych



od stopnia utleniania zależą własności. Np. +4 – biały (przeźroczysty) +3 – granatowy (absorbuje światło)

Metoda weryfikacji : XPS



Nanocermety TiO₂:Au

Cel procesu otrzymywania: matryca amorficzna + platynowce na "0" stopniu utleniania

Metoda weryfikacji : XPS



Tematyka:

korozja "mokra" i ochrona przed korozją
elektrochemia powierzchni metali - mechanizm anodowego roztwarzania i pasywacji
skład chemiczny i struktura produktów roztwarzania metali w rozposzczalnikach organicznych (nanocząstki metali i tlenków)

Współpraca z grupą Prof. J. Banasia (WOAGH)

Ze strony Laboratorium: dr A. Bernasik, dr K. Kowalski

PASYWNOŚĆ CHROMU W WODACH GEOTERMALNYCH



XPS - profil głębokościowy molowego stosunku w pasywnym filmie (pożądana wartość: 0.5):

X 0²⁻ $\overline{X}_{O^{2^{-}}} + X_{OH^{-}}$

WNIOSEK: DODATKI W WODZIE I TEMPERATURA NIE SPOWODOWAŁY UTRATY OCHRONNYCH WŁASNOŚCI WARSTWY UWODNIONEGO TLENKU CHROMU

Pasywność stali nierdzewnej (Fe-Cr-Ni) w środowisku wód geotermalnych



WNIOSEK: NIKIEL OBECNY W STALI TWORZY NIS, ZMNIEJSZAJĄC ZDOLNOŚĆ MATERIAŁU DO PASYWACJI

WYTWARZENIA NANOCZĄSTEK TLENKÓW MIEDZI METODĄ ELEKTROCHEMICZĄ

MATERIAŁ:

ZAINTERESOWANIE: z uwagi na dużą wartość S / V ZASTOSOWANIE: półprzewodniki wykorzystywane w magnetycznych nośnikach pamięci, konwertorach energii słonecznej, elektronice, katalizie

Metoda weryfikacji obecności tlenków miedzi w warstwach anodowych otrzymywanych w różnych procesach: XPS Przykład: XPS dla elektronu Cu 2p z niebieskiego proszku otrzymanego w 0.1M LiCl- C_2H_5OH (E = 1.0 V, t = 4 h)


Przykład: XPS z niebieskiego proszku otrzymanego w 0.1M LiCl-C₂H₅OH (E = 1.0 V, t = 4 h)

Poziom	E _B / eV wartość eksperymentalna	Atomowy %	Związki
Cu 2p	933,0 (±0.5)	4,0	Cu(II) w tlenku
	934,5 (±0.5)	5,4	Cu(II) w soli
	941,5 (±0.5)		satelita
	944,0 (±0.5)		satelita
O 1s	530,6 (±0.3)	21,4	O w tlenku
	532,3 (±0.3)	30,8	– C=O, O – w oksyanionach
	533,8 (±0.5)	10,5	$-C-O-wC_2H_5OH$
Cl 2p	199,1 (±0.5)	25,2	Cl ⁻ w chlorkach
	200,2 (±0.5)	2,7	ClO _x
WN	200,2 (±0.5) NOSEK: wyprodukow	2,7 vano nanocząstk	ClO _x

Tematyka:

badania reakcji redoksowych w układach: polimery skoniugowane - jony metali przejściowych

Zastosowania katalityczne – platynowce: zredukowane całkowicie i zdyspergowane są bardziej skuteczne jako katalizatory

Współpraca z dr hab. M. Hasik (WIMiC AGH)

Weryfikacja stanu chemicznego: XPS

Ze strony Laboratorium: dr A. Bernasik

Polimery jako reduktory jonów metali

Polianilina i jej pochodne, na przykład poli(ortometoksyanilina) /POMA/, redukują jony Pd²⁺ do Pd⁰ (XRD), ale redukcja nie jest całkowita, tzn. część Pd istnieje w układach w postaci Pd²⁺ (XPS).



Redukcja jonów metali w matrycach polimerowych za pomocą reduktorów zewnętrznych

Polianilina (PANI) ani jej pochodne nie redukują jonów Rh³+ do Rh⁰. Konieczne jest użycie reduktorów zewnętrznych (np. NaBH₄). Redukcja zachodzi całkowicie (XPS), a cząstki metalu w matrycy polimerowej mają wymiary nanometryczne (TEM).

UKŁAD PANI-Rh



TEM, 80% cząstek <10 nm



Współpraca z Wydziałem Paliw i Energii

WPiE: prof. J. F. Janik

Pracownia Spektroskopii: dr K. Kowalski

Tematy: 1. Materiały węglowe modyfikowane krzemem

2. Nanokompozyty GaN / TiN wytworzone metodą anaerobową i aerozolową Metoda: XPS – analizy wiązań chemicznych i określanie stężeń pierwiastków Rezultaty: wyniki stanowiły ważny przyczynek do 2 prac doktorskich

Współpraca z Wydziałem Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej

 6 Program Ramowy – Projekt HydroNanoPol: Advancement in storage capability and hydrogen kinetics of hydride storage alloy through nanocoating with multifunctional hybrid polymer – od 2007 r. Koordynator: dr E. Pytlik – Varta GmbH, AGH: prof. J. Kusiński, Laboratorium: dr K. Kowalski Metoda: XPS I SIMS – analizy składu nanoproszków stopów gromadzących wodór i ich pokryć polisilanowych modyfikowanych

- 2. Układy katalityczne: roztwory Cu, Nd, Ru i Mn w cienkich warstwach CeO₂ WIMiIP, KIPAM: dr A. Kopia Laboratorium : dr K. Kowalski Metoda: XPS i SIMS – analizy wiązań chemicznych i rozkładu domieszek Rezultaty: publikacja, 1 doktorat, 2 prace magisterskie
- 3. Określenie parametrów transportu masy w cienkowarstwowych tlenkowych przewodnikach jonowych YSZ i GDC Grant 3 T08C 001 29 Kierownik: dr K. Kowalski rozpoczety 2006 r. Metoda: SIMS - dyfuzja ¹⁸O, XPS i SIMS – budowa warstw wytworzonych metodą ablacji laserowej

PODSUMOWANIE

- 1. METODY BADANIA POWIERZCHNI ZNAJDUJA ZASTOSOWANIE W BARDZO WIELU OBSZARACH INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ
- 2. XPS POZWALA NA UZYSKANIE INFORMACJI O STANIE CHEMICZNYM ORAZ ILOŚCIOWEJ O SKŁADZIE. WADA – NISKA POWIERZCHNIOWA ZDOLNOŚĆ ROZDZIELCZA
- 3. SIMS NIE DAJE IUNFORMACJI ILOŚCIOWEJ, ALE ROZRÓŻNIA IZOTOPY ORAZ POZWALA WNIOSKOWAĆ NA PODSTAWIE POMIARÓW KLASTRÓW JONÓW. PONADTO – MA DOSKONAŁĄ CZUŁOŚĆ.

PERSPEKTYWY

- 1. ROZWÓJ INŻYNIERII W SKALI NANO I SUBMIKRONOWEJ WYMAGA UNOWOCZEŚNIENIA APARATURY (ZARÓWNO XPS JAK I SIMS)
- 2. CORAZ SZERSZE ZASTOSOWANIE INŻYNIERII POWIERZCHNI JEST KOLEJNYM ARGUMENTEM ZA ROZWOJEM METODYKI BADANIA POWIERZCHNI
- 3. AKTUALNIE PRODUKOWANY JEST tzw. μ-XPS, KTÓRY POZWALA NA ZNACZNA POPRAWĘ POWIERZHCHNIOWEJ ZDOLNOŚCI ROZDZIELCZEJ.

KRATERY SIMS W ZGORZELINACH (1)

















E F B D C



