

# Buiten de grenzen van ultrahoog vacuüm

Foto-elektronenspectroscopie is een krachtige techniek om de samenstelling van oppervlakken te bepalen en inzicht te krijgen in de lokale chemie van de buitenste lagen van vaste stoffen. In de 21e eeuw heeft deze techniek revolutionaire ontwikkelingen doorgemaakt, van strikt vacuümgebaseerde technologie naar methoden voor meten bij atmosferische druk, in vloeibare elektrolyten en zelfs in plasma. Creatieve experimentele benaderingen hebben de kloof tussen experiment en praktische toepassing overbrugd en de beperkingen overwonnen die voortkomen uit de sterke interactie van elektronen met gassen.

Roland Bliem

## Over de auteur

Roland Bliem is groepsleider Materials and Surface Science for Extreme Ultraviolet Lithography bij ARCNL (Advanced Research Center for Nano Lithography) in Amsterdam en associate professor aan de Universiteit van Amsterdam.

[www.arcnl.nl](http://www.arcnl.nl)

Corrosie veroorzaakt jaarlijkse kosten van 2,2 biljoen euro (NACE (National Association of Corrosion Engineers), 2017). De productie van chemicaliën verbruikt 1,5% van de wereldwijde energieproductie. Wrijving en slijtage worden verantwoordelijk geacht voor 30% van alle energieverliezen wereldwijd. De gemeenschappelijke factor van deze processen is niet alleen hun hoge behoefte aan energie en andere hulpbronnen – in al deze processen spelen de oppervlakken van de betrokken materialen een cruciale rol. De elementaire interacties die de basis vormen van katalytische reacties, corrosie- en slijtageprocessen vinden plaats op oppervlakken, waar een materiaal in contact komt met zijn omgeving. De neiging van oppervlakteatomen

om chemische bindingen te vormen met moleculen en atomen in hun omgeving, bepaalt hoe reactief of inert een materiaal is. Dit geeft een speciale rol aan de oppervlaktesamenstelling, die enerzijds de interacties met de omgeving van een materiaal bepaalt, maar door die omgeving ook wordt beïnvloed.

De bulksamenstelling van veel materialen wordt tijdens hun synthese bepaald. De oppervlaktelaag met verschillende elementen en hun chemische toestand is echter dynamisch en afhankelijk van zowel de oppervlaktevoorbereiding als de omstandigheden waarin die wordt toegepast. Meten hoe de samenstelling van oppervlakken in verschillende omgevingen evolueert, is daarom erg belangrijk, bijvoorbeeld om te begrijpen hoe katalysatoren functioneren of hoe materialen degraderen. Idealiter worden dergelijke studies uitgevoerd in omstandigheden die zo dicht mogelijk bij de toepassing liggen.

Een manier om de samenstelling van oppervlakken te meten, is via elektronenspectroscopie. Daarbij wordt een materiaal geëxciteerd door röntgenstraling, ultraviolet (UV) licht of elektronenstralen. Het aantal elektronen dat wordt

uitgezonden van het materiaal, wordt gedetecteerd als functie van hun energie. Deze techniek maakt gebruik van twee eigenschappen van elektronen: ze interacteren sterk met materialen en hun bindingsenergie binnen atomen is elementspecifiek. In combinatie maakt dit een analyse van de materiaalsamenstelling mogelijk die alleen de buitenste paar nanometers van een vaste stof betreft.

## Een korte geschiedenis

Een van de meest voorkomende methoden voor elektronenspectroscopie maakt gebruik van het foto-elektrisch effect, de emissie van elektronen uit bezette toestanden in chemische elementen bij bestraling met röntgenstralen of UV-licht. De stralingsenergie wordt overgedragen aan een elektron met een goed gedefinieerde bindingsenergie, die moet worden overwonnen voordat het elektron het atoom kan verlaten. Het uitgezonden elektron draagt de resterende energie als kinetische energie. Deze kinetische energie wordt gemeten en, samen met de bekende stralingsenergie, gebruikt voor het berekenen van de bindingsenergie van het elektron, die kenmerkend is voor het chemische element en zijn oxidatietoestand.

Het foto-elektrisch effect werd voor het eerst waargenomen door Heinrich Hertz in de vorm van een elektrische stroom die materialen verlaat nadat ze door licht zijn bestraald. De verklaring en theoretische beschrijving van het foto-elektrisch effect werd in 1905 gegeven door Albert Einstein, die hiervoor in 1921 de Nobelprijs voor Natuurkunde ontving.

Verschillende laboratoria hebben het foto-elektrisch effect in de daaropvolgende jaren onderzocht. Het duurde echter tot de jaren vijftig voordat Kai Siegbahn en zijn medewerkers in Uppsala (Zweden) een speciale spectrometer construeerden om ESCA uit te voeren. ESCA (elektronenspectroscopie voor chemische analyse) was destijds de benaming voor röntgen-foto-elektronenspectroscopie (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS). Siegbahn speelde een leidende rol in baanbrekende stappen voor de ontwikkeling van XPS. Hij rapporteerde de eerste spectra met hoge resolutie van gespleten natriumchloride- en magnesiumoxide-oppervlakken en toonde aan dat verschillende oxidatietoestanden van koperoxides resulteren in verschillende piekposities. In de daaropvolgende decennia publiceerde hij de eerste foto-elektronenspectra van moleculen in de gasfase en was hij betrokken bij de demonstratie van XPS voor vloeistoffen.

Het voorstel om XPS toe te passen op monsters voor katalyseonderzoek kwam relatief laat, in 1971. Kort daarna werd bewezen dat de oppervlakgevoeligheid van de techniek voldoende was om verschillende oxidesoorten op katalysatoroppervlakken te onderscheiden. De toekenning van de Nobelprijs voor Natuurkunde aan Siegbahn in 1981 markeerde een nieuwe mijlpaal in de geschiedenis van de techniek. Hoewel de statische oppervlakchemie-experimenten uitgevoerd in ultrahog vacuüm (UHV) al nuttige informatie gaven, werd al snel erkend dat experimenten tijdens blootstelling aan reactieve gasomgevingen de mogelijkheid bieden om inzicht

te krijgen in dynamische veranderingen aan oppervlakken. De eerste metingen aan vaste stoffen in gasomgevingen werden al in 1979 uitgevoerd. Maar pas in 2002 maakten de geavanceerde ontwerpen voor elektronenoptiek, ontwikkeld bij de Advanced Light Source, near-ambient-pressure XPS (NAP-XPS) tot een veelgebruikte techniek.

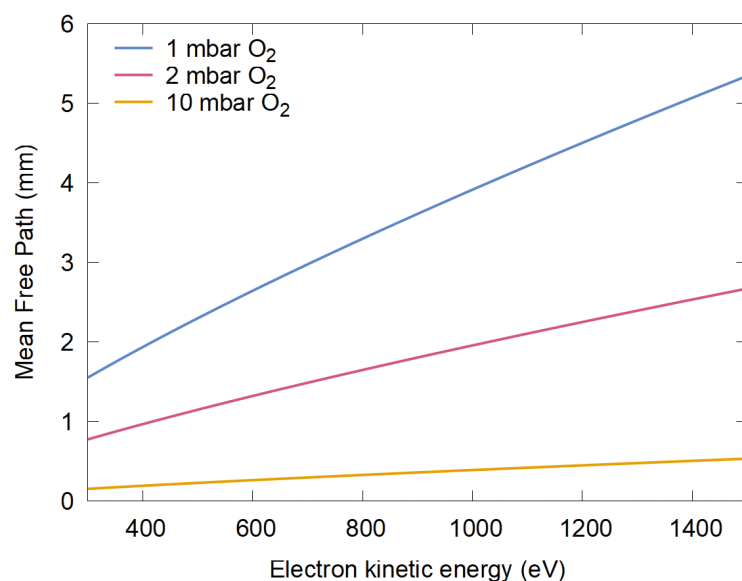
In de afgelopen twee decennia is XPS bij verhoogde drukken op meerdere manieren verder verbeterd. Dat heeft geleid tot een groter drukbereik, geoptimaliseerde ontwerpen voor elektrochemische experimenten, en ook commercieel verkrijgbare NAP-XPS-opstellingen. Dit artikel bespreekt de technologische ontwikkeling van XPS van een UHV-techniek tot een gevestigde methode om oppervlakken in gasomgeving te bestuderen. Inspiratie hiervoor kwam van de oorspronkelijke artikelen en reviews over het onderwerp [1,2,3]. De technologische vooruitgang van XPS heeft het oppervlaktewetenschappelijk onderzoek versterkt en de veelzijdigheid van de techniek vergroot. Tegenwoordig wordt die ook boven atmosferische druk toegepast voor elektrochemische experimenten in

vloeistoffen en zelfs voor in-situ studies met plasmageactiveerde moleculen.

### Vacuümeisen van klassieke elektronenspectroscopie

De sterke interactie van elektronen met materie is een essentieel voordeel voor oppervlakgevoelige experimenten. Elektronen die worden geëxciteerd op meer dan enkele nanometers tot tientallen nanometers onder het oppervlak, worden verstrooid door hun interactie met de vaste stof, waardoor hun kinetische energie verandert en dus elke element-specifieke informatie verloren gaat. Deze verstrooiing kan ook plaatsvinden in de gasfase, wat de afstand beperkt die elektronen kunnen afleggen binnen spectroscopische opstellingen.

In hoog en ultrahog vacuüm, de typische omstandigheden voor XPS, spelen botsingen met gasmoleculen een verwaarloosbare rol bij het verstoren van de weg van de elektronen. Echter, bij een druk van 1 mbar is de gemiddelde weglengte van de elektronen tussen botsingen, aangeduid als hun vrije weglengte ( $\lambda$ ), in de orde van enkele millimeters in het relevante bereik van kinetische ener-



**Figuur 1.** Gemiddelde afstand tussen verstrooiingsgebeurtenissen van elektronen met zuurstofgas (vrije weglengte berekend op basis van totale verstrooiingsdoorsneden [4]). Bij een zuurstofdruk van 1 mbar legt het gemiddelde elektron met een kinetische energie van 1 keV een afstand af van ongeveer vier millimeter voordat het door een molecuul wordt verstrooid. Deze afstand neemt aanzienlijk af bij lagere kinetische energieën of hogere drukken.

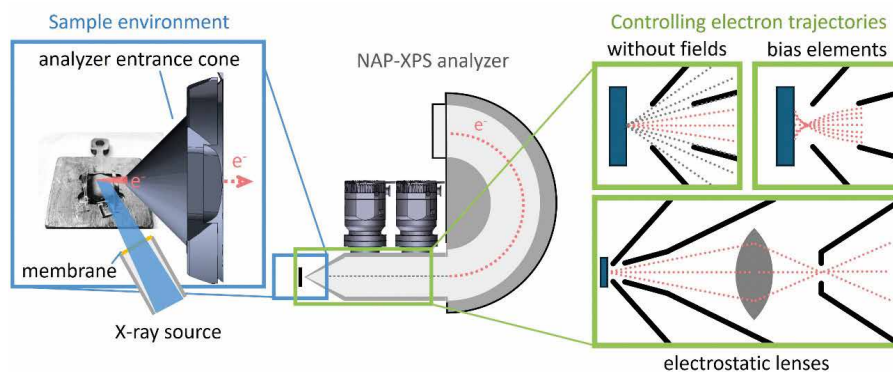
gieën. Deze vrije weglengte is nauw gerelateerd aan de gevoeligheid van een meting: het is de karakteristieke afstand van de snelle (exponentiële) afname van het aantal elektronen dat zonder verstrooiing een bepaalde afstand bereikt.

Figuur 1 illustreert de druk- en energieafhankelijke vrije weglengte van elektronen in zuurstofgas bij typische kinetische energieën voor XPS. Het is duidelijk dat de vrije weglengte van elektronen al kleiner is dan de typische afmetingen van een spectrometer bij een druk van 1 mbar. Bovendien zouden drukken in dit bereik de werking van elektronenvermenigvuldigers, zoals channel plates, en filamentgebaseerde röntgenbronnen niet toestaan. Deze drukgerelateerde uitdagingen zijn echter technisch van aard en geen fundamentele beperkingen van XPS, en kunnen worden overwonnen door geoptimaliseerde ontwerpen van experimentele opstellingen.

### NAP-XPS overwint technische beperkingen

De sterke verzwakking van elektronenbundels in gas maakt het essentieel om de af te leggen afstand door gebieden met hoge druk te beperken. Dit algemene ontwerpprincipe van elektronenspectrometers voor hoge-drukwerking wordt bereikt door het monster zo dicht mogelijk bij een kleine opening te plaatsen, waardoor de elektronen een differentieel gepompte weg naar de detector volgen.

Om verdere overwegingen voor de constructie van een NAP-XPS-opstelling (Figuur 2) te begrijpen, is het nuttig om gasstroomregimes en vacuümgeneratie onder de gewenste experimentele omstandigheden nader te bekijken. De eigenschappen van het gas in specifieke drukbereiken worden bepaald door de karakteristieke afstanden van verstrooiing tussen de gasmoleculen, met name de vrije weglengte van verstrooiing van de gasmoleculen. Voor veelvoorkomende gassen zoals  $N_2$  en  $O_2$  is de vrije weglengte bij kamertemperatuur ongeveer



**Figuur 2.** Schets van een opstelling voor NAP-XPS-studies. De röntgenbron is gescheiden van de meetkamer door een dun (Si-nitride) membraan. Langs het traject van de foto-elektronen wordt de druk snel verminderd door differentieële pomptrappen, die van de meetkamer zijn gescheiden door een kleine opening. Het beperkte aantal elektronen dat de detector bereikt, kan worden vergroot door het aanbrengen van een spanning tussen de openingen van de differentieële pomptrappen en door het gebruik van elektrostatische lenzen.

0,05 mm bij 1 mbar. Als men ervan uitgaat dat zowel de grootte van de opening als de afstand tot het monster 1 mm is bij die omstandigheden, resulteert dit in een Reynolds-getal van 15, wat wijst op laminaire stroming, en een Knudsen-getal ( $\lambda_{\text{gas}}/d$ ) van ongeveer 0,05, wat correspondeert met het Knudsen-stromingsregime. Uitspraken over de drukverdeling in dit regime vereisen numerieke oplossingen, maar ook de analyse van het moleculaire stromingsregime (van toepassing onder 0,1 mbar) kan nuttige informatie geven over de drukverdeling tussen kamers die worden gescheiden door een kleine opening.

In het regime van moleculaire stroming is de doorlaatbaarheid van de opening  $C_a = A\sqrt{(kT/2\pi M)}$  direct gerelateerd aan het aantal botsende moleculen over het oppervlak  $A$  van de opening, waarbij  $M$  de moleculaire massa vertegenwoordigt,  $k$  de Boltzmannconstante en  $T$  de temperatuur. Voor een stikstofstroom door een opening van 0,5 mm diameter bij kamertemperatuur komt dit overeen met een doorlaatbaarheid van 0,1 l/s. Als een typische pompsnelheid van een vacuümkamer van  $S = 100$  l/s wordt aangenomen, daalt de druk achter de opening  $p_2$  met een factor van ongeveer  $10^{-3}$ , berekend als  $C_a/S = p_2/p$ . Het is dus duidelijk dat er meer dan één differentieële pomptrap no-

dig is om de druk in de analysator laag te houden. De druk bij het monster wordt daarentegen bepaald door de gasstroom door de opening en de ruimtelijke drukverdeling. Op een afstand van één openingsdiameter is de druk nog steeds 95% van de druk in de kamer, terwijl de druk slechts 5% van deze druk is aan de lage-drukzijde van de opening. Het grootste deel van de verzwakking vindt dus plaats tussen het monster en de opening.

Benaderingen die uitsluitend zijn gebaseerd op differentieel gepompte volumes, verminderen al met succes de verstrooiing van de elektronen en de druk in de detector. Deze drukverbetering kent echter een hoge prijs. De kleine opening en de extra afstand tot de detector resulteren in enorme verliezen in de intensiteit van de elektronen, wat grote beperkingen oplegt aan het gebruik van zo'n opstelling. Deze beperking van de eerste ontwerpen van XPS bij verhoogde drukken werd echter beheersbaar met de introductie van elektrische potentialen voor onderdelen en elektrostatische focuslenzen in de differentieële pomptrappen. Tegenwoordig bereiken commercieel verkrijgbare analysatoren voor NAP-XPS hogesnelheden, terwijl monsters worden blootgesteld aan drukken in het mbar-bereik.

Voor de röntgenbron zou het gebruik van kleine openingen en differentieel pompen ook een mogelijke oplossing zijn, maar dit zou de röntgenintensiteit op het monster aanzienlijk verminderen. Een veel betere oplossing is het gebruik van vensters. Dit wordt mogelijk gemaakt door de hogere penetratiediepte van röntgenstralen in vaste stoffen: dunne membranen van mechanisch stabiele materialen, zoals silicium-nitride, worden gebruikt om de druk in de meetkamer volledig te scheiden van een apart gepompte röntgenbron.

Hoe krachtig de aanpak met kleine openingen in combinatie met differentieel pompen ook is, in de praktijk bereikt deze zijn grenzen bij enkele tientallen mbar. Bij hogere drukken zijn andere concepten vereist, waarbij er geen statische gasdruk van het procesgas heerst in de spectroscopiekamer. In plaats daarvan zijn deze concepten gebaseerd op het lokaal verhogen van de druk aan het oppervlak van het monster. Een type ontwerp dat momenteel wordt gebruikt bij synchrotronbundellijnen is het plaatsen van gerichte hogedruknozzles dicht bij het monster, wat de lokale druk kan verhogen tot boven atmosferische druk [5]. Het gebruik van harde röntgenstralen biedt toegang tot foto-elektronen met hogere kinetische energie, wat ook resulteert in een langere vrije weglengte in de gasfase. Alternatieve concepten zijn gebaseerd op een monsteromgeving die is gescheiden van de spectroscopiekamer met behulp van tweedimensionale membranen, zoals grafeen, die de elektronenbundel slechts lichtjes verzwakken. Deze membranen worden dicht bij het monster geplaatst om de gasstroom te beperken tot een dunne laag op het oppervlak.

### Verder dan gasfase-experimenten

De afgelopen jaren hebben ook ontwikkelingen in elektronenspectroscopietechnologie plaatsgevonden in andere media dan gassen, variërend van vloeistofstralen tot elektrochemische reactoren in zowel stromingsprofielen als

continue onderdamping in oplossing. Recentelijk is zelfs XPS in een omgeving van plasma-geactiveerde moleculen [6] gerapporteerd, wat de strikte vereisten van UHV-materialen verder uitbreidt om de interactie met extreem reactieve soorten te kunnen weerstaan. Op het eerste gezicht lijkt de meting van elektrochemische processen die plaatsvinden aan elektroden in vloeistoffen in het bijzonder in tegenspraak met ultrahogvacuümtechnieken zoals XPS. Slim experimenteel ontwerp en de technologische ontwikkelingen van NAP-XPS zoals hierboven beschreven, zijn echter zelfs zo ver gevorderd dat er commerciële opstellingen voor XPS in vloeistoffen beschikbaar zijn gekomen.

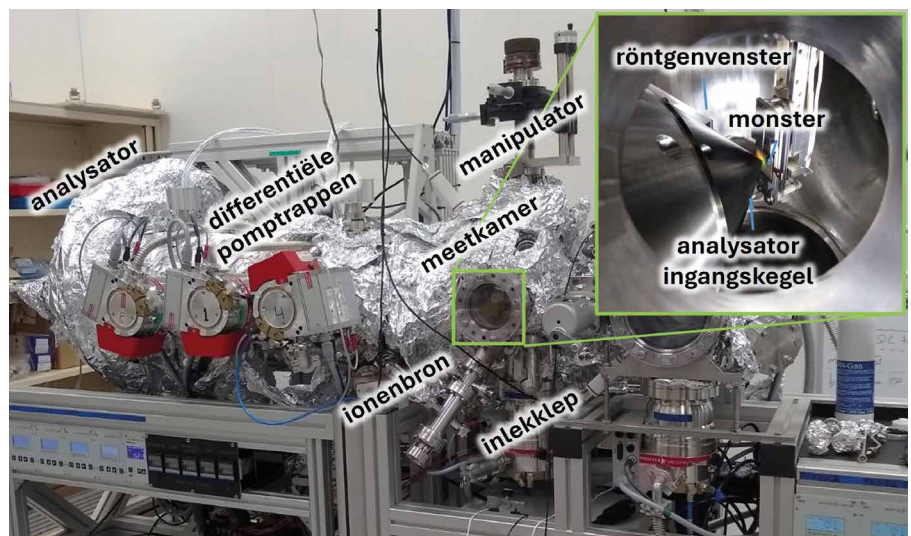
Ook hier zijn er twee belangrijke experimentele benaderingen gangbaar voor XPS-experimenten met elektrochemische processen die live in vloeistoffen worden gevolgd. Opstellingen op basis van membranen met ingewikkelde celontwerpen maken vloeistofstroming mogelijk zonder direct contact met de spectroscopiekamer. Alternatieve concepten zijn gebaseerd op open reservoirs van elektrolyt in de vacuümopstelling. Het plaatsen van een open beker met een oplossing in vacuüm kan natuurlijk eenvoudig worden bereikt met vloeistoffen met een lage dampspanning, maar de grootste interesse in de studie van elek-

trochemie ligt bij waterige oplossingen, die gemakkelijk verdampen in vacuüm. Werken bij de evenwichtsdampspanning van water (ongeveer 23 mbar bij kamertemperatuur) maakt het echter mogelijk om het waterniveau te handhaven en is haalbaar dankzij NAP-XPS-technologie.

In deze opstellingen wordt het grensvlak tussen elektrode en elektrolyt doorgaans bereikt via de zogeheten meniscus- (of 'dip-and-pull'-) methode [7], die meestal wordt uitgevoerd bij hogere röntgenenergieën (in het 'tender'-röntgenregime tussen 2 en 7 keV) om door een aanzienlijke dikte van het elektrolyt te kunnen meten. Een samenstel van werkelektrode, tegen-elektrode en referentie-elektrode wordt ondergedompeld in het elektrolyt bij de gewenste elektrochemische potentiaal. Bij het omhoogtrekken van de elektrode blijft een dunne laag elektrolyt het oppervlak bevochtigen, waardoor het op de ingestelde potentiaal blijft. Ver van het bulk-elektrolyt wordt de dunne vloeistoffilm dun genoeg voor transmissie van hoge-energie foto-elektronen, waardoor een momentopname van de oppervlaktechemie op het vast-vloeistofgrensvlak kan worden verkregen terwijl de relevante elektrochemische potentiaal wordt opgelegd.

### Perspectief: steeds hogere druk?

De wetenschappelijke gemeenschap is zeer succesvol geweest in het uitbreiden



Figuur 3. XPS-opstelling bij ARCNL.

van het toepassingsgebied en het meetbereik van XPS, van ultrahoogvacuümoppervlakteonderzoek tot dynamische experimenten onder relevante omstandigheden voor katalyse, elektrochemie en plasmachemie. Hoewel de complexiteit van de opstellingen toeneemt met de toelaatbare druk, vormen de momenteel haalbare drukken geen fundamentele grens. Echter, met relevante drukken voor katalyse- en corrosie-onderzoek binnen handbereik, neemt de toegevoegde waarde van hogere lokale gas-

drukken af en ontstaan er nieuwe uitdagingen voor veelzijdige studies onder reactieve omstandigheden. Denk aan de ontwikkeling van realistische monstergeometrieën in gasfase- en vloeistofcellen, een betrouwbare beoordeling van de rol van röntgenstralen en elektronen in de experimentele waarnemingen, en de gebruiksvriendelijke bediening van gespecialiseerde elektronenspectroscopieopstellingen. Het zijn cruciale aspecten van actieve methodologische ontwikkeling en ze gaan verder dan alleen het streven naar hogere werkdrukken.

## Referenties

- [1] D.F. Ogletree, *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 73, 3872 (2002).
- [2] M. Salmeron and R. Schlögl, *Surf. Sci. Rep.*, vol. 63, 169 (2008).
- [3] H. Bluhm, *J. El. Spec. Rel. Phen.*, vol. 177, 71 (2010).
- [4] L. Pielsticker, *et al.*, *Surf. Interf. Anal.*, vol. 53, 605 (2021).
- [5] P. Amann, *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 90, 103102 (2019).
- [6] S. Taylor, *et al.*, *Langmuir*, vol. 40, 13950 (2024).
- [7] S. Axnanda, *et al.*, *Scientific Reports*, vol. 5, 9788 (2015).

# ACCLON

TECHNOLOGIES

## Dé professional voor vacuümpompen & gloveboxen

DOOR INNOVATIE OP WEG NAAR EEN DUURZAME TOEKOMST



Persoonlijk inruilvoorstel  
"Nieuw voor Oud"  
Scan en lees verder



Nijverheidsweg 34 | NL-3274 KJ HEINENOORD | +31 (0) 85 273 7267 | [www.acclon.nl](http://www.acclon.nl) | [info@acclon.com](mailto:info@acclon.com)