DK 666.112.2:546.33:539.124.164:539.184.56:535.215:546.21

Unterscheidung zwischen brücken- und nichtbrückenbildendem Sauerstoff in Natriumsilicatgläsern mit Hilfe von Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (ESCA)

Von Rolf Brückner, Berlin; Hans-Ulrich Chun, Frankfurt (Main), und Hans Goretzki, München

(Teil eines Vortrages zur 50. Glastechnischen Tagung am 18. Mai 1976 in Freiburg)

(Mitteilung aus dem Institut f. Nichtmetallische Werkstoffe, TU Berlin, dem Institut f. Physikalische Chemie, Universität Frankfurt, und der Physical Electronics Industries GmbH, München)

(Eingegangen am 28. Juni 1976)

Es wurden die Röntgen-Photoelektronenspektren (ESCA-Spektren) von Natriumsilicatgläsern mit Zusammensetzungen von 9; 16; 20 und 30 Gew.-% Na_2O aufgenommen. Die O 1s-Photoelektronenlinien zeigen einen deutlichen „chemical shift" zwischen brücken- und nichtbrückenbildendem Sauerstoff dieser Gläser, der im Mittel 2,0 eV beträgt.

Discrimination between bridging and non-bridging oxygen in sodium silicate glasses by means of X-ray induced photoelectron spectroscopy (ESCA)

The X-ray induced photoelectron spectra (ESCA) of sodium silicate glasses with compositions of 9; 16; 20 and 30 weight-% Na_2O were measured. The O 1s photoelectron peaks show a prominent „chemical shift" of 2,0 eV on the average between the „bridging" and the „non-bridging" oxygen atoms of these glasses.

Différenciation entre oxygènes pontants et non pontants dans les verres de silicate de sodium par analyse chimique par spectroscopie électronique (source X) (ESCA)

On enregistre les spectres ESCA de verres de silicate de sodium renfermant respectivement 9; 16; 20 et 30 % pondéraux de Na_2O. Les raies du spectre électronique correspondant à l'oxygène O (1 s) révèlent un déplacement dû à l'environnement chimique très net, de l'ordre de 2,0 eV en moyenne, entre les oxygènes pontants et non pontants de ces verres.

Der strukturelle Aufbau von Gläsern ist in starkem Maße von den konkurrierenden chemischen Bindungskräften zwischen den das SiO_2-Netzwerk auf- aber auch abbauenden Atomen und Ionen geprägt. Unter diese chemischen Bindungskräfte fallen sowohl die Coulombkräfte, also die rein elektrostatische Wechselwirkung der Ionen untereinander, als auch die kovalenten Bindungskräfte, besonders die zwischen netzwerkbildenden Kationen und Sauerstoff, aber auch die von diesen beiden Kräften abzuleitenden Erscheinungen, wie die koordinative Absättigung der Ionen. Die koordinative Absättigung der Ionen führt zum Aufbau charakteristischer Polyeder, vor allem des Tetraeders und des Oktaeders, durch deren räumliche Verknüpfung dann die für die Gläser typischen Netzwerke entstehen.

Um Beziehungen zwischen dem Feinbau der Glasnetzwerke und diesen chemischen Bindungskräften zu finden, muß man Methoden anwenden, die es gestatten, möglichst direkte Informationen über die Natur der chemischen Bindung der eine Glasstruktur aufbauenden Atome und Ionen zu erhalten. Solche Verfahren sind durch die Röntgen-, Auger- und Photoelektronenspektroskopie gegeben, die es im Prinzip erlauben, zwischen den verschiedenen chemischen Bindungszuständen eines Atoms in einem Molekül oder Festkörper zu unterscheiden.

1. Photoelektronenspektroskopie und chemische Bindung

Insbesondere die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (ESCA: Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) [1] hat in den letzten Jahren weitgehende Anwendungen auf zahlreichen Arbeitsgebieten gefunden, wenn es darum ging, die Art der chemischen Bindung eines Atoms in Festkörpern, aber auch an Festkörperoberflächen, festzustellen. Der der ESCA-Methode zugrunde liegende atomphysikalische Vorgang beruht darauf, daß ein Elektron einer inneren Schale eines Atoms, z. B. der K-Schale, unter der Einwirkung eines Photons der Energie $h\nu$ oder auch eines Elektrons oder Protons ausreichender Energie aus dem Atom entfernt wird. Die kinetische Energie dieses Photoelektrons kann in einem Elektronenspektrometer sehr genau gemessen werden. Aus ihr ergibt sich bei bekannter Strahlungsenergie (AlK_α-Strahlung = 1486,6 eV oder MgK_α-Strahlung = 1253,6 eV) die Ionisierungs- bzw. Bindungsenergie des emittierten Elektrons nach der Gleichung:

$$E_b = h\nu - E_{kin} - e \cdot \Phi_{sp}.$$

In der Gleichung bedeuten: E_b die Bindungsenergie relativ zum Ferminiveau des Spektrometers, $h\nu$ die Energie der eingestrahlten Quanten, E_{kin} die im Spektrometer gemessene kinetische Energie der Photoelektronen und $e \cdot \Phi_{sp}$ die Austrittsarbeit des Spektrometermetalls. Diese Bindungsenergie hängt einerseits von der Kernladungszahl Z des betreffenden Atoms ab, andererseits aber auch von der chemischen Umgebung, in der sich dieses Atom befindet. Das Potential, in dem sich das Elektron bewegt, wird nämlich von der Kernladung Z und den übrigen Elektronen, auch von denen der Bindungspartner, bestimmt. Daraus ergibt sich, daß die einzelnen Elemente des Periodensystems wegen der starken Z-Abhängigkeit der Elektronenbindungsener-

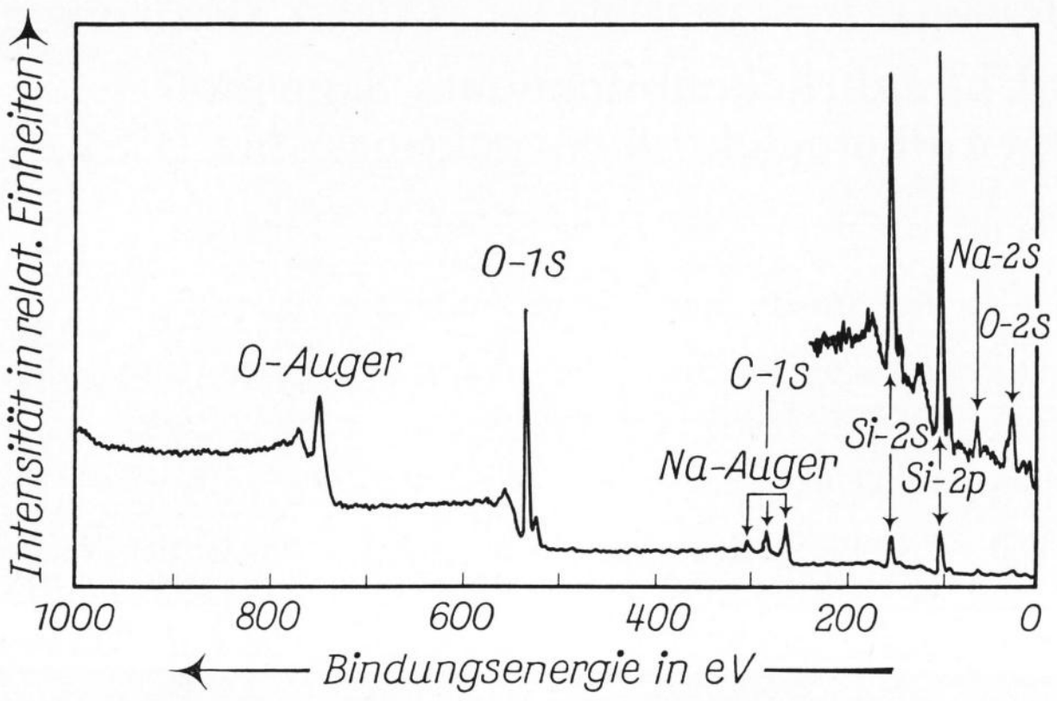

Bild 1. ESCA-Spektrum eines Natriumsilicatglases mit 9 Gew.-% Na_2O. Anregung MgK_α-Strahlung. Der Bereich von 0 bis 200 eV Bindungsenergie ist zusätzlich mit zehnfacher Verstärkung aufgenommen.

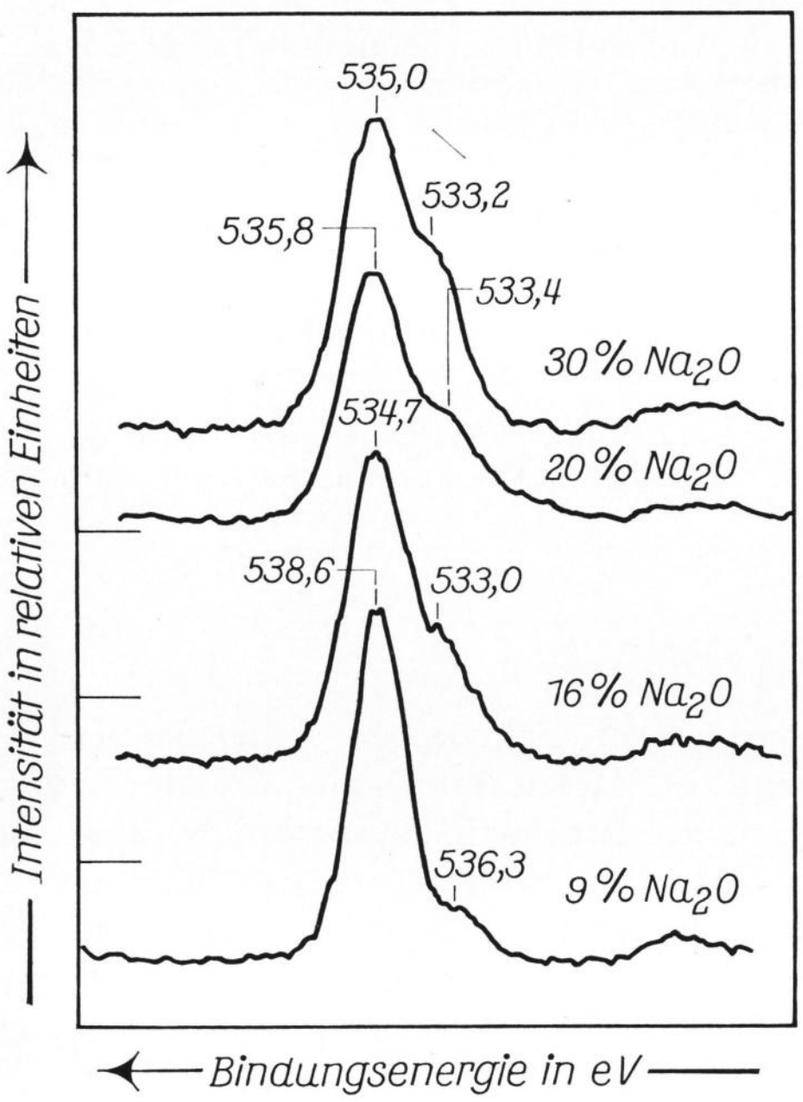

Bild 2. Intensitätsverteilung von O 1s-Elektronen aus Natriumsilicatgläsern. Anregung MgK_α-Strahlung.

Die Lagen der Linien auf der Energieskala hängen noch von der Größe eines elektrostatischen Aufladungseffektes der Probenoberfläche bei der Messung ab; sie können deshalb noch nicht ohne weiteres von Probe zu Probe miteinander verglichen werden. Auf den „chemical shift" zwischen brücken- und nichtbrückenbildendem Sauerstoff hat dies aber keinen Einfluß. Man erkennt deutlich die Zunahme der Photoelektronen-Intensität der Trennstellen-Sauerstofflinie mit steigendem Na_2O-Gehalt der Proben auf Kosten der Intensität der Brücken-Sauerstofflinie.

gien energetisch weit auseinanderliegende Linien im Photoelektronenspektrum zeigen.

2. Ergebnisse und Deutung

Bild 1 enthält als Beispiel das mit dem PHI-Modell 548, ESCA-Auger-Elektronenspektrometer (Firma Physical Electronics Industries) aufgenommene Photoelektronen-Übersichtsspektrum eines Natriumsilicatglases mit 9 Gew.-% Na_2O. Man erkennt die energetisch sehr weit auseinanderliegenden Linien der in der Probe enthaltenen Elemente Silicium, Sauerstoff und Natrium. Ein solches Spektrum kann grundsätzlich zur Elementidentifizierung und auch zur quantitativen Bestimmung (Relativwerte) der Komponenten in einer Glasprobe dienen.

Die chemischen Effekte auf die Bindungsenergien der inneren Elektronen zeigen sich dagegen in vergleichsweise kleinen Verschiebungen der Photoelektronenlinien, den sogenannten „chemical shifts", die in der Größenordnung einiger Elektronenvolt liegen. Diese „chemical shifts" hängen in erster Näherung von der Elektronendichte am Ort des betreffenden Atoms ab. Sie können auf der Grundlage theoretischer Modellvorstellungen im Hinblick auf die Art der vorliegenden chemischen Bindung interpretiert werden [2].

In Silicatgläsern vom allgemeinen Typ n $Me_xO_y \cdot$ m SiO_2 (Me_xO_y: Metalloxid) befinden sich die Sauerstoffatome in mindestens zwei verschiedenen, geometrisch unterschiedlichen Lagen und chemisch unterschiedlichen Bindungszuständen, einmal als Brücken-Sauerstoff zwischen zwei Siliciumatomen (Si–O–Si), zum anderen als Nichtbrücken-Sauerstoff (bzw. „Trennstellen"-Sauerstoff) zwischen einem Silicium- und einem Metallatom bzw. Metallion ($Si–O^-M^+$ im Falle eines einwertigen Metallions).

Röntgen-, Auger- und Photoelektronenspektroskopie könnten im Prinzip dazu dienen, zwischen diesen chemisch unterschiedlichen Sauerstoffatomen in Silicatgläsern zu unterscheiden. Brückner, Poch und Vollath [3] versuchten, mit Hilfe einer Makrosonde aus den Sauerstoff-Röntgenspektren (OK-Spektren) eine Unterscheidungsmöglichkeit zwischen brückenbildendem und Trennstellen-Sauerstoff in der Netzwerkstruktur von Gläsern des Systems n $Na_2O \cdot$ m SiO_2 zu finden. Auch in der Fortsetzung dieser Untersuchungen durch Brückner, Wiech, Zöpf und Chun [4] zeigte sich, daß die OK-Spektren nur wenig Information über chemische Effekte in der Glasstruktur liefern, im Gegensatz zu den SiK_α- und SiK_β-Linien, an denen deutlich nachweisbare Effekte auftreten.

Es wurde nun, wie seit langem geplant, die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (ESCA-Methode) zur Lösung dieses Problems angewendet. Die Messungen der Spektren erfolgten mit dem ESCA-Auger-Elektronenspektrometer PHI-Modell 548 der Firma Physical Electronics Industries [5]. Als Anregungsstrahlung wurde die MgK_α-Strahlung verwendet (1253,6 eV).

Die Photoelektronenspektroskopie vermittelt ausschließlich Informationen über die chemische Zusammensetzung und die Bindungszustände der obersten Atomlagen eines Festkörpers. Die Austrittstiefe dieser Elektronen beträgt etwa 20 Å. Adsorbierte Gasmoleküle können daher zusätzliche Effekte hervorrufen. Um dies zu vermeiden, wurden die Proben unter UHV-Bedingungen mit einer Brechvorrichtung in der Meßkammer gebrochen und die frischen Bruchflächen unmittelbar danach analysiert.

Bild 2 zeigt die Intensitäts-Energie-Verteilung der O 1s-Photoelektronen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Gläser. Man beobachtet auf der niederenergetischen Seite eine mit steigendem Na_2O-Gehalt anwachsende Komponente, die dem Nichtbrücken-Sauerstoff zuzuordnen ist. Der Abstand zwischen der Hauptlinie, die dem brückenbildenden Sauerstoff entspricht, und der niederenergetischen Komponente beträgt im Mittel 2,0 eV. Die quantitative Auswertung ergibt für das Glas mit 9 Gew.-% Na_2O für den Anteil des Trennstellen-Sauerstoffs am Gesamt-Sauerstoff 9,1 % in sehr guter Übereinstimmung mit dem aus

der bekannten Zusammensetzung berechneten Wert von 9,15 %. Bei den Gläsern mit den höheren Na_2O-Gehalten zeigen sich dagegen Abweichungen zwischen den gemessenen und den berechneten Werten, deren Ursachen noch analysiert werden müssen.

Ergänzende Messungen an Natriumsilicatglasflächen, die eine Stunde lang der Atmosphäre ausgesetzt waren, zeigten keine klare Trennung der beiden O 1s-Sauerstoffzustände. Durch adsorbierte OH-Gruppen erschien der niederenergetische Teil dieser Linie asymmetrisch verbreitert.

Der Versuch, die Bruchflächen durch Argonionen-Beschuß in der Meßkammer zu reinigen, hatte eine empfindliche Natriumabnahme zur Folge. Bereits nach wenigen Minuten Ionenbeschuß ging die Intensität der Natriumlinien stark zurück und ebenso die Intensität der Trennstellen-Sauerstofflinie um etwa 60 % zugunsten der Brücken-Sauerstofflinie.

Aus diesen Ergebnissen kann gefolgert werden, daß für die Untersuchung der Bindungszustände von Gläsern mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie ausschließlich im UHV erzeugte Bruchflächen verwendet werden können. Weitere Informationen über „chemical shifts" in SiO_2-Metalloxidgläsern dürften sich aus der genaueren Analyse der Si 2p-, O 2s-, Na 2s- und wahrscheinlich auch der O-Auger-Linien ergeben. Mit Hilfe der kombinierten Meßresultate aus Röntgen-, Auger- und Photoelektronenspektroskopie [4] könnten dann auch Aussagen über die in Alkalisilicatgläsern vorliegenden Mikroheterogenitäten (Phasentrennungen) gemacht werden. Darüber hinaus ergibt sich ein breites Variationsfeld, auf das Messungen dieser Art ausgedehnt werden können, wobei die gesamte Variationsbreite der chemischen Zusammensetzung sowohl silicatischer und nichtsilicatischer als auch oxidischer und nichtoxidischer Gläser eingeht.

3. Literatur

[1] Siegbahn, K. u. a.: ESCA: Atomic, molecular and solid state structure studied by means of electron spectroscopy. Upsala: Almqvists-Boktryckeri 1967.

[2] Hohlneicher, G.: Entwicklungen und Tendenzen in der Photoelektronenspektroskopie. Ber. Bunsenges. phys. Chem. **78** (1974) S. 1125 – 1140.

[3] Brückner, R.; Poch, W. und Vollath, D.: Röntgenspektroskopische Untersuchung der $O_{k\alpha}$-Linie einiger Oxide und Gläser. Glastechn. Ber. **42** (1969) S. 322 – 324.

[4] Wiech, G.; Zöpf, E.; Chun, H.-U. und Brückner, R.: X-ray spectroscopic investigation of the structure of silica, silicates and oxides in the crystalline and vitreous state. J. Non-Crystalline Solids **21** (1976) Nr. 2, S. 251 – 261.

[5] Palmberg, P. W.: A combined ESCA and Auger spectrometer. J. Vac. Sci. Technol. **12** (1975) S. 379 – 384.

76R1159