

## LABORATORIJ ZA ANALIZNO KEMIJO IN INDUSTRIJSKO ANALIZO POSTAVLJEN NA ZEMLJEVID POVRŠINSKE ANALIZE

Matjaž Finšgar

Strokovni članek

Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Laboratorij za analizno kemijo in industrijsko analizo, Smetanova ulica 17, 2000 Maribor

Laboratorij za analizno kemijo in industrijsko analizo Fakultete za kemijo in kemijsko tehnologijo Univerze v Mariboru (FKKT UM) se raziskovalno ukvarja z razvojem in uporabo novih analiznih metod na področju elektrokemije, površinske analize, razvojem senzorjev za analizo zelo nizkih koncentracij analitov ter razvojem in validacijo kromatografskih analiznih metod.

Avtor tega prispevka, izr. prof. Matjaž Finšgar, sem vodenje laboratorija prevzel leta 2015. Od takrat se je laboratorij začel intenzivno ukvarjati z razvojem in uporabo elektroanaliznih tehnik, ki omogočajo analizo ene kapljice vzorca, in elektrokemijskih metod za preiskave materialov. Na podlagi tovrstnega dela smo laboratorij opremili z večkanalnimi potenciostati/galvanostati, kar je elektrokemijske raziskave dvignilo na še višjo raziskovalno raven. To smo izvedli v sklopu projekta RIUM (Nadgradnja nacionalnih raziskovalnih infrastruktur, sofinancirata ga Republika Slovenija, Ministrstvo za izobraževanje, znanost in šport, in Evropska unija iz Evropskega sklada za regionalni razvoj). Ker je za preiskave senzorjev in ostalih materialov zelo pomembna površina, se je laboratorij razvil tudi v tej smeri. V sklopu RIUM smo v Laboratoriju za analizno kemijo in industrijsko analizo FKKT UM vzpostavili unikaten laboratorij za površinsko analizo z rentgensko fotoelektronsko spektroskopijo (XPS), tandemsko masno spektrometrijo sekundarnih ionov z analizatorjema na čas preleta (MS/MS ToF-SIMS), elektrokemijsko mikroskopijo na atomsko silo (E-AFM) in 3D-profilometrijo.

Kot mladi raziskovalec na Institutu »Jožef Stefan« (IJS) pod mentorstvom prof. dr. Ingrid Milošev sem pogosto prihajal v Laboratorij za analizo površin in tankih plasti na Odseku za tehnologijo površin, kjer sem se navdušil nad uporabnostjo površinske analize. Imel sem priložnost v živo spoznati prof. dr. Antona Zalarja, ki je vpeljal metodo rotacije vzorca med profilno analizo, imenovano tudi »Zalar rotation«. Površinsko analizo sem uporabljal tudi v času svojega izpopolnjevanja v tujini (BASF, Ludwigshafen, Nemčija). Na IJS sem se za področje površinske analize predvsem navdušil po zaslugi prof. dr. Janeza Kovača, ki mi je vrsto let nesebično nudil znanje na področju površinske analize. Po nastopu funkcije univerzitetnega profesorja sem k prof. Kovaču na IJS

večkrat pripeljal študente FKKT UM, da so v živo izvajali analize v okviru predmeta Površinska analiza in Analitika trdnih snovi na magistrski stopnji. Vse omenjeno je botrovalo in čakalo na pravo priložnost, da se tovrstne raziskave začnejo in nadgradijo na Univerzi v Mariboru. Projekt RIUM je izvedbo na FKKT UM omogočil. V letu 2021 je bil izveden nakup instrumenta XPS in v letu 2022 nakup spektrometra ToF-SIMS.

Na fakulteti smo morali najprej urediti primeren prostor za umestitev te občutljive opreme, pri čemer instrumenta XPS in MS/MS ToF-SIMS zahtevata ultravisoki vakuum (okoli  $10^{-9}$ – $10^{-10}$  mbar). Stavba fakultete je relativno stara in je bilo treba najprej urediti statično ojačitev, saj je skupna masa instrumentov MS/MS ToF-SIMS in XPS presežala 2,5 tone, kar je predstavljal velik gradbeni poseg. Sreča v nesreči je bila, da je to potekalo v času razglašene epidemije in v laboratoriju nadstropje nižje niso potekale študentske laboratorijske vaje. Statično ojačitev je koordiniral profesor na Fakulteti za strojništvo Univerze v Mariboru, prof. dr. Andrej Štrukelj. Dodatno je bilo treba za tovrstno opremo urediti posebno električno napeljavo, klimatizacijo, dovod stisnjene zraka in vodovodno napeljavo.

Naslednji velik zalogaj je bil, kako instrumenta XPS in MS/MS ToF-SIMS dostaviti v laboratorij stavbe, ki je brez transportnega dvigala. Tako smo instrument XPS vnesli v laboratorij s posebnim



**Slika 1:** Vnos instrumenta XPS v Laboratorij za analizno kemijo in industrijsko analizo Fakultete za kemijo in kemijsko tehnologijo Univerze v Mariboru

žerjavom skozi okno na strani fakultetnega parkirišča (slika 1), instrument MS/MS ToF-SIMS pa po kosih s transportno gosenico po stopnicah tehniških fakultet.

Zakaj je površinska plast materiala tako pomembna? Gre za plast, ki narekuje funkcionalne lastnosti izdelka in je pogosto vzrok za delovanje ali nedelovanje določenega procesa. Tehniki XPS in MS/MS ToF-SIMS omogočata analizo površin trdnih vzorcev brez posebne predpriprave, kot je to značilno za mokre postopke kemijske analitike. Zahteva za vzorce pa je, da so obstojni v ultravisokem vakuumu.

Tehnika XPS omogoča določanje elementne sestave in okolja elementa – njegovo oksidacijsko stanje in kemijske vezi na površini vzorca debeline nekaj nanometrov, kar je standardno pri analizah XPS. Z nabavo XPS-instrumenta Supra plus podjetja Kratos iz Velike Britanije (slika 2) smo v laboratoriju kot prvi v Sloveniji razpolagali z ionskim izvorom klastrov plina argona (angl. *gas cluster ion beam*, GCIB) za kemijsko neporušno jedkanje snovi in profilno analizo XPS. Slednje je zelo pomembno za kemijsko nedestruktivno globinsko profiliranje organskih snovi. Ta tehnologija, ki so jo razvili pred kratkim, nadomešča uporabo konvencionalnega monoatomnega žarka  $Ar^+$  za jedkanje organskih snovi. Znano je, da lahko uporaba monoatomnega žarka  $Ar^+$  med jedkanjem povzroči razpad organskih molekul. Tako se poveča zanesljivost informacij, ki jih pridobimo z globinskim profiliranjem po metodi GCIB v primerjavi z uporabo monoatomnega žarka  $Ar^+$  za jedkanje.

Novi instrument XPS omogoča tudi Zalarjevo rotacijo vzorcev med profilno analizo in avtomatizirano kotno ločljivo analizo XPS (angl. *angle-resolved XPS*) za določanje relativne globine večplastnih struktur. Instrument omogoča tudi hlajenje vzorca z integrirano pastjo tekočega dušika in gretje vzorca do okoli  $800\text{ °C}$  v komori za analizo XPS. Na voljo je



Slika 2: Instrument XPS, ki je nameščen na Fakulteti za kemijo in kemijsko tehnologijo Univerze v Mariboru.

tudi posoda za transport vzorca v inertni atmosferi. Monokromatizirani rentgenski izvor je tipa t. i. dvojne anode (angl. *twin anode*), ki poleg konvencionalnega aluminijevega izvira omogoča tudi uporabo srebrnega izvira za izvajanje analize HRXPS (angl. *hard XPS*). Instrument prav tako omogoča merjenje 2D-slik kemijske sestave površine. Posebnost tega instrumenta je paralelno merjenje 2D-slik. Slednja analiza je bistveno hitrejša od starejših tehnologij in omogoča kasnejšo spektroskopsko analizo področja velikosti premera od  $15\text{ }\mu\text{m}$  do  $300\text{ }\mu\text{m} \times 700\text{ }\mu\text{m}$ . Mesto analize XPS izberemo s pomočjo umerjenega optičnega mikroskopa. Hitro umerjanje pozicije, ki ga kaže slika optičnega mikroskopa, izvedemo z ujemanjem slike optičnega mikroskopa in paralelne 2D-slike na kalibracijski mrežici grških črk v samem instrumentu XPS.

Tehnika tandemske MS/MS ToF-SIMS nemškega podjetja IONTOF (slika 3) je popolna novost v slovenskem prostoru. Model M6 v tandemski izvedbi je trenutno edini instrument takšne konfiguracije podjetja IONTOF v Evropi in eden izmed petih na svetu. Kaj tehnika MS/MS ToF-SIMS na FKKT UM omogoča? Poleg informacije o elementni sestavi pridobimo tudi molekulsko specifične informacije.



Slika 3: Instrument MS/MS ToF-SIMS, ki je nameščen na Fakulteti za kemijo in kemijsko tehnologijo Univerze v Mariboru.



**Slika 4:** Fotografija instrumenta AFM (levo) in 3D-profilometra (desno)

Tehnika temelji na obstreljevanju površine z visoko-energijskimi bizmutovimi ioni, kar povzroči nastanek sekundarnih ionov (od tod tudi ime tehnike), ki nosijo bogate informacije o površini vzorca. Tandemska izvedba pa dodatno omogoča ekstrakcijo prekurzorkega iona, ki ga vodimo do kolizijske celice, kar povzroči dodaten razpad iona na fragmente, ki jih kasneje določimo v drugem analizatorju ToF. S tem načinom lahko z večjo zanesljivostjo določamo strukturo predvsem organskih komponent in drugih fragmentov na površini materialov nekaj nanometrov globoko. Prednost tehnike ToF-SIMS pred XPS je hitro pridobivanje 2D-slike površine z visoko prostorsko ločljivostjo (instrument omogoča prostorske ločljivosti pod 50 nm).

Instrument je opremljen z GCIB-izvorom, ki omogoča tvorjenje klastrov argona in klastrov kisika za jedkanje površin materialov, ki lahko razpadejo ali se kemijsko deformirajo med jedkanjem. Ta ionski izvir omogoča izbiro velikosti klastrov in jakosti toka žarka za jedkanje. Instrument je opremljen tudi z žarkoma za jedkanje anorganskih vzorcev. Za ta namen se uporabljata žarka ionov  $\text{Cs}^+$  in  $\text{O}_2^+$ . Žarek za jedkanje s  $\text{Cs}^+$  izboljša detekcijo določenih sekundarnih ionov v negativni polariteti, medtem ko žarek  $\text{O}_2^+$  izboljša detekcijo za sekundarne ione v pozitivni polariteti. Možna pa je tudi analiza klastrov, ki se tvorijo med ioni analita in  $\text{Cs}^+$  v pozitivni polariteti. Nosilec vzorca omogoča tudi Zalarjevo rotacijo vzorca med profilno analizo. Velika prednost tehnike ToF-SIMS pred tehniko XPS je pridobivanje 2D- in 3D-slike materiala z elementno in molekulsko specifično informacijo. Instrument MS/MS ToF-SIMS

prav tako omogoča gretje in hlajenje vzorca s pastjo tekočega dušika v predkomori in komori za analizo.

Laboratorij smo opremili tudi z AFM-mikroskopom in 3D-profilometrom, ki sta predvsem namenjena za določanje hitrosti jedkanja z metodama XPS in ToF-SIMS (določanje globine kraterjev). Posebnost mikroskopa E-AFM podjetja Asylum (Oxford Instruments) iz Velike Britanije je elektrokemijski modul, ki omogoča sočasno izvajanje elektrokemijskih meritev in meritve AFM (**slika 4 levo**). Tehnika AFM, kot že samo ime pove, omogoča tudi preiskovanje snovi na atomski ravni v primeru ustrezno pripravljenih vzorcev. V laboratoriju je še posebej uporabna za analizo kraterjev, ki nastajajo pri globinskem profiliranju z metodama XPS in MS/MS ToF-SIMS. Tehniko AFM dopolnjuje 3D-profilometer podjetja Bruker, ki je opremljen s konicami s krivinskim radijem 2  $\mu\text{m}$ , 5  $\mu\text{m}$  in 12,5  $\mu\text{m}$  (**slika 4 desno**).

Na predstavljenem področju analiz sodelavci Laboratorija za analizo kemijo in industrijsko analizo FKKT UM tesno sodelujemo s sodelavci Instituta »Jožef Stefan« (predvsem s prof. dr. Janezom Kovačem), kjer se komplementarno dopolnjujemo pri uporabi tehnik za površinsko analizo. Na tem področju raziskav zelo tesno sodelujemo tudi s sodelavci Kemijskega inštituta, Fakultete za kemijo in kemijsko tehnologijo Univerze v Ljubljani, Univerze v Novi Gorici, Zavoda za gradbeništvo, Tehniške univerze v Gradcu in China University of Petroleum. Slednja spada med 1 % najboljših univerz na Kitajskem, teh je več kot 5000, in je ena izmed najboljših treh univerz za naftno inženirstvo, energetiko in kemijsko inženirstvo v tej državi. V obdobju nekaj mesecev po inštalaciji smo v laboratoriju že izvedli analize za slovensko in tujo industrijo (Cinkarna Celje, Impol, BSH Hišni aparati, BIA Separations, TDK Electronics GmbH & Co OG ...).

Vsekakor je postavitve opreme prispevala k še večji globalni konkurenčnosti Univerze v Mariboru in možnosti pridobitve vrhunskih znanj na področju kemijske analize za študente FKKT UM in širše. Okrepila je razvojne potenciale, omogočila dodatna vrhunska znanja, ki ga imajo raziskovalke in raziskovalci na Univerzi v Mariboru, saj to prispeva k dodatni krepitvi zaupanja v lastne potenciale v severovzhodni Sloveniji in krepitvi samozavesti v našem okolju, kar je glede na izzive, pred katere smo postavljeni, in želje po doseganju razvojnega preboja naše regije še kako pomembno.