

FILIPPO MANGOLINI<sup>1</sup>, JOHN BRANDON MCCLIMON<sup>2</sup>, ROBERT W. CARPICK<sup>3</sup><sup>1</sup>INSTITUTE OF FUNCTIONAL SURFACES, SCHOOL OF MECHANICAL ENGINEERING, UNIVERSITY OF LEEDS (UK)<sup>2</sup>DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING, UNIVERSITY OF PENNSYLVANIA, PHILADELPHIA (USA)<sup>3</sup>DEPARTMENT OF MECHANICAL ENGINEERING AND APPLIED MECHANICS, UNIVERSITY OF PENNSYLVANIA, PHILADELPHIA (USA)

F.MANGOLINI@LEEDS.AC.UK

# DETERMINAZIONE QUANTITATIVA DELLO STATO D'IBRIDIZZAZIONE DEL CARBONIO TRAMITE SPETTROSCOPIA DI ASSORBIMENTO DI RAGGI X

*La spettroscopia di assorbimento di raggi X (near edge X-ray absorption fine structure, NEXAFS) è una delle tecniche analitiche di superficie più utilizzate per la caratterizzazione dallo stato di legame e ordine strutturale del carbonio nei materiali carboniosi. Il lavoro qui presentato costituisce un'analisi della metodologia comunemente utilizzata per la valutazione quantitativa dello stato d'ibridizzazione del carbonio tramite spettroscopia NEXAFS.*

I materiali a base di carbonio (grafene, fullereni, nanotubi, carbonio amorfo) sono recentemente diventati d'interesse strategico per numerose applicazioni tecnologicamente avanzate [1, 2]. Alla luce della forte dipendenza delle proprietà di tali materiali dallo stato d'ibridizzazione, ordine strutturale locale, e grado d'idrogenazione del carbonio, la caratterizzazione di questi materiali necessita metodi analitici quantitativi accurati [3].

Fra le tecniche di analisi di superficie, la spettroscopia fotoelettronica di raggi X (XPS) [4-14], la spettroscopia di perdita di energia (EELS) [15-18], e la spettroscopia di assorbimento di raggi X (NEXAFS) [9, 19-26] sono largamente utilizzate per la caratterizzazione dei materiali carboniosi [3].

La spettroscopia XPS permette l'identificazione degli elementi negli strati superficiali dei materiali, la determinazione del loro stato di legame e la quantificazione della loro concentrazione atomica percentuale [27]. Nel caso dei materiali a base di carbonio, la caratterizzazione XPS dello stato d'ibridizzazione del carbonio è normalmente eseguita tramite l'impiego di procedure di *curve-fitting* del segnale fotoelettronico del carbonio 1s (C1s)

ed utilizzando due componenti distinte per il carbonio sp<sup>3</sup> e sp<sup>2</sup> [4-8, 14, 28, 29]. Tuttavia, l'analisi accurata di campioni di riferimento (grafite e diamante) ha recentemente evidenziato che la posizione dei segnali fotoelettronici C1s per il carbonio sp<sup>3</sup> e sp<sup>2</sup> non è significativamente differente [4, 5]. La determinazione della frazione di atomi di carbonio ibridizzati sp<sup>2</sup> può comunque essere effettuata tramite la spettroscopia XPS utilizzando il segnale Auger del carbonio (KLL) [4, 5, 10, 11, 13, 29].

La spettroscopia EELS è attualmente il metodo di maggiore utilizzo in ambiente di ricerca per ricavare la frazione di atomi di carbonio in stato sp<sup>2</sup>. Anche se la spettroscopia EELS permette la determinazione dello stato d'ibridizzazione del carbonio tramite l'analisi della regione "low loss" (fra 0 e 40 eV) e la regione "high loss" (acquisizione del segnale C1s) [3, 15-18], questo metodo analitico necessita la rimozione del film dal substrato e la preparazione di lamelle in cross-section. Inoltre, l'acquisizione del segnale C1s viene effettuata con bassa risoluzione in energia (~0,5 eV) [3, 30].

La spettroscopia NEXAFS non soffre dei due limiti

Il dott. Mangolini è stato insignito del "Premio Mazzucotelli" durante il convegno ISA2016 svoltosi a Matera dal 29 maggio al 1° giugno 2016.



sperimentali della spettroscopia EELS poiché non richiede metodi avanzati per la preparazione dei campioni e l'acquisizione dei segnali C1s è eseguita con una risoluzione in energia di circa 0,1 eV. L'adeguatezza della spettroscopia NEXAFS per lo studio della configurazione di legame e dello stato d'ibridizzazione del carbonio negli strati superficiali dei materiali carboniosi deriva dalla possibilità di risolvere efficacemente picchi corrispondenti alla promozione di elettroni appartenenti ad orbitali atomici 1s in diversi orbitali di antelegame ( $\pi^*$  e  $\sigma^*$ ) [19, 20, 31-40]. Inoltre, l'analisi della dipendenza dell'intensità di tali picchi dall'angolo d'incidenza della radiazione polarizzata permette lo studio dell'orientazione di nanomateriali [41-43] e molecole assorbite [44].

Tuttavia, l'acquisizione e l'elaborazione dei dati NEXAFS è particolarmente difficoltosa nel caso dei materiali a base di carbonio. In aggiunta alle problematiche connesse alla calibrazione dell'energia dei fotoni X incidenti, alla normalizzazione dell'intensità spettrale e alla rimozione della funzione di trasmissione della linea di luce e degli effetti dovuti a instabilità del fascio X [45-47], l'analisi accurata degli spettri NEXAFS C1s necessita la rimozione degli artefatti spettrali dovuti alla presenza di contaminazione carboniosa sugli elementi ottici delle linee di luce [46], nonché la rimozione del contributo della contaminazione presente sulla superficie dei materiali da esposizione all'atmosfera [9]. Numerosi metodi per l'elaborazione degli spettri NEXAFS sono stati riportati in letteratura e permettono efficacemente la rimozione degli artefatti sopra elencati [9, 45-47]. Nonostante il vasto utilizzo della spettroscopia NEXAFS per lo studio dei materiali carboniosi, la metodologia comunemente utilizzata per la valutazione quantitativa dello stato d'ibridazione del carbonio tramite spettroscopia NEXAFS non è stata mai analizzata in dettaglio. Nella comunicazione recentemente pubblicata in *Analytical Chemistry* (2016, **88**(5), 2817), gli autori del presente lavoro hanno esaminato il metodo analitico per la determinazione della frazione di carbonio  $sp^2$  e analizzato le sorgenti d'incertezza ed errore nell'analisi quantitativa.

La metodologia per la determinazione quantitativa dello stato d'ibridizzazione del carbonio tramite spettroscopia NEXAFS si basa sull'intensità relativa

dei picchi  $C1s \rightarrow \pi^*$  e  $C1s \rightarrow \sigma^*$ . La procedura è illustrata in Fig. 1 per un campione di carbonio amorfo idrogenato (a-C:H): l'intensità del picco  $C1s \rightarrow \pi^*$  viene ottenuta tramite *fitting* con una gaussiana [9, 33], mentre l'intensità del segnale  $C1s \rightarrow \sigma^*$  viene ricavata integrando numericamente lo spettro in un intervallo energetico ( $x_1-x_2$ ). La frazione di carbonio  $sp^2$  nel campione in studio ( $f_{sp^2}$ ) è calcolata confrontando il rapporto di tali aree con quello ottenuto da un campione di riferimento con percentuale di carbonio  $sp^2$  noto (solitamente grafite pirolytica altamente orientata, HOPG) [9, 21, 33, 38]:

$$f_{sp^2} = [I_{sam}^{\pi^*} / I_{sam}(\text{DE})] / [I_{ref}^{\pi^*} / I_{ref}(\text{DE})] \quad (1)$$

dove  $I_{sam}^{\pi^*}$  e  $I_{ref}^{\pi^*}$  sono, rispettivamente, le aree dei picchi  $C1s \rightarrow \pi^*$  per il campione in studio e per il

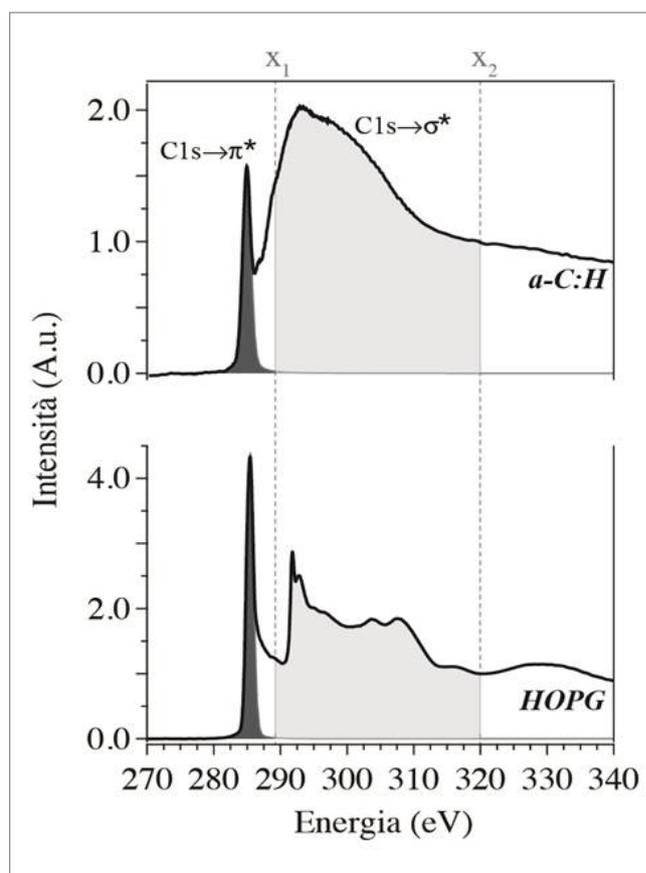


Fig. 1 - Spettri NEXAFS del livello C1s per un campione di carbonio amorfo idrogenato (a-C:H) e grafite pirolytica altamente orientata (HOPG). La determinazione quantitativa della frazione di carbonio in stato di ibridazione  $sp^2$  si basa sull'intensità relativa dei picchi  $C1s \rightarrow \pi^*$  e  $C1s \rightarrow \sigma^*$ . L'intensità del picco  $C1s \rightarrow \pi^*$  viene ottenuta tramite *fitting* con una gaussiana [9, 33], mentre l'intensità del segnale  $C1s \rightarrow \sigma^*$  viene ricavata integrando numericamente lo spettro in un intervallo energetico ( $x_1-x_2$ )

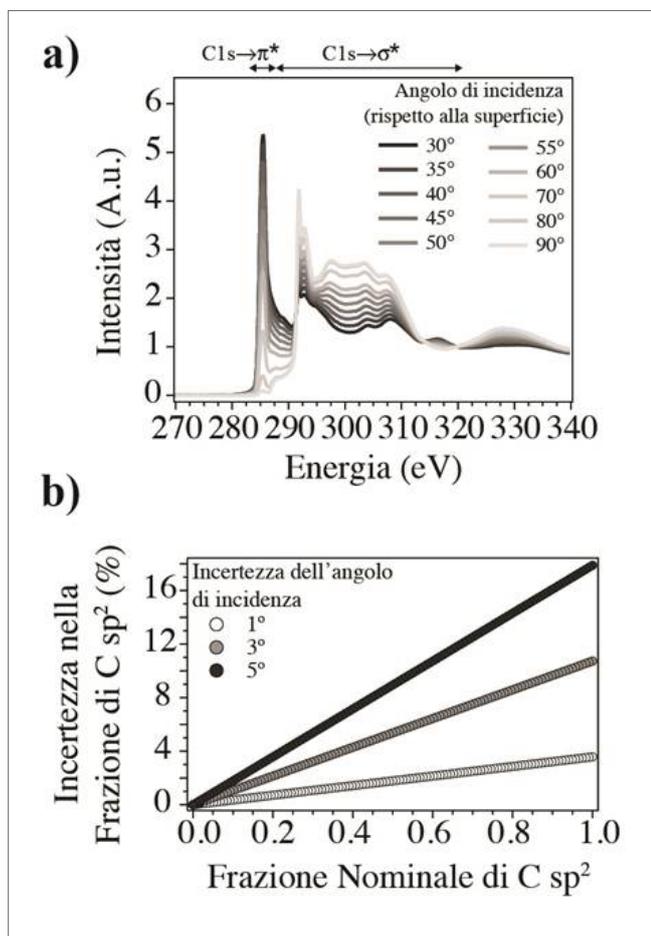


Fig. 2 - a) Spettri NEXAFS del livello C1s per un campione di grafite pirolitica altamente orientata (HOPG) acquisiti a differenti angoli d'incidenza dei fotoni X (rispetto alla superficie); b) incertezza nella frazione di carbonio sp<sup>2</sup> dovuta ad incertezze nella posizione angolare del campione di riferimento (HOPG) in funzione della frazione nominale di carbonio sp<sup>2</sup> nel campione in studio

campione di riferimento, mentre  $I_{\text{sam}}(\text{DE})$  e  $I_{\text{ref}}(\text{DE})$  sono le aree ottenute integrando lo spettro del campione in studio e del campione di riferimento fra due limiti ( $x_1$  e  $x_2$ ).

L'analisi della letteratura ha evidenziato inconsistenze nella definizione dei limiti di integrazioni ( $x_1$ - $x_2$ ) utilizzati per la determinazione dell'area del segnale C1s→σ\* (289-295 eV [48], 294-301 eV [24, 25], 293-302 eV [21], 288,6-325 eV [33], 289-325 eV [32], and 288,6-320 eV [9]), nonché nelle condizioni sperimentali utilizzate durante l'acquisizione dello spettro della grafite pirolitica altamente orientata (in particolare, l'angolo d'incidenza del fascio X, e.g., 55° rispetto alla superficie [33] o 45° [9, 21]). La definizione dell'angolo d'incidenza dei fotoni X è di particolare importanza

nel caso della grafite pirolitica altamente orientata a causa della dipendenza dell'intensità relativa dei picchi C1s→π\* e C1s→σ\* dalla direzione del vettore del campo elettrico del fascio di raggi X (Fig. 2a) [47].

La derivazione teorica delle condizioni sperimentali per l'acquisizione dello spettro NEXAFS della grafite HOPG ha permesso la determinazione dell'angolo d'incidenza dei raggi X (rispetto alla superficie) in corrispondenza del quale i picchi π\* e σ\* contribuiscono equamente allo spettro NEXAFS:

$$\theta_c = \cos^{-1}(1/2P)^{1/2} \quad (2)$$

dove P è il fattore di polarizzazione del fascio di raggi X ( $P = |E_{\parallel}|^2 / (|E_{\parallel}|^2 + |E_{\perp}|^2)$ ) [47] ( $P=0,85$  nel caso delle linee di luce utilizzate nel lavoro presente [44, 49]). Nel caso di raggi X polarizzati linearmente ( $P=1$ ),  $\theta_c$  risulta uguale a 45°, mentre nel caso di raggi X polarizzati ellitticamente con un fattore di polarizzazione di 0.85,  $\theta_c$  risulta uguale a 40°. Tale risultato evidenzia che le condizioni sperimentali utilizzate in molti lavori pubblicati in letteratura per l'acquisizione dello spettro di riferimento HOPG, in cui l'angolo d'incidenza dei raggi X è 55° rispetto alla superficie della grafite, non sono corrette.

La marcata dipendenza dell'intensità relativa dei picchi C1s→π\* e C1s→σ\* dalla direzione del vettore del campo elettrico del fascio di raggi X nel caso dello spettro del campione di riferimento (HOPG) pone ulteriori problemi per la determinazione della frazione del carbonio sp<sup>2</sup> per i materiali a base di carbonio. Infatti, incertezze nella posizione angolare della grafite pirolitica altamente orientata rispetto alla direzione del fascio di raggi X possono risultare in incertezze nell'analisi quantitativa. L'acquisizione di spettri HOPG a differenti angoli d'incidenza ( $\theta$ ) del fascio X (Fig. 2a) ha permesso la derivazione di un'espressione analitica per la dipendenza dell'intensità relativa dei picchi C1s→π\* e C1s→σ\* dall'angolo  $\theta$ . Tale espressione è stata in seguito utilizzata per la valutazione dell'incertezza nella frazione di carbonio sp<sup>2</sup> in funzione dell'incertezza dell'angolo di incidenza ( $\theta$ ). Nel caso di un'incertezza di 1° in  $\theta$ , l'incertezza nella frazione di carbonio in stato d'ibridizzazione sp<sup>2</sup> aumenta linearmente con la frazione nominale di carbonio sp<sup>2</sup> fino a un valore di 3,6% nel caso di un rivestimento



con una frazione di carbonio  $sp^2$  di 1,0 (Fig. 2b). Come riportato in precedenza, l'intensità del segnale  $C1s \rightarrow \sigma^*$  viene ricavata integrando numericamente lo spettro in un intervallo energetico ( $x_1$ - $x_2$ ). Alla luce dell'utilizzo di differenti limiti d'integrazione in letteratura, l'effetto di tali limiti sull'analisi quantitativa della frazione di carbonio  $sp^2$  è stato studiato nel caso di un campione di carbonio amorfo idrogenato. I risultati hanno evidenziato che la variazione del limite inferiore di integrazione ( $x_1$ ) fra 286,6 eV e 295 eV (tenendo il limite di integrazione superiore fisso a 320 eV) non comporta variazioni significative nella frazione di carbonio  $sp^2$  calcolata. Al contrario, la variazione del limite superiore d'integrazione ( $x_2$ ) (tenendo il limite di integrazione inferiore fisso a 286,6 eV) ha mostrato una variazione significativa dei risultati per valori di  $x_2$  inferiori a 310 eV. Questi risultati dimostrano che, per la quantificazione dello stato d'ibridazione del carbonio tramite spettroscopia NEXAFS, l'intensità del segnale  $C1s \rightarrow \sigma^*$  deve essere ottenuta con un limite d'integrazione inferiore ( $x_1$ ) arbitrario fra 286,6 eV e 295 eV, mentre il limite di integrazione superiore ( $x_2$ ) non deve essere fissato ad energie inferiori a 310 eV.

La caratterizzazione di un rivestimento amorfo carbonioso tramite spettroscopia NEXAFS, XPS e Raman ha infine evidenziato un accordo fra i risultati NEXAFS ottenuti con uno spettro di riferimento acquisito ad un angolo di incidenza di  $40^\circ$  ( $f_{sp^2} = 0,44 \pm 0,03$ ) e i risultati ottenuti tramite spettroscopia XPS ( $f_{sp^2} = 0,48 \pm 0,02$ ) [5] e Raman ( $f_{sp^2} = 0,45 \pm 0,01$ ) [50]. Al contrario, l'acquisizione dello spettro HOPG ad un angolo di incidenza di  $55^\circ$  risulta in differenze significative: la frazione di carbonio  $sp^2$  ottenuta dai risultati NEXAFS ( $f_{sp^2} = 0,77 \pm 0,03$ ) è notevolmente superiore a quella ottenuta dalla spettroscopia XPS e Raman. Questi risultati evidenziano l'importanza dell'utilizzo del corretto angolo d'incidenza del fascio X per l'acquisizione dello spettro di riferimento HOPG.

In conclusione, il presente lavoro ha rivisitato la metodologia per la valutazione quantitativa dello stato d'ibridazione del carbonio tramite spettroscopia NEXAFS, la quale è basata sull'analisi di un campione di riferimento (solitamente grafite pirolitica altamente orientata HOPG) oltre al campione in studio. Inconsistenze nell'utilizzo di tale metodologia sono state evidenziate nella letteratura.

La derivazione teorica delle condizioni sperimentali per l'acquisizione dello spettro di riferimento NEXAFS (HOPG) ha fornito un metodo specifico per l'uso della spettroscopia NEXAFS per la determinazione dello stato di legame del carbonio e permesso lo studio delle sorgenti d'incertezza nell'analisi quantitativa. La caratterizzazione di un rivestimento amorfo carbonioso tramite spettroscopia NEXAFS ha evidenziato un accordo fra i risultati NEXAFS e quelli ottenuti tramite spettroscopia fotoelettronica a raggi X e spettroscopia Raman.

*Per ulteriori informazioni:* F. Mangolini, J.B. McClimon, R.W. Carpick, *Analytical Chemistry*, 2016, **88**(5), 2817, DOI 10.1021/acs.analchem.5b04525.

### Ringraziamenti

F.M. ringrazia il Gruppo di Spettroscopia Analitica della Divisione di Chimica Analitica della Società Chimica Italiana per il Premio Ambrogio Mazzucottelli. Un particolare ringraziamento va agli organizzatori dell'Incontro di Spettroscopia Analitica 2016 svoltosi a Matera per l'opportunità di presentare il lavoro e l'invito alla stesura di questo articolo.

### BIBLIOGRAFIA

- [1] Tribology of Diamond-Like Carbon Films, C. Donnet, A. Erdemir (Eds.), Springer, New York, 2008.
- [2] C. Donnet, A. Erdemir, Tribology of Diamond, Diamond-Like Carbon, and Related Films, CRC Press, 2001.
- [3] J. Robertson, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2002, **37**(4-6), 129.
- [4] S. Kaciulis, *Surface and Interface Analysis*, 2012, **44**(8), 1155.
- [5] F. Mangolini *et al.*, *Applied Physics Letters*, 2013, **103**(16), 161605.
- [6] A. Mezzi, S. Kaciulis, *Surface and Interface Analysis*, 2010, **42**(6-7), 1082.
- [7] J.C. Lascovich *et al.*, *Applied Surface Science*, 1999, **152**(1-2), 10.
- [8] J. Filik *et al.*, *Diamond and Related Materials*, 2003, **12**(3-7), 974.
- [9] F. Mangolini *et al.*, *Anal Chem.*, 2014, **86**(24), 12258.
- [10] S. Kaciulis *et al.*, *Surface and Interface Analysis*, 2014, **46**(10-11), 966.
- [11] B. Lesiak *et al.*, *Physica Status Solidi (b)*,

- 2010, **247**(11-12), 2838.
- [12] G. Speranza *et al.*, *Diamond and Related Materials*, 2004, **13**(3), 445.
- [13] J. Zemek *et al.*, *Applied Surface Science*, 1998, **133**(1-2), 27.
- [14] J. Diaz *et al.*, *Physical Review B*, 1996, **54**(11), 8064.
- [15] A.C. Ferrari *et al.*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2000, **266-269**, 765.
- [16] S.D. Berger *et al.*, *Philosophical Magazine Letters*, 1988, **57**(6), 285.
- [17] J. Kulik *et al.*, *Physical Review B*, 1995, **52**(22), 15812.
- [18] Y. Wang *et al.*, *Journal of Materials Research*, 1990, **5**(11), 2378.
- [19] D.S. Grierson *et al.*, *Journal of Applied Physics*, 2010, **107**(3), 033523.
- [20] C. Lenardi *et al.*, *Journal of Applied Physics*, 1999, **85**(10), 7159.
- [21] S. Osswald *et al.*, *Journal of the American Chemical Society*, 2006, **128**(35), 11635.
- [22] F.L. Coffman *et al.*, *Applied Physics Letters*, 1996, **69**(4), 568.
- [23] J. Díaz *et al.*, *Physical Review B*, 2001, **64**(12), 125204.
- [24] R. Gago *et al.*, *Surface Science*, 2001, **482-485**, 530.
- [25] R. Gago *et al.*, *Journal of Applied Physics*, 2000, **87**(11), 8174.
- [26] C. Lenardi *et al.*, *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, 2005, **46**(3), 441.
- [27] Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy, D. Briggs, J.T. Grant (Eds.), IM Publications, 2003.
- [28] Y. Mizokawa *et al.*, *Surface Science*, 1987, **182**(3), 431.
- [29] Y. Mizokawa *et al.*, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 1987, **5**(5), 2809.
- [30] R.F. Egerton. An Introduction to EELS, Springer, 2011, p. 1.
- [31] A.R. Konicek *et al.*, *Tribology Letters*, 2011, **44**(1), 99.
- [32] A.R. Konicek *et al.*, *Physical Review Letters*, 2008, **100**(23), 235502.
- [33] A.V. Sumant *et al.*, *Diamond and Related Materials*, 2007, **16**(4-7), 718.
- [34] A.V. Sumant *et al.*, *Advanced Materials*, 2005, **17**(8), 1039.
- [35] Y.S. Li *et al.*, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2010, **2**(2), 335.
- [36] J. Diaz *et al.*, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1999, **101-103**, 545.
- [37] R. Gago *et al.*, *Journal of Applied Physics*, 2000, **87**(11), 8174.
- [38] A. Saikubo *et al.*, *Diamond and Related Materials*, 2008, **17**(7-10), 1743.
- [39] B.J. Schultz *et al.*, *Nat. Commun.*, 2011, **2**, 372.
- [40] D. Pacilé *et al.*, *Physical Review Letters*, 2008, **101**(6), 066806.
- [41] T. Hemraj-Benny *et al.*, *Small*, 2006, **2**(1), 26.
- [42] T. Maruyama *et al.*, *Diamond and Related Materials*, 2011, **20**(10), 1325.
- [43] A.D. Winter *et al.*, *Langmuir*, 2013, **29**(51), 15822.
- [44] J. Genzer *et al.*, *Journal of Applied Physics*, 2002, **92**(12), 7070.
- [45] A. Schöll *et al.* *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2003, **129**(1), 1.
- [46] B. Watts *et al.*, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2006, **151**(2), 105.
- [47] J. Stohr, NEXAFS Spectroscopy, Springer-Verlag, 1992.
- [48] R. Gago *et al.*, *Physical Review B*, 2005, **72**(1), 014120.
- [49] K.E. Sohn *et al.*, *Langmuir*, 2009, **25**(11), 6341.
- [50] F. Rose *et al.*, *Journal of Applied Physics*, 2014, **116**(12), 123516.

## Quantitative Evaluation of the Carbon Hybridization State by X-ray Absorption Spectroscopy

Near edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectroscopy is one of the mostly widely used surface-analytical techniques for the characterization of the local bonding configuration of carbon in carbon-based materials. The present work critically assesses the common methodology for quantitatively evaluating the carbon hybridization state using NEXAFS measurements.