

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

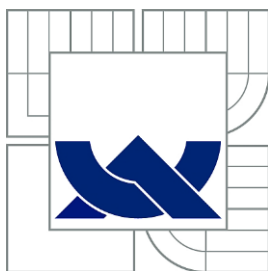
METODIKA STANOVENÍ TLOUŠTKY ODPRÁŠENÝCH VRSTEV PŘI
VYUŽITÍ XPS HLOUBKOVÉHO DESTRUKTIVNÍHO PROFILOVÁNÍ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

MAREK BUŠO

BRNO 2015



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

METODIKA STANOVENÍ TLOUŠŤKY ODPRÁŠENÝCH VRSTEV PŘI VYUŽITÍ XPS HLOUBKOVÉHO DESTRUKTIVNÍHO PROFILOVÁNÍ

THICKNESS DETERMINATION METHODOLOGY OF ETCHED LAYERS USING DESTRUCTIVE
XPS DEPTH PROFILING

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

MAREK BUŠO

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. LUKÁŠ KALINA, Ph.D.

BRNO 2015



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce: **FCH-BAK0835/2014** Akademický rok: **2014/2015**
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student(ka): **Marek Bušo**
Studijní program: Chemie a chemické technologie (B2801)
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)
Vedoucí práce: **Ing. Lukáš Kalina, Ph.D.**
Konzultanti: Ing. Jan Koplík, Ph.D.

Název bakalářské práce:

Metodika stanovení tloušťky odprášených vrstev při využití XPS hloubkového destruktivního profilování

Zadání bakalářské práce:

metodika stanovení tloušťky korozních vrstev na feritické oceli pomocí rentgenovému fotoelektronovému spektrometru (XPS) vybaveného iontovým dělem

Termín odevzdání bakalářské práce: 29.5.2015

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Marek Bušo
Student(ka)

Ing. Lukáš Kalina, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 30.1.2015

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Práce se zabývá problematikou stanovení tloušťky korozních vrstev feritické oceli pomocí rentgenového fotoelektronového spektrometru (XPS) vybaveného iontovým dělem. Výzkum zahrnuje přípravu vzorků oceli v různých korozních prostředích, které jsou pak analyzovány a vyhodnoceny. Dle zjištěných dat je stanovena tloušťka korozních vrstev oceli.

ABSTRACT

Bachelor's thesis deals with the thickness determination of the corrosion layers of ferritic steel by X-ray photoelectron spectroscopy equipped with the ion gun. The research involves the preparation of steel samples in various corrosive environments, which are analysed and evaluated. According to the observed data is determined thickness of the corrosion layers of steel.

KLÍČOVÁ SLOVA

rentgenová fotoelektronová spektroskopie, odprašování iontovým dělem, hloubkové profilování

KEYWORDS

X-ray photoelectron spectroscopy, ion gun etching, depth profiling

BUŠO, M. *Metodika stanovení tloušťky odprášených vrstev při využití XPS hloubkového destruktivního profilování*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2015. 35 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Lukáš Kalina, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ:

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis studenta

Poděkování

Chtěl bych poděkovat svému vedoucímu bakalářské práce panu Ing. Lukáši Kalinovi, Ph.D. za profesionální přístup, ochotu, cenné rady a velkou dávku trpělivosti při tvorbě této bakalářské práce. Také bych chtěl poděkovat svým kolegům Lence Ryšavé a Martinovi Netočnému za jejich věnovaný čas jazykovým a faktografickým korekturám této práce.

OBSAH

1	ÚVOD	6
2	TEORETICKÁ ČÁST	7
2.1	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie	7
2.1.1	Historie	7
2.1.2	Princip	7
2.1.3	Instrumentace	8
2.1.3.1	Zdroj.....	9
2.1.3.2	Monochromátor.....	10
2.1.3.3	Neutralizátor	11
2.1.3.4	Analyzátor.....	13
2.1.3.5	Detektor.....	13
2.2	Iontové odprašování	15
2.2.1	Instrumentace	16
2.2.1.1	Iontové dělo se studenou katodou.....	16
2.2.1.2	Elektronově účinné iontové dělo	16
2.2.1.3	Iontové dělo s duoplasmatronem	17
2.2.1.4	Iontové dělo s tekutým kovem.....	17
2.2.2	Míra a rychlost odprašení.....	18
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	21
3.1	Měření XPS	21
3.2	Odprašování iontovým dělem	21
3.3	Příprava vzorků	21
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	22
4.1	Závislost času odprašení na expoziční době vzorku v korozních prostředích	22
4.2	Hlubkový profil korozních vrstev oceli	23
4.3	XPS analýza korozních vrstev.....	24
4.4	Výpočet tloušťky korozní vrstvy dle složení	28
5	ZÁVĚR	32
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	33
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	35

1 ÚVOD

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), velmi často označována jako elektronová spektroskopie pro chemické analýzy ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis) je povrchová analytická metoda, využívána pro charakterizaci materiálů. Je to kvantitativní metoda, pomocí které lze zjistit zastoupení chemických prvků, a také vlastnosti povrchu daného materiálu [1].

Povrchy mají nesmírně důležitý vliv na vlastnosti materiálů, a proto je vhodné věnovat se studiu „chemie“ povrchů, pro kterou v současné době nachází významné uplatnění rentgenová fotoelektronová spektroskopie. Jde o relativně novou techniku, protože první komerční spektrometry byly dostupné od 70. let 20. století [2].

Velkým milníkem vědy a techniky na počátku 20. století se stalo vysvětlení fotoelektrického jevu Albertem Einsteinem. Principem elektronové spektroskopie je emise elektronů, které jsou nepružnou srážkou fotonu a elektronu vypuzeny do vakua. Pak jsou v hemisférickém analyzátoru, jakožto jednou z hlavních součástí XPS, separovány dle jejich kinetických energií a četností. Známé hodnoty kinetické energie jsou převedeny na vazebné energie, díky kterým lze zjistit typ vaznosti, oxidační stav a možnost adsorbování [3, 4].

Technika XPS umožňuje sledování chemických prvků s atomovým číslem $Z > 2$, je využívána pro kvalitativní i kvantitativní analýzu. Nedestruktivní cestou je možno analyzovat povrch vzorku do hloubky až 10 nm. Naopak u tenkých pasivovaných vrstev (např. oxidace) je nedestruktivní cesta analýzy nevhodná. Pro tyto případy lze využít kombinace XPS a odprašování iontovým dělem. Jde o destruktivní cestu, kde iontové paprsky dopadají na povrch vzorku a tak odhalí novou vrstvu, kterou lze charakterizovat pomocí XPS. Iontové odprašování neslouží pouze pro čištění vzorku, ale také pro experimenty hloubkového profilování [5, 6].

Při experimentech hloubkového profilování nastává problém, protože není doposud známo, jaká tloušťka vrstvy materiálu bude odprašena iontovým dělem při daném nastavení. Každý materiál je odprašován různou rychlostí, a proto by bylo velmi užitečné zjistit míru odprašení iontovým dělem, vzhledem k nastavenému napětí, proudu, velikosti rastrovací plochy a především ke složení povrchu zkoumaných vzorků [1].

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie je analytická metoda využívána pro charakterizaci materiálů. Jde o kvantitativní metodu, pomocí které lze zjistit zastoupení chemických prvků a jejich chemického stavu na povrchu daného materiálu.

2.1.1 Historie

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie je analytická metoda využívána pro charakterizaci povrchů materiálů, která se stala jedním z důležitých nástrojů pro charakterizaci materiálů v laboratořích od jejího prvního komerčního uvedení v 70. letech 20. století [2].

Jde o kvantitativní metodu, pomocí které lze určit zastoupení jednotlivých prvků v daném materiálu, jejich chemický a elektronový stav. Tato analytická metoda dává možnost detekování prvků s atomovým číslem 3 a výše [5].

Technika funkce XPS je založena na fotoelektrickém efektu, který objevil v roce 1887 německý fyzik Heinrich Hertz. Je to jev, kdy je materiál ozářen fotony a tím dojde k emisi elektronů. Později tento jev jako kvantifikaci fotoelektronového efektu vysvětlil teoretický fyzik Albert Einstein v roce 1905, za kterou mu byla udělena v roce 1921 Nobelova cena. Historii doprovázejí různé testy a měření prostřednictvím rentgenového nebo gamma záření kdy dochází k excitaci fotoelektronů z pevných materiálů. Počáteční experimenty s XPS vykazovaly potenciální využití, jejichž naplnění nenechalo na sebe dlouho čekat. V roce 1954 švédský fyzik Kai Siegbahn (Univerzita Uppsala, Švédsko) jako první pořídil spektrum s vysokým rozlišením vzorku NaCl při použití rentgenového zdroje Cu $K\alpha$. Tímto objevem se podařilo přesně stanovit fotoelektronovou kinetickou energii a zároveň vazebné energie orbitalů. Za svoji průkopnickou práci byla Kai Siegbahnovi v roce 1981 udělena Nobelova cena za fyziku [2-4].

Moderní XPS spektrometry jsou z velké části vybaveny monochromatickou Al $K\alpha$ nebo Mg $K\alpha$ výbojkou jako primárního zdroje excitace fotonů. Fotoelektrony jsou excitovány elektromagnetickou radiací odpovídající vlnové délky z povrchu vzorku (horních 1-10 nm), následně jsou rozříděny na základě kinetické energie, poté detekované fotonásobičem a na závěr jsou zaznamenány v podobě elektronového výnosu v závislosti na energii elektronů [7].

2.1.2 Princip

Všechny pevné materiály interagují se svým okolím prostřednictvím svého povrchu. Fyzikální a chemické složení těchto povrchů určuje povahu interakce. Chemická podstata povrchu má vliv na několik faktorů jako je koroze, katalytická aktivita, adhezivita, smáčivost, kontaktní potenciál a také únava materiálu. Proto mají povrchy nesporně důležitý vliv na vlastnosti pevných látek. Přes nespornou důležitost povrchů je poměr atomů nacházejících se na povrchu pevné látky vztažený na množství atomů tvořící objem materiálu velmi malý. Přesný podíl atomů na povrchu závisí od tvaru, drsnosti a složení materiálu [1].

Proto úspěšná technika pro analýzu musí mít alespoň dvě vlastnosti:

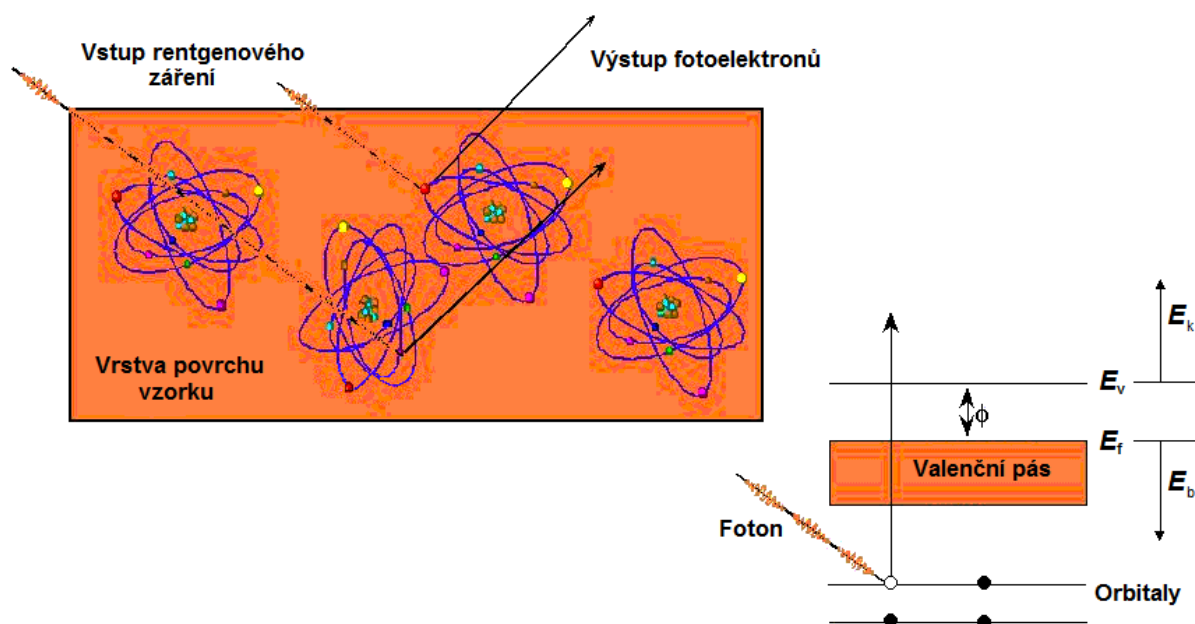
1. Musí být extrémně citlivá.
2. Musí být účinná při odfiltrování nežádoucích signálu většiny atomů přítomných ve vzorku.

Elektronová spektroskopie se zabývá emisí elektronů, které jsou analyzovány na detektoru XPS, kde je jejich kinetická energie zpracována do informace, která udává, jaké prvky jsou obsaženy ve vzorku. Kinetická energie vypuzených elektronů E_k je popsána rovnicí [1]:

$$E_k = h\nu - E_b - \phi, \quad (1)$$

kde E_b je vazebná energie elektronů, $h\nu$ je energie fotonu (h je Plankova konstanta, ν je frekvence fotonu), ϕ je pracovní funkce. Pracovní funkce je minimální množství energie potřebné k tomu, aby se elektron vypudil ze vzorku. Proces fotoemise je zobrazen na obr. č. 1.

Hlavní důvody využití fotoemisní spektroskopie je její chemická citlivost a vhodnost k průzkumu povrchů. Vazebná energie fotoelektronu nese také informace o chemickém složení vzorku. Dále lze podle chemického prostředí, ve kterém jaderné elektrony podléhají primárně fotoemisi, zjistit typ vaznosti, oxidační stav, možnost adsorbování. Jejich výsledkem jsou posléze posuny ve vazebné energii [1, 7].



Obr. č. 1: Proces fotoemise [7].

2.1.3 Instrumentace

Konstrukce přístrojů se výrazně vyvíjela od velmi raných experimentů Siegbahna a dalších. Všechny moderní přístroje XPS jsou založeny na stejných klíčových komponentech - zdroje rentgenového záření, vstupní elektronové optiky, analyzátoru energie elektronů a detektoru. Již zmíněné komponenty jsou umístěny v aparatuře, ve které je ultra vysoké vakuum UHV (ultra high vacuum). Ta je obvykle vyrobena z nerezové oceli s vysokým stupněm elektromagnetického stínění, tzv. mu-metal [1].

2.1.3.1 Zdroj

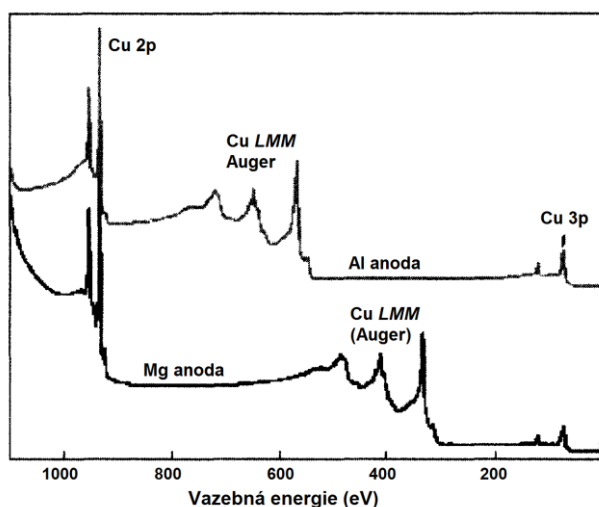
Ke vzniku paprsků rentgenového záření dochází, když vysokoenergetické elektrony, emitované obvykle z tepelného zdroje (elektricky vyhřívané wolframové vlákno), dopadají na materiál anody. Účinnost rentgenového záření je pak určena v závislosti na energii elektronů emitovaných z anody a energii fotonů rentgenového záření [1].

Proto je materiál anody volen tak, aby splňoval několik požadavků. V první řadě, musí poskytovat fotony s dostatečnou energií, díky kterým lze analyzovat všechny prvky periodické tabulky (s výjimkou těch nejllehčích). Dále musí být zdrojem co nejužších paprsků rentgenového záření pro rozlišení jemných posuvů čar ve spektru. Další důležitá je dobrá tepelná vodivost, protože teplo vznikající na anodě je nutno účinně odvádět [1, 7].

Některé prvky mají dostatečně úzkou čáru rentgenového záření. Tyto prvky jsou uvedeny v tab. č. 1. Nejvíce rozšířenými materiály anody jsou hliník a hořčík. Moderní XPS obvykle obsahují obě anody. Hliníková anoda poskytuje fotony s energií 1 486,6 eV a hořčíková anoda s energií 1 253,6 eV. Důvodem použití dvou anod pramení hlavně z existence Augerových čar ve spektru, které mohou kolidovat s charakteristickými čarami, a tak změnou anody dosáhneme posunu energie přibližně o 233 eV, viz obr. č. 2 [1].

Tab. č. 1: Možné materiály anody pro XPS, energie fotonů a pološířka používaných čar rentgenového záření [1].

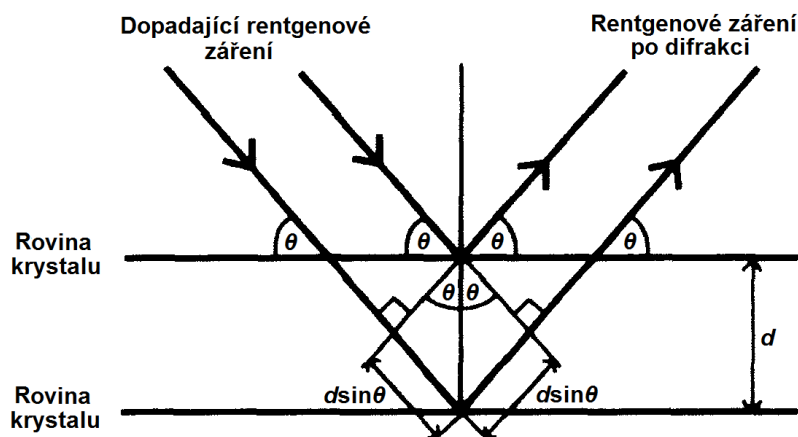
Prvek	Čára	Energie (eV)	Pološířka (eV)
Y	M ζ	123,2	0,47
Zr	M ζ	151,4	0,77
Mg	K α	1 253,6	0,70
Al	K α	1 486,6	0,90
Si	K α	1 739,6	1,00
Zr	L α	2 042,4	1,70
Ag	L α	2 984,4	2,60
Ti	K α	4 510,9	2,00
Cr	K α	5 417,0	2,10



Obr. č. 2: Porovnání XPS spekter mědi - jako zdroj použita Al K α (horní), Mg K α (dolní) [1].

2.1.3.2 Monochromátor

Účelem rentgenového monochromátoru je vytvoření úzké čáry rentgenového paprsku. K úpravě vstupního rentgenového záření dochází pomocí difrakce v krystalové mřížce, viz obr. č. 3 [1].



Obr. č. 3: Difrakce rentgenového záření na křemenném krystalu [1].

Rentgenové záření dopadající pod úhlem θ na paralelní rovinu krystalu je odraženo pod shodným úhlem. Na obr. č. 3 jsou zobrazeny sousední roviny krystalu, na které dopadá rentgenové záření, které je následně odraženo. Proměnná d je mezirovinná vzdálenost v krystalové mřížce, pak rozdíl v délce dráhy, kterou projde svazek vln odražených od vrchní roviny a svazek vln odražených od spodní roviny krystalu je $2d \sin \theta$. Pokud je tedy fázový posun uvažovaných svazků na této dráze roven celočíselnému násobku λ , pak dochází k interferenci rentgenového záření. Tato skutečnost je popsána Braggovou rovnicí:

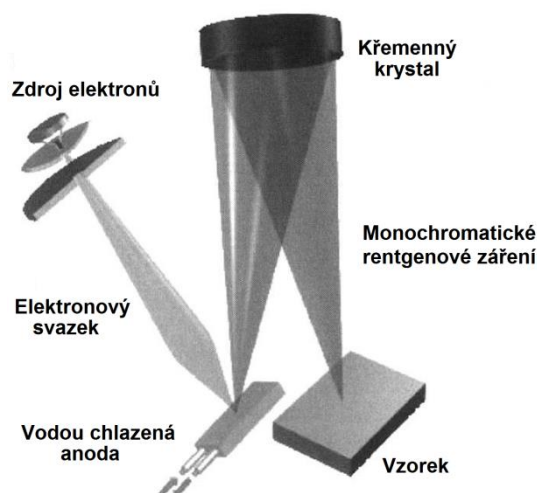
$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (2)$$

kde n je řád difrakčního maxima, λ je vlnová délka rentgenového záření, d je mezirovinná vzdálenost v krystalové mřížce a θ je difrakční úhel [1, 4].

Hlavním účelem použití monochromátoru je tedy zredukování šířky čáry rentgenového záření, např. pro $\text{Al K}\alpha$ z hodnoty 0,90 eV přibližně na 0,25 eV a pro $\text{Al L}\alpha$ z hodnoty 2,60 eV na 1,20 eV. Užší čára rentgenového záření způsobí užší pík ve spektru XPS a ve výsledku je dosaženo lepší informace o chemickém stavu. Mimo jiné jsou odstraněny nechtěné části spektra jako spojité brzdné záření a satelitní čáry [1].

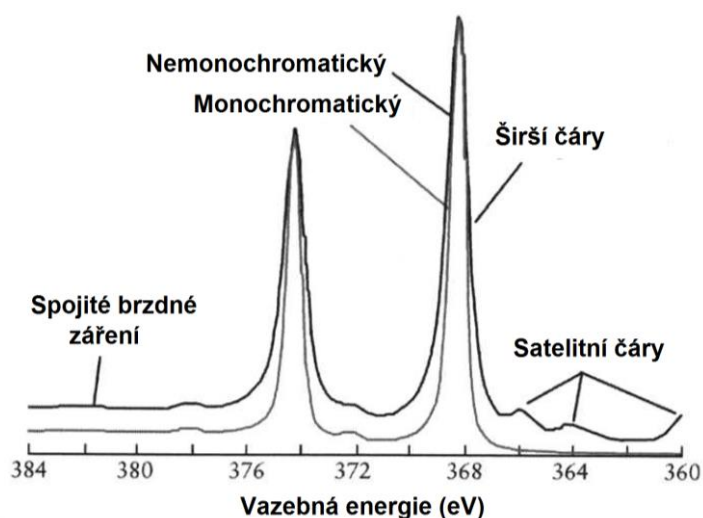
Monochromátorem zaostřené rentgenové paprsky dopadají pouze na analyzovaný vzorek. Pak lze do spektrometru umístit více vzorků, aniž by byly poškozeny rentgenovým zářením. Díky zaostření může být vykonána analýza na různých místech daného vzorku (obr. č. 4) [1].

Vhodným materiálem pro krystal monochromátoru je křemen, protože je relativně inertní, UHV kompatibilní, může být ohnutý nebo opracovaný do potřebného tvaru. Jeho krystalová mřížka je vhodná pro difrakci $\text{Al K}\alpha$ paprsků [7].



Obr. č. 4: Zaostření rentgenových paprsků monochromátorem [1].

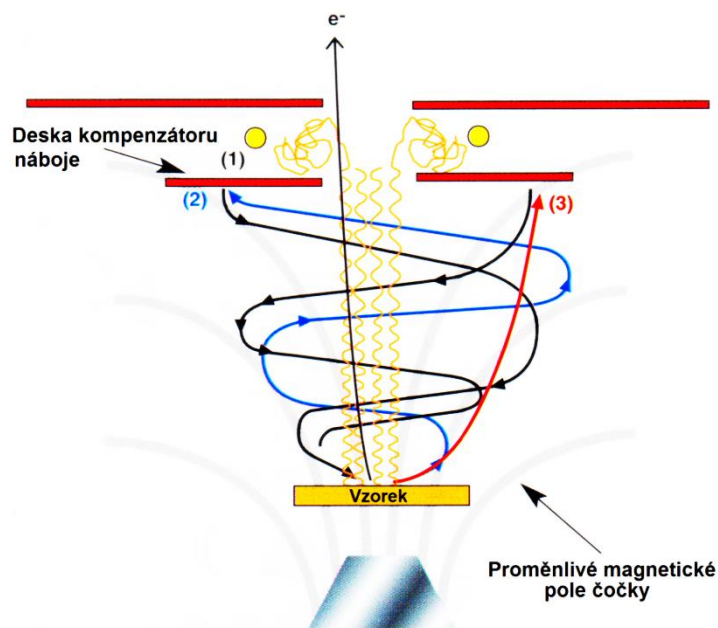
Některé z výhod užití monochromátoru jsou ukázány při měření spektra Ag 3d, viz obr. č. 5. Analyzátor byl nastaven pro obě spektra shodně. Ze spekter je patrné, že bez užití monochromátoru je čára píku širší a že jsou zde přítomny satelitní čáry, na rozdíl od spektra s užitím monochromátoru [1].



Obr. č. 5: Porovnání spekter Ag 3d při užití a neužití monochromátoru [1].

2.1.3.3 Neutralizátor

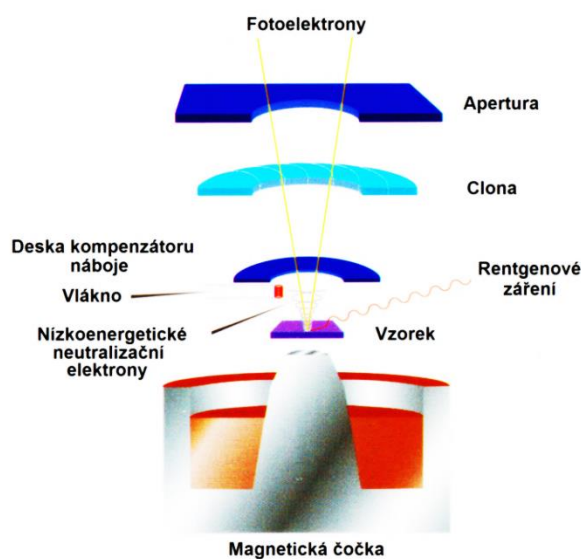
Jak již bylo zmíněno, moderní XPS spektrometry jsou z velké části vybaveny monochromatickou Al $K\alpha$ nebo Mg $K\alpha$ výbojkou jako primárním zdrojem excitace fotonů. Monochromatické záření nabíjí povrch vzorku, který může být elektrickým izolantem, a tak se kladný náboj hromadí na jeho povrchu. Tento náboj může být do jisté míry rozptýlen sekundárními elektrony, které jsou generovány proměnným nemonochromatickým zdrojem (nejčastěji Mg a Al), ale žádný takový mechanismus neprobíhá u monochromatického zdroje záření. Kompenzaci náboje lze dosáhnout pomoci neutralizátoru, schéma viz obr. č. 6 [1, 7].



Obr. č. 6: Princip neutralizátoru - (1) Nízkoenergetické elektrony podléhající termoemisi z vlákna. (2) Nízkoenergetické fotoelektrony jsou zaostřeny a mohou se vracet na povrch vzorku, aby provedly kompenzaci náboje. (3) Vysokoenergetické fotoelektrony jsou zaostřeny. Sekundární elektrony vzniklé srážkou s deskou kompenzátoru náboje se vracejí na povrch vzorku [7].

Systém neutralizátoru se skládá z vlákna v koaxiálním zapojení s elektrostatickou a magnetickou čočkou a desky kompenzátoru náboje, která vyrovnává rozdíl potenciálu mezi neutralizátorem a vzorkem. Deska usměřňuje záření na malou plochu vzorku, čímž je zamezeno osvětlení vzorků uložených v prostoru, které mohou být zářením poškozeny. Koaxiální charakter systému je velice vhodný pro vzorky, které mají různorodou topografii povrchu nebo jsou vzhledem k magnetické čočce nakloněny [7].

Elektronové trajektorie neutralizačního systému včetně popisu jsou znázorněny na obr. č. 7.



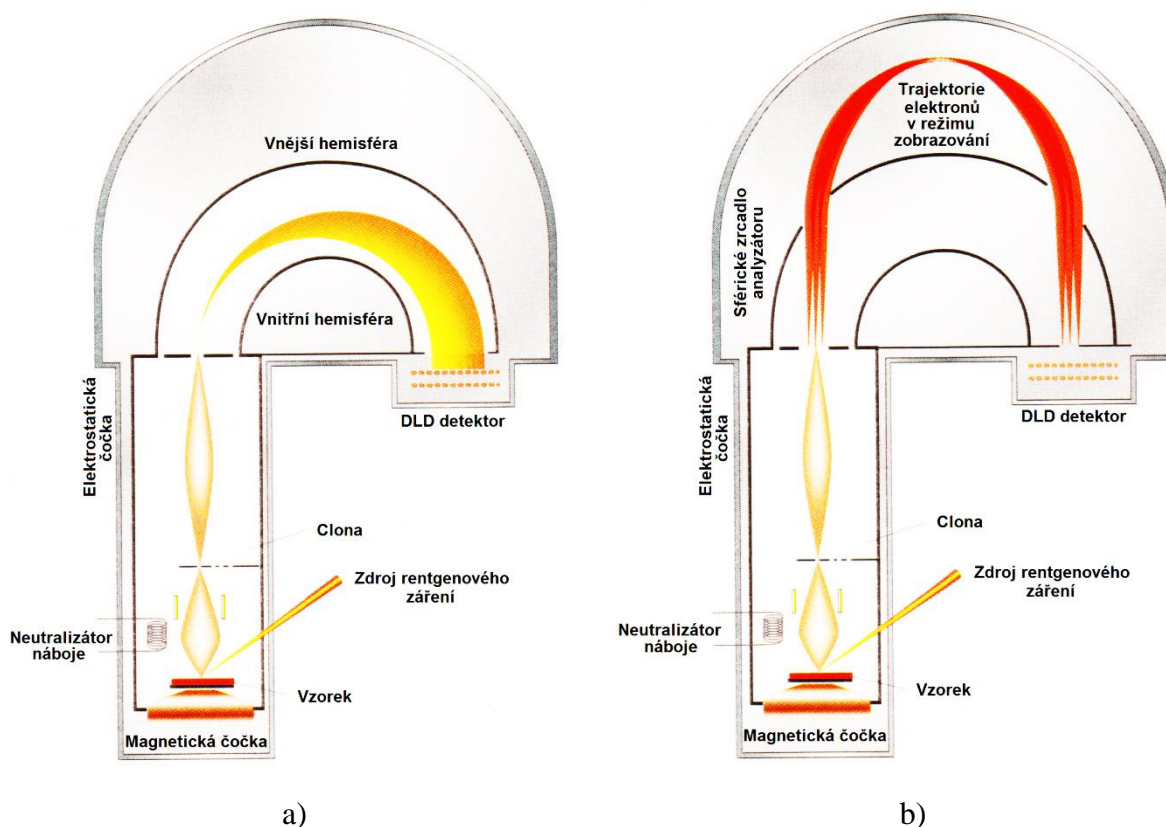
Obr. č. 7: Schéma neutralizátoru [7].

2.1.3.4 Analyzátor

Analyzátor kinetické energie rozděljuje fotoelektrony o určité kinetické energii, čímž vzniká fotoelektronové spektrum. Analyzátozem je pouze vlastní soustava hemisfér sloužící k analýze kinetické energie elektronů. Pojem spektrometr je označován jako systém, který je tvořen elektronovou optikou, analyzátozem, detektorem a datovým systémem [7].

Téměř všechny komerčně dostupné spektrometry používají hemisférický analyzátor (CHA; concentric hemispherical analyser), který je složen ze dvou soustředných polokulovitých elektrod, mezi kterými procházejí elektrony [7].

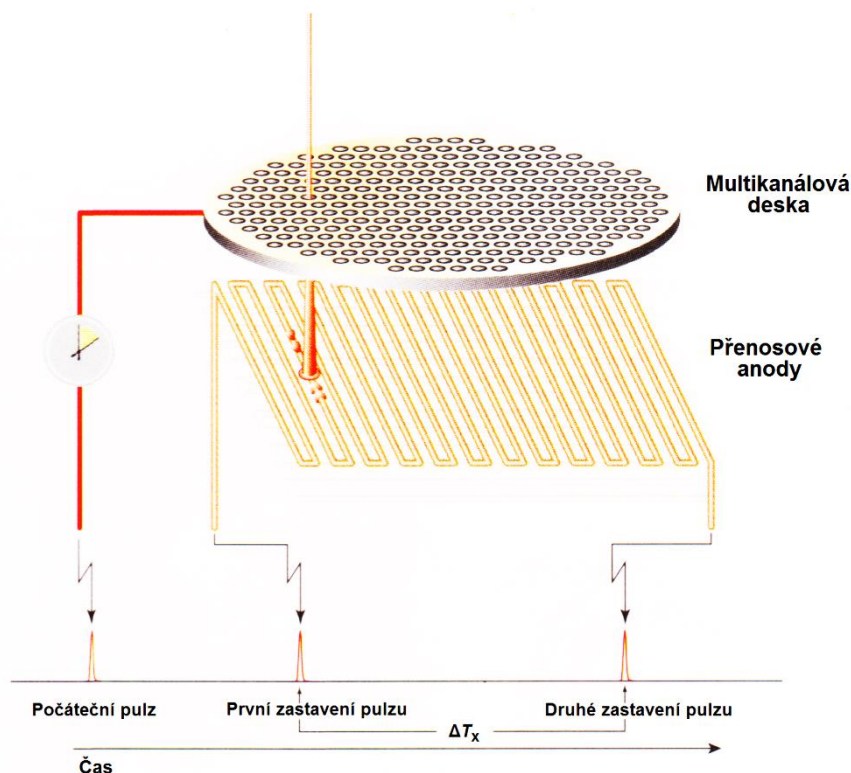
Hemisférický analyzátor poskytuje pro spektroskopii vysoké rozlišení energie a vysokou citlivost. Pro dosažení malých bodových ploch ($< 15 \mu\text{m}$) je použita kombinace vybrané clony, magnetické a elektrostatické čočky, viz obr. č. 8 a). V paralelním režimu zobrazování jsou fotoelektrony převedeny na patentované sférické zrcadlo analyzátozu, tudíž je umožněno sledování chemického stavu v reálném čase s prostorovým rozlišením menším než $3 \mu\text{m}$, viz obr. č. 8 b) [7].



Obr. č. 8: Instrumentace pro spektroskopii a) a paralelní režim zobrazování b) [7].

2.1.3.5 Detektor

Většina moderních spektrometrů obsahuje více nezávislých kanálkových násobičů pro zjištění informace. Novou generaci fotoelektronových detektorů představuje detektor opoždění pulzu DLD (delay-line detector). DLD detektor obsahuje detekční hlavu, ve které jsou tři multikanálové desky. Princip detektoru opoždění pulzu je založený na přesném zjištění místa dopadu fotoelektronu na přenosovou anodu, viz obr. č. 9 [7].



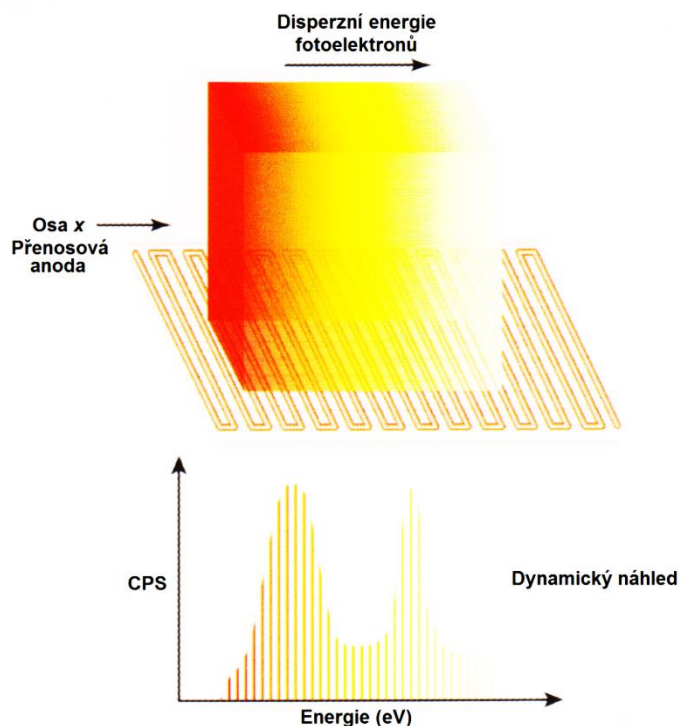
Obr. č. 9: Schéma detektoru opoždění pulzu (DLD) [7].

Počáteční pulz je generován příchodem fotoelektronu na první multikanálovou desku. Vzniklý elektronový oblak z multikanálové desky vytváří impuls na přenosové anodě, který směřuje k oběma koncům vedení rychlosti světla, protože se nachází ve vakuu. Čas příchodu pulzu přenosové anody na obou koncích vedení je přesně změřen pomocí časově-číslivého převodníku (TDC; time-to-digital converter), který poskytuje digitální hodnotu úměrnou času mezi příchodem dvou pulzů [7].

Pro zjištění výsledné hodnoty elektronu je zapotřebí alespoň tři pulzů - jeden počáteční a dva zastavené, které musí přijít do TDC do určitého časového limitu. Výstup z TDC je zpracován až do 128 samostatných detekčních kanálů.

DLD systém má tři provozní režimy:

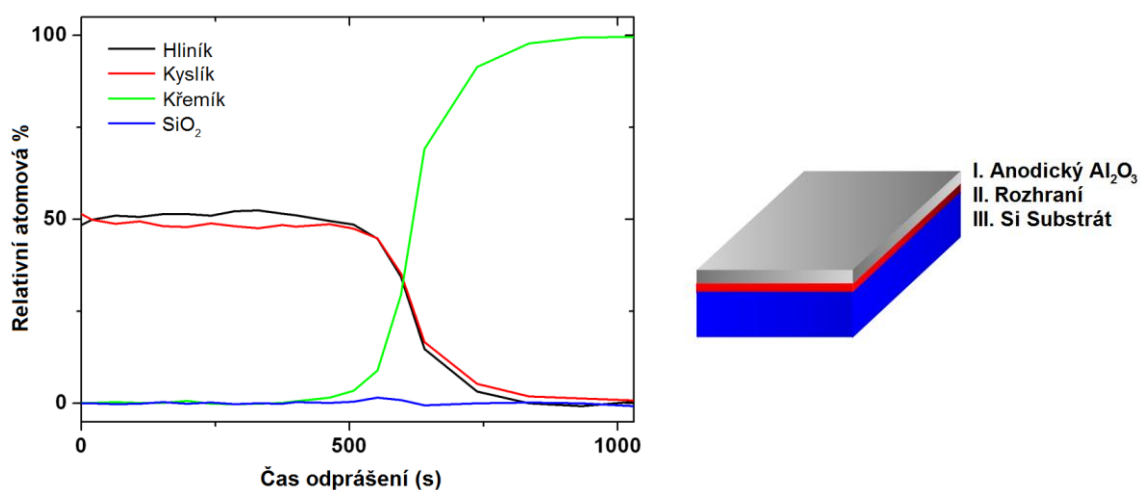
1. Rastrovací spektroskopie s vysokým rozlišením energie.
Pomocí nárazu elektronu na vedení v ose x je definována přesná hodnota dopadajícího fotoelektronu. Spektrum je generováno jako součet signálu z osy x DLD rastrované energie analyzátoru/čoček.
2. Dynamický náhled pro ultra rychlou spektroskopii.
Tento režim funguje bez rastrované energie analyzátoru/čoček, ale pouze s energetickou disperzí přes detektor, viz obr. č. 10. Dynamický náhled poskytuje spektrum získané v průběhu několika vteřin.
3. 2D zobrazovací režim s vysokým prostorovým rozlišením [7].



Obr. č. 10: Osa x DLD užitá pro dynamický náhled [7].

2.2 Iontové odprašování

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie není vždy úspěšná při analýze složení povrchu materiálu. U tenkých, pasivovaných vrstev (např. oxidace), je nezbytné znát chemické složení těchto vrstev a taktéž jejich tloušťku. Pro tyto případy lze využít kombinace XPS a odprašování iontovým dělem. Iontové paprsky jsou získány kolizí plynu a elektronů. Vzniklé ionty jsou urychlovány a dopadají na povrch vzorku. Tento proces odhalí novou vrstvu, kterou lze charakterizovat pomocí XPS. Iontové dělo, které je součástí systému XPS je určeno pro čištění vzorku a také experimenty hloubkového profilování. Konkrétní příklad je na obr. č. 11, kde bylo odprašeno 80 nm hluboké vrstvy anodického oxidu hlinitého za užití iontového děla. Po odprašení vrstvy Al_2O_3 bylo dosaženo křemíkového substrátu [4].



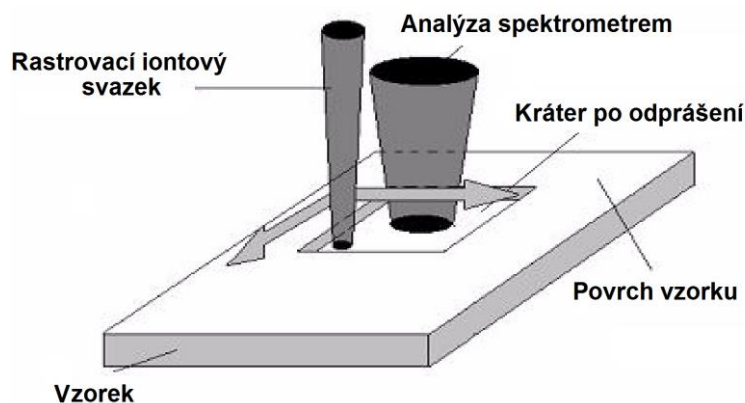
Obr. č. 11: Příklad XPS hloubkového profilování [4].

2.2.1 Instrumentace

Iontové dělo je pod úplnou kontrolou počítače, za pomoci kterého se nastavují všechny nezbytné parametry. Není však známo, jakou tloušťku vrstvy materiálu odpráší iontové dělo při daném nastavení. Každý materiál (chemická sloučenina) je odprašován různou rychlostí. Bylo by velmi užitečné zjistit sílu iontového děla, respektive najít závislost hloubky odprášené vrstvy chemických sloučenin nebo samotných prvků, vzhledem k napětí, proudu a velikosti rastrovací plochy [1, 7].

Podstatné je, že analýza po odprášení vrstvy materiálu probíhá ve středu vzniklé jámy, protože na okraji jámy může docházet k nerovnoměrnému odprášení. Proto je důležité zarovnat rastrovací svazek iontů s analyzátozem, viz obr. č. 12 [1].

Pro analýzu povrchů jsou nejčastěji používané tři typy iontového děla. Dle stoupajícího výkonu a ceny to jsou: statické bodové dělo se studenou katodou, elektronově účinné dělo a iontové dělo s duoplasmatronem [1].



Obr. č. 12: Hloubkové profilování iontovým svazkem [7].

2.2.1.1 Iontové dělo se studenou katodou

Principem vzniku iontů u studené katody je vytvoření výboje v ionizačním místě. Výboj je vytvořen pomocí externího magnetu, kterým protéká variabilní potenciál (1-10 kV), ve styku s průtokem argonu nebo jiného inertního plynu pod tlakem 10^{-6} mbar. Kladně nabitě ionty ve formě extrahovaného paprsku jsou zakřiveny pomocí jednoduché elektrostatické čočky. Rastrovací plocha má pak velikost 5-10 mm v závislosti od potenciálu. Elektrický proud iontového svazku zde činí maximálně 50 μ A [1].

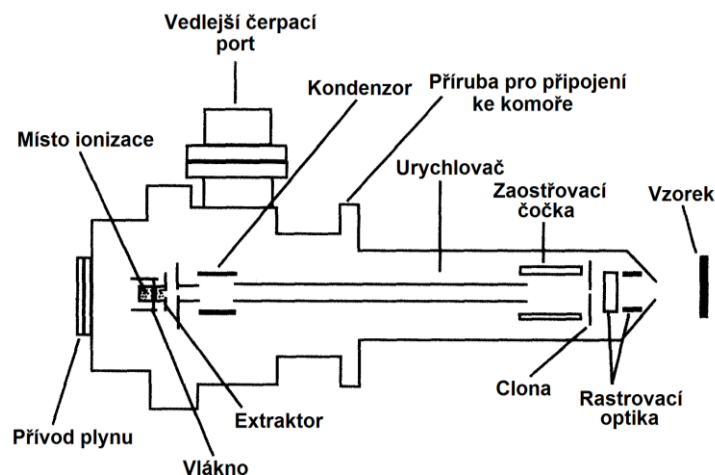
Toto dělo je vhodné především pro čištění vzorků. Po patřičném zaostření iontového svazku je dosaženo velmi přesného odprášení. Jeho nevýhodou je vznik subkráterů tvořících 5-10% plochy hlavního kráteru z důvodu vzniku neutrálních iontů, které nejsou vychýleny pomocí čočky [1].

2.2.1.2 Elektronově účinné iontové dělo

V hloubkovém profilování jsou velmi často využívána elektronově účinná děla, která jsou naproti duoplasmatronu (viz kapitola 2.2.1.3) levnější a kompaktnější. V tomto děle je výstup elektrického proudu iontového svazku akcelerovaného velmi malým potenciálem, větší než u duoplasmatronu, což přináší lepší výsledky při hloubkovém profilování. Vypuzené

elektrony akcelerované na válcové mříži se stýkají s atomy plynu, které vedou ke vzniku iontů, jenž jsou posléze extrahovány z místa ionizace [1].

U komerčně dostupných zdrojů má rastrovací plocha velikost od 2 mm (při 5 μA) do 50 μm (při 500 nA), působení iontového paprsku je přesné a velmi účinné. Schematické znázornění typického iontového děla tohoto typu je na obr. č. 13 [1].



Obr. č. 13: Schéma elektronově účinného iontového děla [1].

2.2.1.3 Iontové dělo s duoplasmatronem

Toto iontové dělo je preferováno pro svoji účinnost rychlého odstranění materiálu a odprášení velkých ploch. Iontový svazek je extrahován z husté plazmy, která vzniká v zúženém magnetickém oblouku. Pak je zaostřen a rastrován pomocí deflektorů na vzorek [1].

Tento intenzivní zdroj iontů s úzkým rozptylem energie je vhodný pro rastrování malých ploch nabízejících vysokou rychlost odprášení. Rozměry odprášených ploch jsou v rozmezí 2 mm až 5 μm [1].

U duoplasmatronu i elektronově účinného iontového děla mohou být „čištěny“ iontové paprsky (od nečistot a ionty s vícenásobným nábojem) pomocí Wienova filtru, jakožto separátoru hmoty magnetického a elektrostatického pole. Pomocí malého vychýlení děla je možná eliminace neutrálních iontů. Pro docílení vysoké čistoty je nezbytností užití plynu vysoké čistoty. Pak jsou vysoce čisté iontové paprsky předpokladem pro kvalitní hloubkové profilování [1].

2.2.1.4 Iontové dělo s tekutým kovem

Tento typ iontového děla je využíván především při SIMS analýze (hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů) nebo při AES profilování (spektroskopie Augerových elektronů) a minimálně nebo vůbec při XPS profilování. Hlavním účelem tohoto děla je mikroobrábění často označované jako FIB (focused ion beam) [1].

Základem iontových svazků malého průměru jsou obvykle ionty Ga^+ , případně ionty jiných kovů. Při energii 25 keV je velikost rastrovací plochy přibližně 50 nm. I když na takto malé ploše je elektrický proud iontového svazku jenom 50 pA, tak je kvůli vysoké proudové hustotě je zaručena vysoká rychlost odprášení. Nespornou výhodou je také nenáročnost děla během užití na vakuový systém [1].

2.2.2 Míra a rychlost odprášení

Míra odprášení určuje kolik materiálu je odstraněno ze vzorku během dopadu energetických iontů, kterou lze definovat jako podíl počtu odstraněných atomů a počtu dopadajících iontů. Tato fyzikální vlastnost má největší vliv na rychlost odprášení. Pro praktické využití musí být hodnota míry odprášení převedena na hodnotu rychlosti odprášení v jednotkách $\text{nm} \cdot \text{s}^{-1}$ [1].

Míra odstraněných atomů z povrchu je dána jako:

$$Y \times \text{míra přicházejících iontů}. \quad (3)$$

Míra přicházejících iontů je dána vztahem:

$$\frac{I}{e}, \quad (4)$$

kde I je elektrický proud iontového svazku v ampérech a e je náboj iontu v coulombech.

Po dosazení do rovnice (3) dostáváme vztah pro míru odstraněných atomů z povrchu:

$$Y \cdot \frac{I}{e}. \quad (5)$$

Pro úpravu do rozměrů hloubky je potřebné znát počet atomů, které jsou rastrovány paprskem na danou plochu. Pak je možné zjistit tloušťku atomové vrstvy pomocí atomové hmotnosti m_A a hustoty vrstvy vzorku ρ_v . Počet atomů je pak v cm^{-3}

$$\frac{\rho_v \cdot N_A}{m_A}, \quad (6)$$

kde N_A je Avogadrova konstanta.

Když budeme předpokládat, že se atomy nacházejí v prostoru krychle, pak počet atomů v 1 cm^2 je

$$\left(\frac{\rho_v \cdot N_A}{m_A} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (7)$$

Pokud je tedy paprsek rastrován na ploše $A \text{ cm}^2$, pak počet atomů na povrchu rastrované plochy je

$$A \cdot \left(\frac{\rho_v \cdot N_A}{m_A} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (8)$$

Podobně to je s tloušťkou vrstvy, tedy

$$\left(\frac{m_A}{\rho_v \cdot N_A} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (9)$$

Po dosazení je pak počet odstraněných atomových vrstev za sekundu rovný podílu počtu atomů odstraněných za sekundu a počtu atomů na ploše rastrované iontovým paprskem:

$$\text{Vrstvy za sekundu} = \frac{Y \cdot \frac{I}{e}}{A \cdot \left(\frac{\rho_v \cdot N_A}{m_A} \right)^{\frac{2}{3}}}. \quad (10)$$

Pro získání vztahu pro výpočet rychlosti odprášení ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$) je potřebné rovnici (10) vynásobit tloušťkou vrstvy - rovnice (9):

$$\text{Rychlost odprášení} = \frac{\left(\frac{m_A}{\rho_v \cdot N_A} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot Y \cdot \frac{I}{e}}{A \cdot \left(\frac{\rho_v \cdot N_A}{m_A} \right)^{\frac{2}{3}}}. \quad (11)$$

Po úpravě ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$):

$$\text{Rychlost odprášení} = \frac{Y \cdot I \cdot m_A}{e \cdot A \cdot \rho_v \cdot N_A}. \quad (12)$$

Pro zjednodušení rovnice (11) a získání rychlosti odprášení v jednotkách $\text{nm} \cdot \text{s}^{-1}$, bude elektrický proud iontového svazku I vyjádřen v μA , plocha A v mm a jako výhodná aproximace bude využit součin $e \cdot N_A$ rovný 10^5 C , pak dostáváme rovnici [1]:

$$\text{Rychlost odprášení} = 10^{-2} \cdot \frac{Y \cdot I \cdot m_A}{A \cdot \rho_v}. \quad (13)$$

Přestože byl odvozen vztah pro rychlost odprášení, tak se dále do tohoto vztahu dosazuje míra odprášení Y , kterou je také potřeba stanovit. Pro jednotlivé prvky lze míru odprášení najít v tabulkách, pro sloučeniny je nutno ji odvodit, a to podle vztahu [13]:

$$Y_{\text{sl}} = Y_{\text{p}} \cdot \frac{\rho_{\text{sl}}}{\rho_{\text{p}}} \cdot \frac{U_{\text{o,p}}}{U_{\text{o,sl}}}, \quad (14)$$

kde Y_p je míra odprášení pro daný prvek v eV/atom, ρ_{sl} je hustotu sloučeniny, ρ_p hustota prvku, $U_{o,p}$ je sublimační energie (entalpie) prvku v eV/atom a $U_{o,sl}$ je sublimační energie (entalpie) sloučeniny v eV/atom. Po dosazení do rovnice (14) dostáváme vztah:

$$\text{Rychlost odprášení} = 10^{-2} \cdot \frac{Y_{sl} \cdot I \cdot M_m}{A \cdot \rho_{sl}}, \quad (15)$$

kde atomová hmotnost m_A je nahrazena molekulovou hmotností M_m a hustota vrstvy vzorku ρ_v hustotou sloučeniny ρ_{sl} [13].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Měření XPS

XPS analýza byla prováděna pomocí spektrometru Kratos Axis Ultra DLD vybaveným monochromatickým Al K α zdrojem (15 mA, 15 kV). Pomocí XPS byla provedena analýza povrchu do hloubky 5-7 nm a byly detekovány všechny prvky kromě vodíku a helia. Detekční limity byly zdánlivě 0,1-0,5 atomových procent v závislosti na prvku. Kalibrace přístroje byla provedena na vazebnou energii 83,96 eV pro Au 4f^{7/2} (metalické zlato) a na vazebnou energii 932,62 eV pro Cu 2p^{3/2} (metalická měď). Měření proběhlo na ploše o velikosti 300 × 700 mikronů, pass energy 160 eV. Analýza s vysokým rozlišením proběhla na ploše o velikosti 300 × 700 mikronů, pass energy 20 eV. Výsledný posun v náboji naměřeného spektra byl kalibrován na vazebnou energii uhlíku C 1s 284,8 eV (adventitious carbon). Spektra byly následně zpracovány v programu CasaXPS (verze 2.3.16) [7].

3.2 Odprašování iontovým dělem

Nastavení iontového děla probíhalo pod úplnou kontrolou počítače. Zdroj vysokého napětí byl nastaven na hodnotu 4 kV, rastrovací plocha *A* na 2 × 2 mm (4 mm²). Dle hodnot napětí a rastrovací plochy byla dána energie iontového svazku 4 keV a proud iontového svazku *I* 2,6 μA [7].

3.3 Příprava vzorků

Materiálem zvoleným pro přípravu vzorků byla modifikovaná feriticko-martenzitická ocel pod obchodním označením P91 (9% Cr - 1% Mo). Jde o ocel typu ULC (ultra low carbon) - s nízkým obsahem uhlíku, který v této oceli činí maximálně 0,08%. Patří mezi představitele moderní žárovečné oceli na bázi 9% Cr a je mikrolegovaná vanadem a niobem [8].

Nařezáním oceli pomocí diamantového kotouče na pile Struers Secoton-50 byly připraveny vzorky o velikosti 10 × 15 × 1 mm. Následně byl povrch vzorků broušen pod vodou na brusce MTH Kompakt 1031 s brusnými kotouči zrnitosti 200, 400, 600, 800 a 1 200 při otáčkách 300 ot/min, opláchnut destilovanou vodou, ethanolem a vysušen.

Referenční vzorek (čas 0 s), byl neprodleně po broušení dopraven pomocí exikátoru do XPS a zanalyzován.

Dále byly připraveny čtyři vzorky v daném korozním prostředí při určité teplotě a s různou délkou expozice. Typem korozního prostředí byla vzduchová sušárna vyhřívaná na určitou teplotu. Pro teplotu 150 °C, 200 °C a 250 °C byla použita vzduchová sušárna Memmert UFE 400 a pro teplotu 600 °C vzduchová sušárna Classic 5014. Délka expozice byla vždy 1, 4, 8 a 24 hodin v daném korozním prostředí.

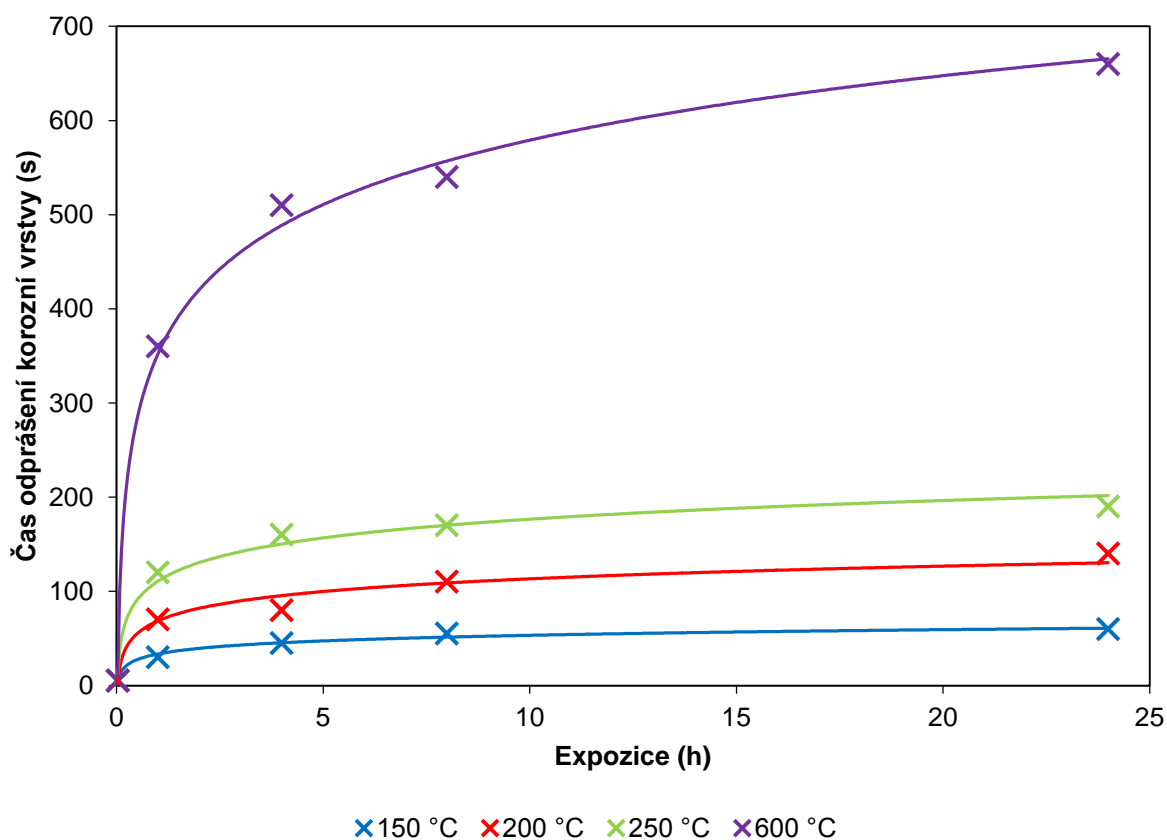
4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Závislost času odprášení na expoziční době vzorku v korozních prostředích

Je obecně známo, že pokud není povrch materiálu ošetřen vhodnou metodou, bude docházet k jeho degradaci. Atmosféra, jako jedno z mnoha korozních prostředí, má nesmírný vliv na všechny objekty, které se v ní nachází. Agresivitu atmosféry pro kovové materiály ovlivňuje hlavně doba, po kterou je relativní vlhkost větší než 70%, koncentrace SO_2 a přítomnost chloridů na povrchu vzorku. Nelze zapomínat na hydroxylovou skupinu ($-\text{OH}$), jakožto součást atmosférického kyslíku, která silně napadá povrchy materiálů [9-11].

Degradace materiálu tak směřuje ke vzniku korozních produktů. Tloušťka korozní vrstvy, jakožto výsledek všech korozních produktů, roste logaritmičticky s časem expozice, rovněž i s teplotou [9].

Rychlost růstu koroze, jako závislost k času odprášení, byla největší během prvních 4 hodin, pak se u vzorků při teplotě 150, 200 a 250 °C nepatrně zvýšila. U vzorků při teplotě 600 °C se zpomalil růst koroze kolem 8 hodin expoziční doby. Při teplotě 150 °C byl celkový čas odprášení korozní vrstvy nejkratší a při teplotě 600 °C nejdelší. U vzorků při teplotě 150 a 200 °C a také 200 a 250 °C je vidno přibližně shodného nárůstu času odprášení, přičemž vzorky při teplotě 600 °C se liší několikanásobně od vzorků při teplotě 250 °C. Průběh růstu koroze u jednotlivých vzorků zobrazuje obr. č. 14.



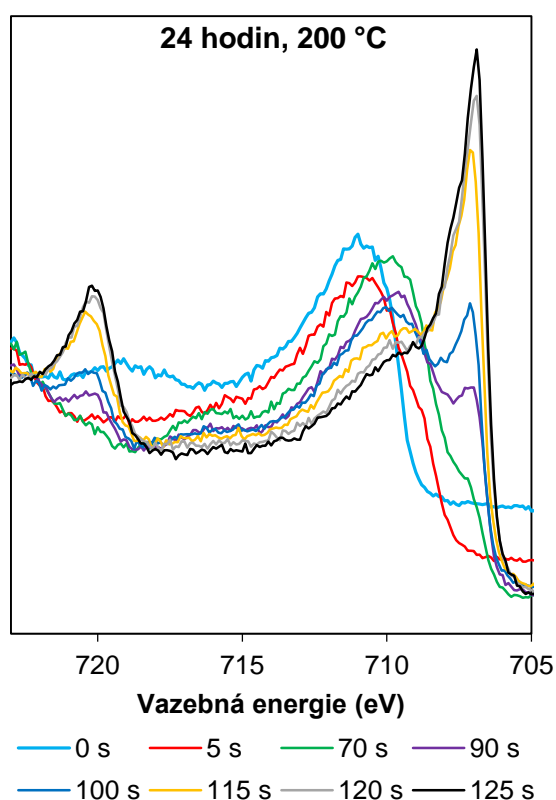
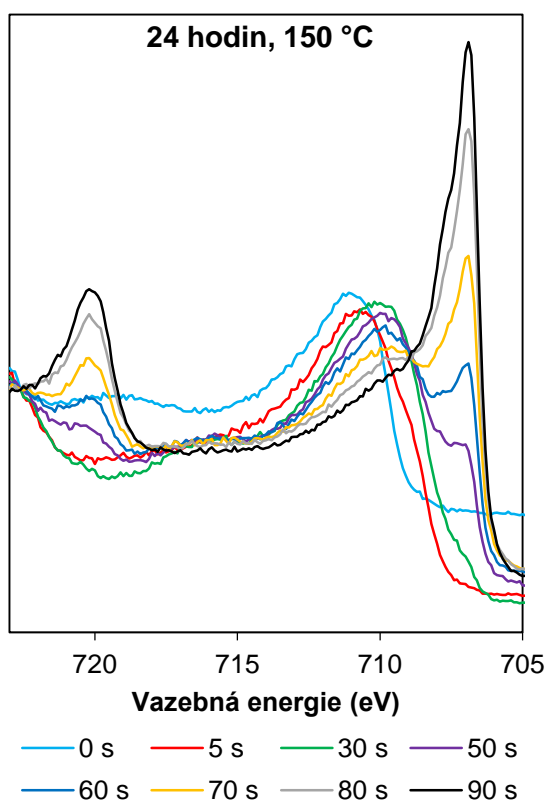
Obr. č. 14: Závislost času odprášení korozní vrstvy na expoziční době v korozních prostředích.

4.2 Hlubkový profil korozních vrstev oceli

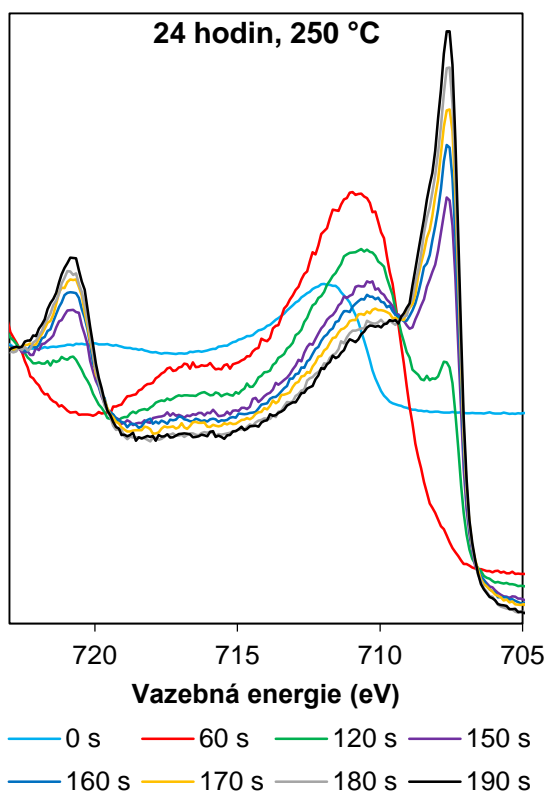
Povrch vzorku se neodmyslitelně dostává do styku s prostředím. Dle typu korozního prostředí, a také jeho vlastností, lze pomocí kombinace XPS a odprašování iontovým dělem určit složení měnící se korozní vrstvy.

Povrch všech vzorků vypadá dle spekter XPS stejně. Čas 0 s značí analýzu horní vrstvy bez odprašení, která obsahuje korozní produkty v nejvyšším oxidačním stavu. V spektru se nachází pík železa v oxidačním stavu (III) v rozmezí 717-721 eV vazebné energie. Po určitém čase odprašení se u vzorků objevuje pík železa v oxidačním stavu (II) v oblasti 709-714 eV vazebné energie a odprašení větší části korozní vrstvy se objevuje pík čistého železa Fe^0 , s vrcholem ve vazebné energii 707 eV.

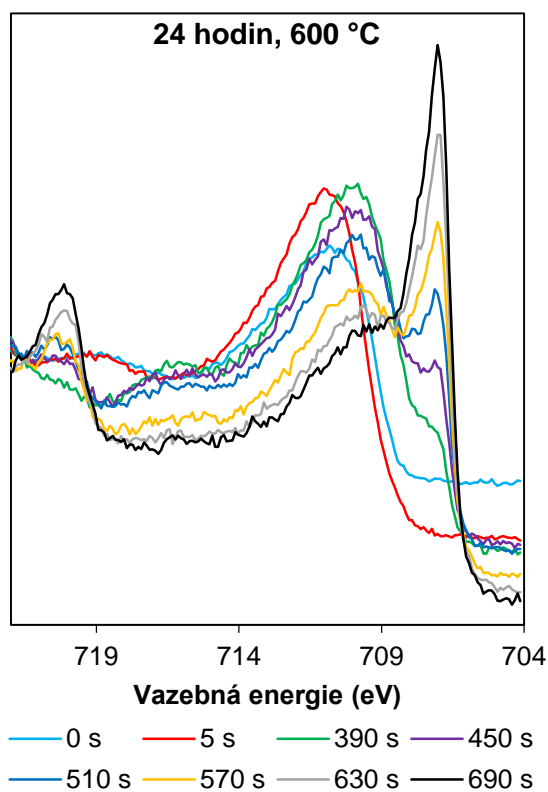
Porovnáním potřebných časů na odprašení korozní vrstvy lze usoudit, že při stejné délce expozice se zvyšující teplotou roste tloušťka korozních produktů. Při teplotě 150 °C se celá korozní vrstva, až na obsah čistého železa Fe^0 , odprašovala 90 s (obr. č. 15), při teplotě 200 °C 125 s (obr. č. 16), při teplotě 250 °C 190 s (obr. č. 17) a při teplotě 600 °C celkově až 690 s (obr. č. 18).



Obr. č. 15: Hlubkový profil korozních vrstev pro vzorek s expozicí 24 hodin při teplotě 150 °C. Obr. č. 16: Hlubkový profil korozních vrstev pro vzorek s expozicí 24 hodin při teplotě 200 °C.



Obr. č. 17: Hlubkový profil korozních vrstev pro vzorek s expozicí 24 hodin při teplotě 250 °C.



Obr. č. 18: Hlubkový profil korozních vrstev pro vzorek s expozicí 24 hodin při teplotě 600 °C.

4.3 XPS analýza korozních vrstev

Při experimentu byla užitá jako korozní prostředí atmosféra za různých teplot. Vzorky byly vloženy do vzduchových sušáren, které byly vyhřáté na požadovanou teplotu. Při teplotě 150, 200 a 250 °C jsme očekávali u všech časů expozice shodné korozní produkty, a to α -FeOOH (goethit), α -Fe₂O₃ (hematit) a Fe₃O₄ (magnetit). Při teplotě 600 °C, mimo již zmíněných fází se může vyskytnout FeO (wustit). Všechny data jsou přehledně shrnuty v tab. č. 2 [12].

Tab. č. 2: Očekávané korozní produkty v daném korozním prostředí [12].

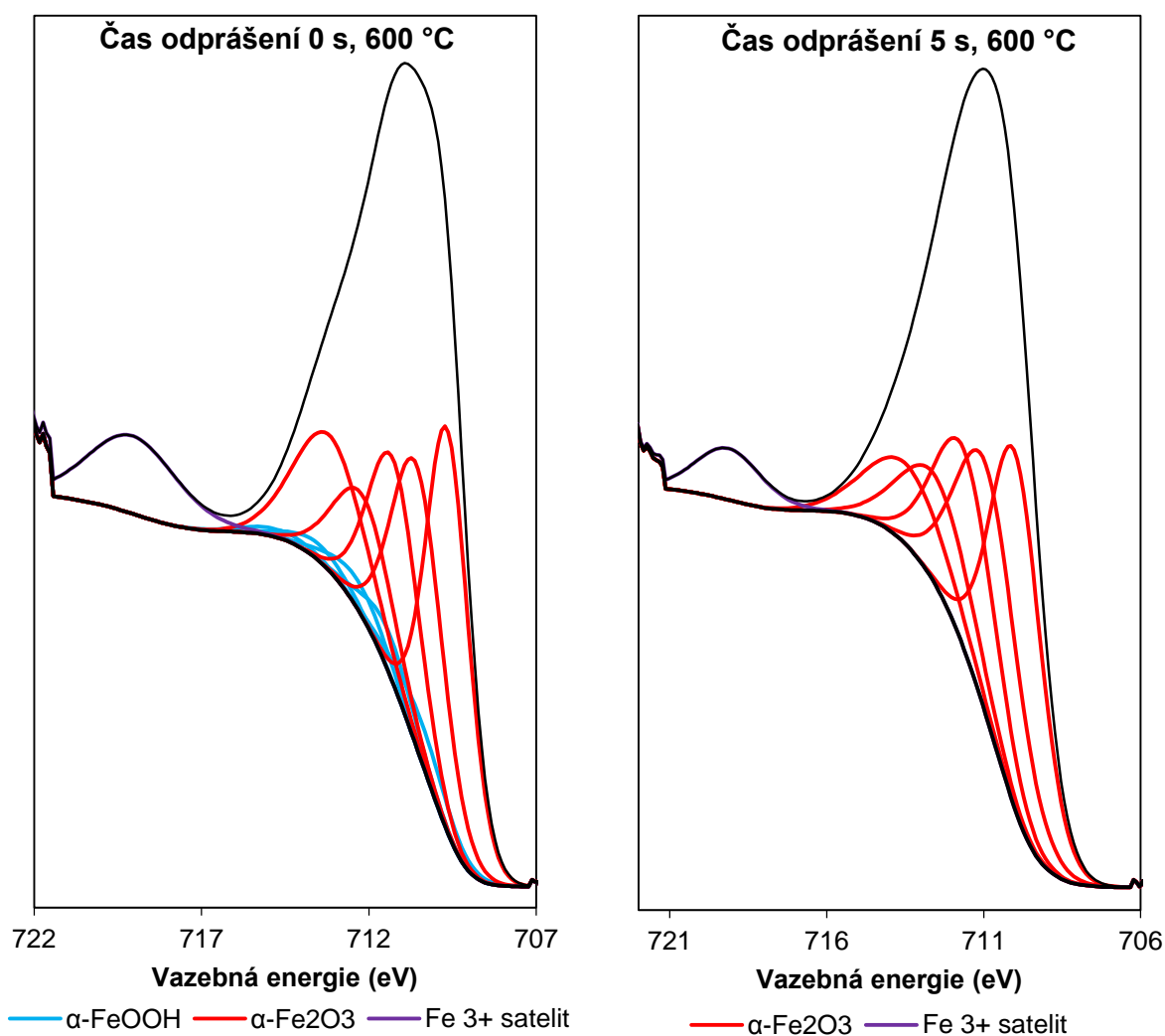
Teplota (°C)	Délka expozice (h)			
	1	4	8	24
150	α -FeOOH (goethit), α -Fe ₂ O ₃ (hematit), Fe ₃ O ₄ (magnetit)			
200				
250				
600	α -FeOOH (goethit), α -Fe ₂ O ₃ (hematit), Fe ₃ O ₄ (magnetit), FeO (wustit)			

Pro podrobnou XPS analýzu byl vybrán vzorek s expozicí 24 hodin při teplotě 600 °C. Povrch vzorku v čase odprášení 0 s tvoří α -FeOOH (goethit) a α -Fe₂O₃ (hematit), viz obr. č. 19. Struktura těchto produktů je vyhodnocena pomocí elektrostatického štěpení čar (tzv. multiplet splitting) dle modelu Gupta a Sen [16]. K elektrostatickému štěpení čar

dochází, pokud se vážou nespárované jaderné a valenční elektrony, což má za následek štěpení slupek [18].

V spektru v čase 0 s se nachází také satelitní pík železa, s vrcholem v 719 eV, v oxidačním stavu (III). Přítomnost satelitního píku je způsobena změnou interakčního potenciálu valenčních elektronů od kladně nabitého jádra, v důsledku emitace elektronu z vnitřní hladiny elektronu. Tato změna vede k relaxaci - reorganizaci valenčních elektronů, která zahrnuje excitaci jednoho z elektronů do vyšší nezaplněné hladiny, tzv. „shake-up“ proces. U železa dochází k emitaci jaderných 2p fotoelektronů, které v důsledku tohoto procesu excitují elektron z 3d orbitalu do volného 4s orbitalu. Tento dvouelektronový proces se ve spektru projeví jako struktura ležící na straně vyšší vazebné energie od hlavního píku [19].

Po prvním odprášení s délkou 5 s se ztrácí multiplét α -FeOOH v rozmezí 710-710 eV vazebné energie, viz obr. č. 20, z čeho lze soudit, že i po expozici v délce 24 hodin a teplotě 600 °C je tloušťka α -FeOOH jenom několik nm.



Obr. č. 19: XPS analýza korozních vrstev s časem odprášení 0 s.

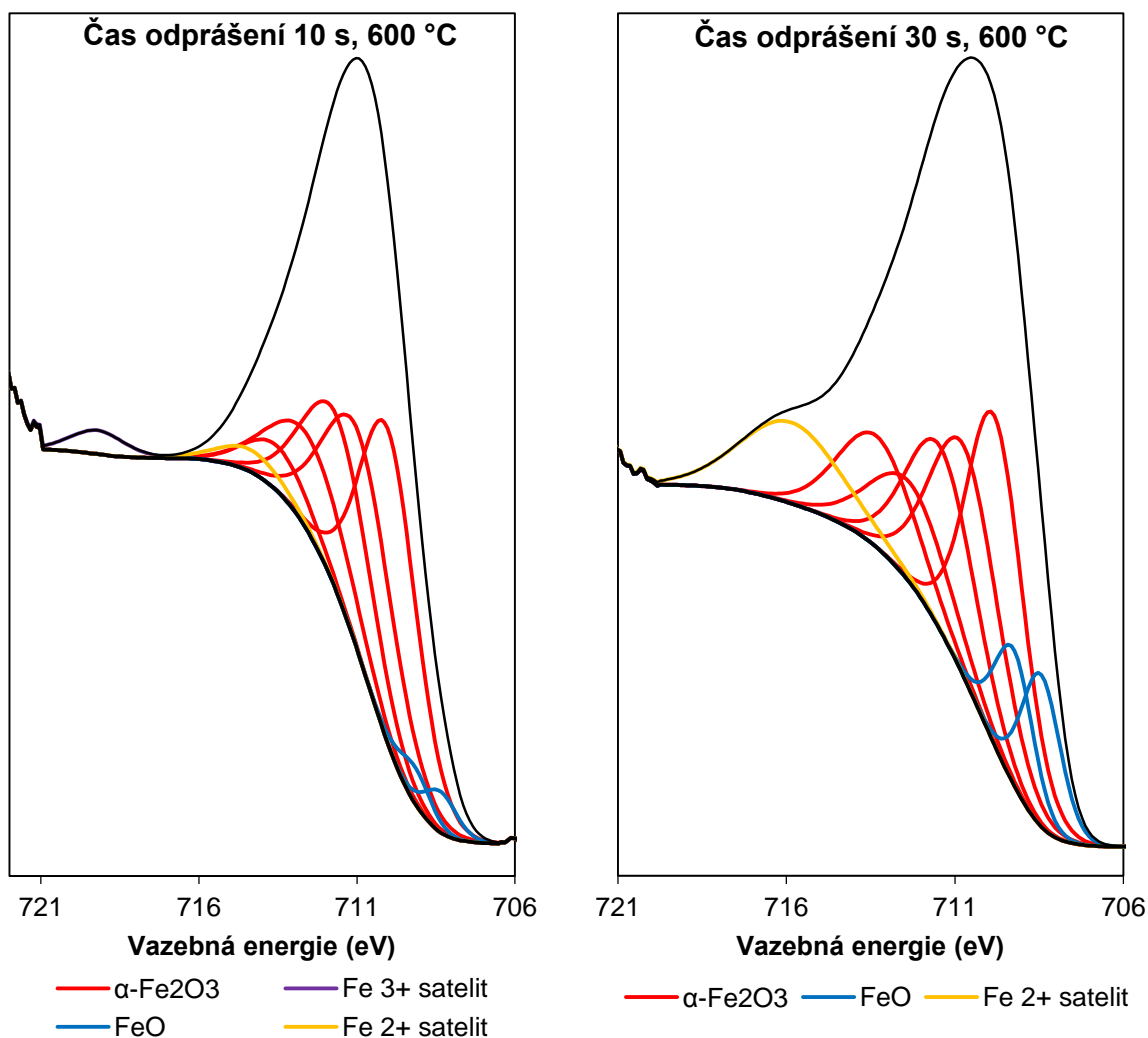
Obr. č. 20: XPS analýza korozních vrstev s časem odprášení 5 s.

V čase odprášení 10 s se v rozmezí 707-710 eV vazebné energie objevuje další korozní produkt, a to FeO, doprovázený satelitem ve vazebné energii 710-717 eV. Začínající výskyt FeO značí přechod ze struktury α -Fe₂O₃ na strukturu Fe₃O₄ (magnetit). Obsah magnetitu je pak stanoven jako úbytek α -Fe₂O₃ vzhledem k obsahu FeO. V tomto čase odprášení je ještě stále přítomen satelit Fe (III), který se ale postupně ztrácí, viz obr. č. 21.

K vymizení satelitu Fe (III) dochází po 30 s odprášení. V oblasti 713-720 eV se naplno ukazuje satelit Fe (II) doprovázen nárůstem Fe₃O₄, viz obr. č. 22.

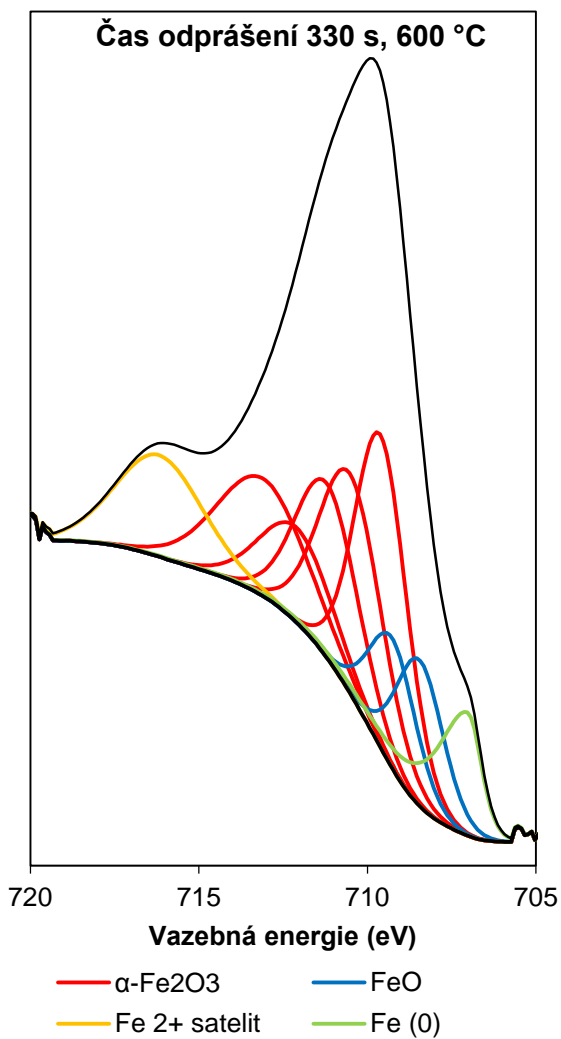
Pík čistého železa Fe⁰ se začíná objevovat v rozmezí 706-709 eV, přičemž svým vlivem posouvá FeO do pásma vazebné energie 707-711 eV. Indikace čistého železa značí, že se postupně blíží konec korozní vrstvy, viz obr. č. 23.

V čase odprášení 510 s se obsah čistého železa Fe⁰ dostává přibližně na polovinu složení korozní vrstvy, kde lze analýzu korozních produktů ukončit, viz obr. č. 24.

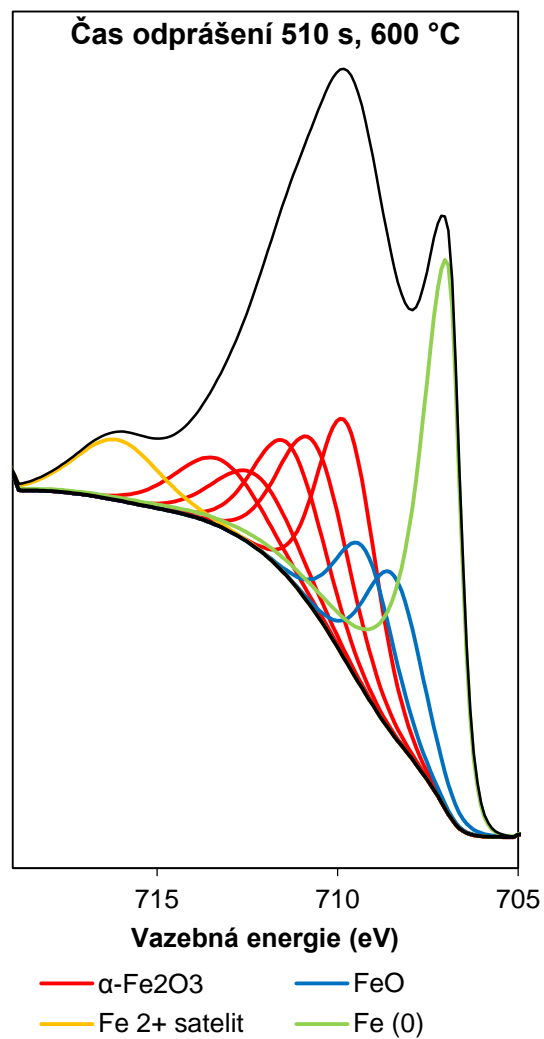


Obr. č. 21: XPS analýza korozních vrstev s časem odprášení 10 s.

Obr. č. 22: XPS analýza korozních vrstev s časem odprášení 30 s.



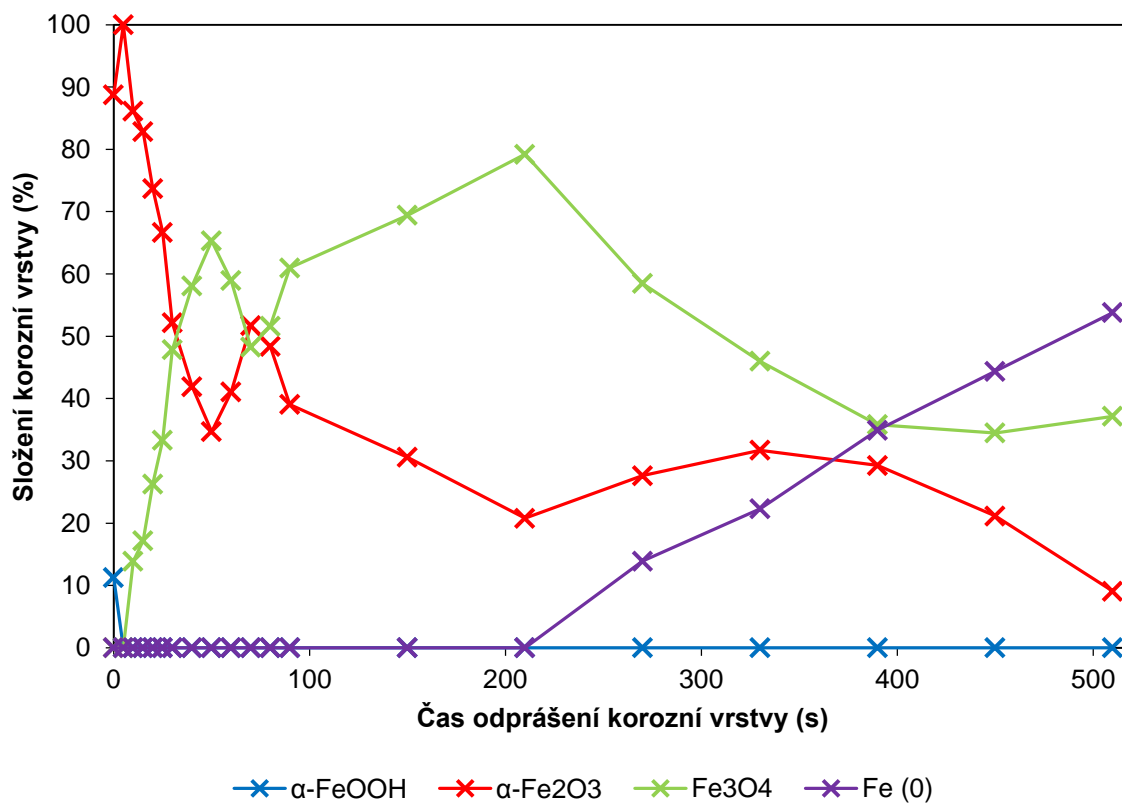
Obr. č. 23: XPS analýza korozních vrstev s časem odprášení 330 s.



Obr. č. 24: XPS analýza korozních vrstev s časem odprášení 510 s.

4.4 Výpočet tloušťky korozní vrstvy dle složení

Ke zjištění tloušťky korozní vrstvy je potřebné znát její složení. XPS analýza povrchů probíhala sekvenčně s odprášením korozní vrstvy. Vyhodnocení spekter kvantitativní metodou v programu CasaXPS nám poskytlo informace o zastoupení korozních produktů v daných korozních vrstvách, což ukazuje obr. č. 25.



Obr. č. 25: Závislost složení korozní vrstvy na čase odprášení korozní vrstvy pro vzorek s expozicí 24 hodin při teplotě 600 °C.

Pro zjištění zastoupení korozních produktů v celé odprášené vrstvě pro vzorek s expozicí 24 hodin při teplotě 600 °C, byly procentuální zastoupení v jednotlivých korozních vrstvách sečteny a pak vyjádřeny z celkového počtu procent, viz tab. č. 3.

Tab. č. 3: Zastoupení korozních produktů v celé odprášené korozní vrstvě pro vzorek s expozicí 24 hodin při teplotě 600 °C.

Čas odprášení (s)	Složení korozní vrstvy (%)			
	α -FeOOH	α -Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	Fe (0)
0	11,26	88,74	0,00	0,00
5	0,00	100,00	0,00	0,00
10	0,00	86,14	13,86	0,00
15	0,00	82,82	17,18	0,00
20	0,00	73,72	26,28	0,00
25	0,00	66,68	33,32	0,00
30	0,00	52,16	47,84	0,00
40	0,00	41,90	58,10	0,00
50	0,00	34,68	65,32	0,00
60	0,00	41,06	58,94	0,00
70	0,00	51,72	48,28	0,00
80	0,00	48,38	51,62	0,00
90	0,00	39,04	60,96	0,00
150	0,00	30,58	69,42	0,00
210	0,00	20,78	79,22	0,00
270	0,00	27,62	58,48	13,90
330	0,00	31,70	46,00	22,30
390	0,00	29,25	35,82	34,92
450	0,00	21,15	34,48	44,37
510	0,00	9,06	37,14	53,80
Σ (%)	11,26	977,18	842,26	169,29
Zastoupení (%)	0,56	48,86	42,11	8,46

Pro zjištění tloušťky korozní vrstvy v závislosti na čase odprášení je nutno znát rychlost odprášení. Každý korozní produkt se odpráší jinou rychlostí, nejprve je však potřebné určit míru odprášení Y . Jako příklad je uveden výpočet míry odprášení Y_{sl} pro α -Fe₂O₃ dle rovnice (14):

$$Y_{sl} = 4,979\ 9\ \text{eV/atom} \cdot \frac{5,242\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}{7,873\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}} \cdot \frac{4,29\ \text{eV/atom}}{3,29\ \text{eV/atom}} = 4,323\ 5\ \text{eV/atom}.$$

Pak po dosazení do rovnice (15) je rychlost odprášení pro α -Fe₂O₃:

$$\text{Rychlost odprášení} = 10^{-2} \cdot \frac{4,323\ 5\ \text{eV/atom} \cdot 2,6\ \mu\text{A} \cdot 159,688\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}{4\ \text{mm}^2 \cdot 5,242\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}} = 0,856\ 1\ \text{nm} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Tloušťku jednotlivých korozních vrstev lze zjistit jako součin poměrného zastoupení dané vrstvy k , rychlosti odprášení jako rovnici R a času odprášení t_{od} . Jako příklad je uveden výpočet tloušťky vrstvy $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$:

$$\text{Tloušťka vrstvy } \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 = 0,4886 \cdot 0,8561 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 510 \text{ s} = 213,33 \text{ nm}.$$

Všechny potřebné hodnoty, jakožto molární hmotnost, hustota, sublimační energie (entalpie) jsou uvedeny v tab. č. 4 a hodnoty nastavení iontového děla jsou uvedeny v kapitole 3.2. Tabulka obsahuje také vypočtené míry odprášení a rychlosti odprášení korozních produktů.

Tab. č. 4: Potřebné hodnoty pro výpočet míry a rychlosti odprášení pro jednotlivé korozní produkty [14, 15].

Korozní produkt	M_m ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	ρ_{sl} ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	$U_{o,sl}$ (eV/atom)	Y_{sl} (eV/atom)	Rychlost odprášení ($\text{nm} \cdot \text{s}^{-1}$)
$\alpha\text{-FeOOH}$	88,852	3,800	2,95	3,4954	0,5312
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	159,688	5,242	3,29	4,3235	0,8561
Fe_3O_4	231,533	5,175	3,34	4,2044	1,2227

Fe (0)	m_A ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	ρ_p ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	$U_{o,p}$ (eV/atom)	Y_p (eV/atom)	Rychlost odprášení ($\text{nm} \cdot \text{s}^{-1}$)
	55,845	7,873	4,29	4,9799	0,2296

Jestliže je označen vztah (15) pro výpočet rychlosti odprášení $\alpha\text{-FeOOH}$ jako rovnice R_1 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ jako R_2 , Fe_3O_4 jako R_3 a $\text{Fe} (0)$ jako R_4 , můžeme společně s koeficienty k_1 pro $\alpha\text{-FeOOH}$, k_2 pro $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, k_3 pro Fe_3O_4 a k_4 pro $\text{Fe} (0)$, vyjadřující poměrné zastoupení dané složky v celé odprášené korozní vrstvě (viz tab. č. 3), psát rovnici pro celkovou rychlost odprášení korozní vrstvy:

$$\text{Celková rychlost odprášení} = k_1 \cdot R_1 + k_2 \cdot R_2 + k_3 \cdot R_3 + k_4 \cdot R_4. \quad (16)$$

Po dosazení hodnot do rovnice (16) dostáváme:

$$\begin{aligned} \text{Celková rychlost odprášení} &= 0,0056 \cdot 0,5312 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1} + 0,4886 \cdot 0,8561 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1} + \\ &0,4211 \cdot 1,2227 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1} + 0,0846 \cdot 0,2296 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1} = 0,9556 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}. \end{aligned}$$

Pro zjištění celkové tloušťky korozní vrstvy pak stačí vynásobit zjištěnou celkovou rychlost odprášení časem odprášení t_{od} :

$$\text{Celková tloušťka korozní vrstvy} = 0,9556 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 510 \text{ s} = 487,37 \text{ nm}.$$

Všechny tloušťky korozních vrstev, a také celková tloušťka korozní vrstvy, pro vzorek s expozicí 24 hodin při teplotě 600 °C, jsou uvedeny v tab. č. 5.

Tab. č. 5: Tloušťky korozních vrstev pro vzorek s expozicí 24 hodin při teplotě 600 °C.

Korozní produkt	Zastoupení (%)	Rychlost odprášení ($\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$)	Tloušťka vrstvy (nm)
$\alpha\text{-FeOOH}$	0,56	0,5312	1,53
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	48,86	0,8561	213,33
Fe_3O_4	42,11	1,2227	262,61
Fe (0)	8,46	0,2296	9,91

Čas odprášení (s)
510

Celková rychlost odprášení ($\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$)	Celková tloušťka vrstvy (nm)
0,9556	487,37

5 ZÁVĚR

Cílem práce bylo vypracovat metodiku stanovení tloušťky korozních vrstev na feritické oceli pomocí rentgenovému fotoelektronovému spektrometru (XPS) vybaveného iontovým dělem.

Na začátku byly připraveny vzorky modifikované feriticko-martenzitická oceli, které se podrobily expozici v různých korozních prostředích lišících se teplotou a délkou času expozice. Pak byly připravené vzorky analyzovány pomocí XPS sekvenčně s iontovým odprašováním. Iontové odprašování představuje destruktivní cestu, pomocí které iontové paprsky dopadající na povrch vzorku odhalují novou vrstvu. Nově odhalené vrstvy byly analyzovány pomocí XPS, čímž se získaly hloubkové profily korozních vrstev.

Dle časů potřebných na odprašení korozních vrstev pro jednotlivé vzorky byla stanovena logaritmická závislost času odprašení korozních vrstev na teplotě a délce času expozice. Získané hloubkové profily korozních vrstev se vyhodnotily kvalitativní a kvantitativní metodou. Touto analýzou byl zjištěn podíl jednotlivých korozních produktů v odprašené korozní vrstvě.

Pro hloubkovou analýzu byl zvolen vzorek s expozicí 24 hodin při teplotě 600 °C. Výběr vzorku závisel na možnosti úspěšného stanovení každého korozního produktu ve vzorku. Na povrchu vzorku se nacházela tenká vrstvička goethitu (α -FeOOH). Po jejím odprašení následovala hrubší korozní vrstva hematitu (α -Fe₂O₃) obsahující železo v oxidačním stavu (III). Postupem korozní vrstvou se snižoval oxidační stav železa na (II) doprovázen postupným přechodem vrstvy hematitu na magnetit (Fe₃O₄) a dalším odprašováním se začalo vyskytovat čisté metalické železo v oxidačním stavu (0).

Detailní analýzou byl zjištěn přesný obsah každého korozního produktu v dané hloubce, a tak bylo určeno jeho zastoupení v celkové tloušťce korozní vrstvy. Pomocí empirických vztahů byly vypočteny hodnoty míry a rychlosti odprašení, které měly nepostradatelnou účast při stanovení tloušťky korozní vrstvy. Dle zastoupení a celkového času odprašení byly vypočteny tloušťky jednotlivých korozních produktů a byla odvozena rovnice pro výpočet celkové tloušťky korozní vrstvy. Takto stanovený výpočet je ale doprovázen jistou nepřesností, protože struktura korozních vrstev není přesně definována, je přechodná. Vztažená rovnice pro výpočet celkové tloušťky korozní vrstvy uvažuje model dokonale homogenních korozních vrstev, které jsou přesně od sebe odděleny.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] WATTS, John F a John WOLSTENHOLME. *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*. New York: J. Wiley, 2003, x, 212 p. ISBN 04-708-4713-1.
- [2] BRUCKER, C. F. *Electron spectroscopy: Theory, techniques and applications*, vol. 4. C. R. Brundle and A. D. Baker (Editors). Academic Press London, 1982. *Surface and Interface Analysis* [online]. 1982, 4(6) [cit. 2015-05-13]. DOI: 10.1002/sia.740040611. ISSN 0142-2421. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/sia.740040611>
- [3] SIEGBAHN, Kai. *ESCA Applied to Free Molecules*. Amsterdam: North-Holland Pub. Co., 1969, 201 s. ISBN 978-0720401608.
- [4] TURNER, Noel H. a John A. SCHREIFELS. *Surface Analysis: X-ray Photoelectron Spectroscopy and Auger Electron Spectroscopy*. *Analytical Chemistry* [online]. 1994, 66(12): 163-185 [cit. 2015-05-13]. DOI: 10.1021/ac00084a008. ISSN 0003-2700. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac00084a008>
- [5] *Analýza a mapování povrchů metodou XPS*. *ChemPoint* [online]. 2011 [cit. 2015-05-13]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/analýza-a-mapovani-povrchu-metodou-xps>
- [6] PLOGMAKER, Stefan. *Techniques and Application of Electron Spectroscopy Based on Novel X-ray Sources*. Department of Physics and Astronomy, Molecular and Condensed Matter Physics: Uppsala University, Sweden, 2012. ISBN 978-91-554-8283-1. Dostupné také z: <http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:503401/FULLTEXT01.pdf>
- [7] KRATOS ANALYTICAL. *AXIS UltraDL: Operators Manual* [online]. 39-306. 2009, 330 s. [cit. 2015-05-13].
- [8] BÖHLER UDDEHOLM. *Přídavné materiály pro stavbu elektráren: Přídavné svařovací materiály pro žárovečné trubkové ocele používané v elektrárnách* [online]. 2005 [cit. 2015-05-13]. Dostupné také z: http://www.bohler-uddeholm.cz/media/Svary_oceli_elektrarny.pdf
- [9] HRUBÝ, V. a J. TULKA. *Koroze a protikorozi ochrana kovů*. Praha: Academia ČSAV, 1966.
- [10] TULKA, Jaromír. *Povrchové úpravy materiálů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemické, 2005, 135 s. ISBN 80-214-3062-1.
- [11] ROBERGE, Pierre R. *Handbook of corrosion engineering*. New York: McGraw-Hill, 2000, xi, 1139 s. ISBN 00-707-6516-2.
- [12] CORNELL, Rochelle M. a Udo SCHWERTMANN. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. 2nd, Completely Revised and Extended Edition. Weinheim: John Wiley & Sons, 2006, 703 s. ISBN 978-352-7606-443.
- [13] *Sputter Yield Values*. *NPL* [online]. 2012 [cit. 2015-05-13]. Dostupné z: <http://www.npl.co.uk/science-technology/surface-and-nanoanalysis/services/sputter-yield-values>
- [14] *Table of Argon Sputtering Yields at 45°*. *NPL* [online]. 2005 [cit. 2015-05-13]. Dostupné z: <http://www.npl.co.uk/upload/pdf/arsputtertable45.pdf>
- [15] *Table of Densities and Energies of Sublimation*. *NPL* [online]. 2005 [cit. 2015-05-13]. Dostupné z: http://www.npl.co.uk/upload/pdf/energy_density_sublim.pdf

- [16] GROSVENOR, A. P., B. A. KOBE, M. C. BIESINGER a N. S. MCINTYRE. Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds. *Surface and Interface Analysis* [online]. 2004, **36**(12): 1564-1574 [cit. 2015-05-13]. DOI: 10.1002/sia.1984. ISSN 0142-2421. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/sia.1984>
- [17] CASA SOFTWARE LTD. *CasaXPS Manual 2.3.15* [online]. 2009, 405 s. [cit. 2015-05-13].
- [18] BIESINGER, Mark. Multiplet Splitting. *XPS Reference Pages* [online]. 2013 [cit. 2015-05-13].
Dostupné z: <http://www.xpsfitting.com/search/label/Multiplet%20Splitting>
- [19] BIESINGER, Mark. Shake Up Structure. *XPS Reference Pages* [online]. 2013 [cit. 2015-05-13].
Dostupné z: <http://www.xpsfitting.com/search/label/Shake%20Up%20Structure>

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

E_b	vazebná energie elektronu
E_k	kinetická energie elektronu
$h\nu$	energie fotonu
ϕ	kombinace funkce práce elektronového spektrometru a funkce práce vzorku
d	analyzační hloubka vzorku
λ	vlnová délka rentgenového záření
n	řád difrakčního maxima
θ	difrakční úhel
UHV	ultra vysoké vakuum (ultra high vacuum)
I	elektrický proud iontového svazku
e	náboj iontu
Y	míra odprášení
m_A	atomová hmotnost
ρ_v	hustota vrstvy vzorku
N_A	Avogadrova konstanta
A	rastrovací plocha
CHA	hemisférický analyzátor (concentric hemispherical analyser)
DLD	detektor opoždění pulzu (delay-line detector)
TDC	časově-číslicový převodník (time-to-digital converter)
FIB	mikroobrábění iontovým dělem (focused ion beam)
Y_p	míra odprášení pro prvek
Y_{sl}	míra odprášení pro sloučeninu
ρ_p	hustotu prvku
ρ_{sl}	hustotu sloučeniny
$U_{o,p}$	sublimační energie (entalpie) prvku
$U_{o,sl}$	sublimační energie (entalpie) sloučeniny
M_m	molekulová hmotnost
k	poměrné zastoupení korozní vrstvy
R	označení vztahu pro výpočet rychlosti odprášení jako rovnice
t_{od}	čas odprášení