

5.7 Relaxace a rekonstrukce atomové struktury

Uspořádané povrchy lze rozdělit do dvou skupin

- povrchy, které mají jednotkovou buňku mřížky stejnou jako průmět objemové jednotkové buňky do roviny povrchu
- povrchy, které jsou charakterizované jednotkovými buňkami, jejichž rozměry jsou celistvým násobkem rozměrů objemové jednotkové buňky
- povrchy, které vykazují jiné pravidelné uspořádání

Povrchové struktury patřící do druhé a třetí skupiny se vytvářejí buď při adsorpci cizích atomů na povrchu, nebo v důsledku relaxace atomů substrátu (změna polohy atomů vzhledem k mřížkovým polohám základní, neporušené mřížky) či rekonstrukce povrchu.

Jev relaxace povrchových atomů lze vysvětlit nejlépe na případu chování atomů sousedících s vakancí v objemu krystalu. Vyjmeme-li jeden atom z rovnovážné mřížkové polohy v objemu krystalu, pak se atomy nepatrně posunou k místu vakance, protože nejsou drženy ve svých pravidelných polohách odpudivými silami vyjmutého atomu.

Výhodnost relaxace vyplývá i z úvah o energii tvorby vakance. K vyjmutí atomu z tuhé mřížky, která nerelaxuje, je potřeba zhruba kohezní energie, tj. energie potřebná k rozdělení pevné látky na atomy v nekonečné vzdálenosti od sebe přepočtené na jeden atom. Ve skutečnosti se ale zjistilo, že k vytvoření vakance je potřeba energie daleko menší, např. pro křemík je kohezní energie 4,6 eV a volná energie tvorby vakance je 2,3 eV. Energie spojená s relaxací může být tedy dosti velká.

Atomy mohou také relaxovat ven z roviny povrchu. Podle charakteru atomové vazby se mohou povrchové atomy přesunout ze svých pravidelných poloh do jiných poloh, které vykazují jiné pravidelné uspořádání, čímž vzniká nová povrchová struktura - dochází k rekonstrukci povrchu. Existuje několik fyzikálních důvodů rekonstrukce: rehybridace vazeb povrchových atomů, vznik odpudivých dipólových interakcí, rozdíl konstant pružnosti povrchové a objemové mřížky, existence silných el. polí v polárních rovinách vícesložkových látek (GaAs apod.). Jev rekonstrukce je charakteristický pro polovodiče na rozdíl od kovů, které obvykle rekonstrukci nevykazují.

K popisu povrchových struktur se používá zkrácené značení, které vztahuje povrchovou strukturu k objemové jednotkové buňce. Obsahuje údaj o druhu látky, o rovině povrchu vzhledem ke krystalovým osám a údaj o povrch. uspořádání, např. Si (111) - (1x1).

5.8 Metody získávání čistých povrchů

5.8.1 Tepelná desorpce

Dodáme-li adsorbované látce dostatečnou energii ve formě tepla, neudrží se adsorbované částice na povrchu a dojde k desorpci. Rychlost desorpce, tj. počet částic opouštějící jednotku povrchu za jednu sekundu je

$$v_{\text{des}} = n_s \frac{1}{\tau_0} \exp\left(-\frac{Q_{\text{ads}}}{kT}\right), \quad (5.23)$$

kde n_s je povrchová koncentrace adsorbovaných částic, τ_0 je doba kmitu oscilací částic vázaných na povrchu, Q_{ads} je adsorpční energie, T je teplota. Pro každý systém je možné stanovit teplotu nutnou pro dokonalé vyčištění povrchu (vakuum!) od dané adsorbované látky. Žhavení se provádí

1. přímým průchodem proudem

2. radiací

3. bombardováním elektrony (z opačné strany, jinak změny na povrchu)

Výhody: experimentální jednoduchost;

Nevýhody:

- Protože teploty, které musíme použít, jsou většinou dost vysoké (≥ 1000 K), hodí se tato metoda pouze pro látky s dostatečně vysokým bodem tání a pro látky, které při použitých teplotách nedissociují.
- Při pomalém zahřívání a udržování vzorku na vysoké teplotě nastává difuze nečistot z objemu.
- Díky tepelné desorpci může dojít k porušení stechiometrie a naleptávání povrchu krystalu.
- Nelze odstranit libovolnou nečistotu.

5.8.2 Desorpce v silném el. poli

Kov je kladným pólem. Je-li el. pole dost silné (řádově 10^8 V/cm), může se hladina valenčního elektronu adsorbované látky vyrovnat s Fermiho hladinou kovu, resp. se dostat těsně nad ni. V tomto případě je umožněno protunelování elektronu do kovu. Z atomu se stává kladný iont, který je elektrostatickými silami odmrštěn od kladného povrchu kovu. Nejsnadněji lze realizovat desorpci elektropozitivních adsorbátů, je však možné desorbovat i látky elektronegativní, ovšem potřebná pole jsou větší a může dojít i k vytrhávání vlastních atomů (tzv. vypařování v poli). Tento způsob čištění je usnadněn při zahřátí (větší migrace).

Nevýhody: omezeno na materiály, ze kterých umíme a chceme vyrobit velmi ostrý hrot (pod $1 \mu\text{m}$), a na kovy.

5.8.3 Desorpce elektronovým bombardováním

Přímé ostřelování zkoumaného povrchu elektrony relativně nízkých energií (50–200 eV), takže zahřátí je nepatrné. Jedná se pravděpodobně o přechod adsorbované částice do excitovaného stavu, který může být k povrchu vázán slaběji nebo vůbec.

5.8.4 Iontové bombardování

- Používají se těžší ionty, většinou Ar nebo Xe. Díky své hmotnosti předávají ionty účinně energii povrchové částici. Je důležitá čistota pracovního plynu a správné soustředění svazku (pozor na rozprašování okolních materiálů!).

Výhody:

- univerzální metoda pro libovolnou látku
- umožňuje postupné odprašování.

Nevýhody:

- u dielektrika se musí neutralizovat náboj iontů,
- jsou vytvářeny poruchy v bombardovaném materiálu \Rightarrow kombinace bombardu a vyhřátí,

5.8.5 Čištění pomocí laserového paprsku

Moderní modifikace čištění tepelnou desorpcí. Laserový svazek dopadá na čištěný povrch skrz okénko.

Výhody:

- vakuum, žádné cizí částice
- pro krátké pulzy dojde k ohřevu jen povrchu a nikoliv objemu

Nevýhody:

- lokální tavení materiálu
- (jako pro ostatní tepelné metody) nelze odstranit libovolnou nečistotu
- vysoká cena a prostorové nároky vhodných laserů

5.8.6 Štípání nebo lámání v ultravysokém vakuu

Vhodné pro některé monokrystaly. Čistota povrchu je dokonalá.

- štípání břitem zatlačovaným do vrypu na povrchu krystalu \Rightarrow povrch má většinou hodně nepravidelností
- lámání krystalu ohybem \Rightarrow povrch lepší

5.8.7 Využití povrchových reakcí

Vhodné v určitých speciálních případech. Organické nečistoty lze ooxidovat v kyslíku, některé nečistoty lze převést na plynné sloučeniny zahřátím ve vodíku atd. Většinou se vzorek v dané atmosféře žihá.

Kapitola 6

Fyzika povrchů s adsorpční vrstvou

6.0.8 Adsorpce, chemisorpce

Povrchové atomy mají menší počet sousedů než atomy v objemu krystalu a proto některé valence nejsou obsazeny \Rightarrow možnost vazby molekul a atomů obklopujících povrch:

- fyzikální adsorpce - vazba pomocí sil analogickým van der Waalsovým silám \Rightarrow slabá vazba (≈ 0.01 – 0.1 eV)
- chemická adsorpce čili chemisorpce - vazba pomocí výměnných sil, tj. např. kovalentní s různým stupněm ionicity \Rightarrow silná vazba (≈ 1 eV)

Někdy může být adsorpce aktivovaná, tj. musí být molekule dodána **aktivační energie**, která se v průběhu adsorpce nakonec uvolní. Molekula se při aktivované adsorpci rozštěpí na atomy nebo radikály.

Proudová hustota molekul plynu dopadajících na povrch je

$$j = \frac{p}{\sqrt{2\pi kTm}}, \quad (6.1)$$

kde p je tlak plynu. Při atmosférickém tlaku a pokojové teplotě dopadá na 1 cm^2 řádově 10^{24} molekul za sekundu, při tlaku 10^{-4} Pa je to řádově 10^{15} , což je přibližně tolik atomů kolik je v povrchové vrstvě. Dopadající molekula se na povrchu zachytí s určitou pravděpodobností, kterou vyjadřuje **koeficient zachycení**. Hodnota koeficientu je v mnoha případech menší než jedna a klesá tak, jak roste pokrytí povrchu.

Tabulka 6.1: Hodnoty koeficientu zachycení pro kyslík extrapolované na nulové pokrytí povrchu

materiál	(111)	(100)
Si	10^{-1}	10^{-2}
Ge	10^{-3} – 10^{-4}	10^{-3}
InSb	10^{-5}	–

Molekula plynu, která ulpí na povrchu, je k němu vázána vazebnou silou a můžeme si představit, že se nachází v potenciálové jámě. Podobně jako při difuzi může díky kmitům a

náhodným fluktuacím energie z potenciálové jámy uniknout. Doba setrvání molekuly na povrchu je dána vztahem

$$\tau = \tau_0 \exp(E_a/kT), \quad (6.2)$$

kde τ_0 je doba kmitu molekuly a E_a je adsorpční energie.

6.0.9 Povrchová difuze

Při povrchové difuzi dochází k přemísťování atomů po povrchu. Proces se liší od difuze v objemu, protože

- koncentrace vakancí je větší než v objemu,
- došlo ke změnám struktury na povrchu, vazba povrchových atomů je slabší,
- došlo ke změnám spektra kmitů povrchových atomů a
- změnám elektronových povrchových stavů

Adsorbované atomy zaujímají na povrchu krystalu pouze místa s minimální potenciální energií. Má-li se tedy adsorbovaný atom přemístit, musí získat určitou tepelnou energii, aby mohl překonat bariéru E_D (řádově 1 eV). Frekvence přeskoků bariéry je pro $E_D \gg kT$ rovna

$$f = m f_0 \exp(-E_D/kT), \quad (6.3)$$

kde f_0 je frekvence kmitů povrchových atomů (řádově 10^{12} s^{-1}) a m je počet ekvivaletních nových poloh. Povrchová difuze souvisí dále se stupňovitostí povrchu, nábojovým stavem adsorb. atomu a koncentrací adsorbovaných atomů. Po povrchu mohou migrovat i celé shluky atomů (klastry).

Kapitola 7

Interakce záření s materiály

7.0.10 Typy záření

Abychom mohli charakterizovat mikrostrukturu je nutné nechat ji interagovat s nějakým zářením (v obecném slova smyslu). Tato interakce ovšem může materiál poškodit. Např.

- pozorování povrchu \Rightarrow povrch bombardujeme fotony viditelného světla (poškození např. fotografické vrstvy)
- pro dosažení většího zvětšení \Rightarrow elektrony s energií 10–30 keV (větší houbka vniku a tedy i poškození)
- vysoké rozlišení a vysoká citlivost na různé prvky \Rightarrow ionty vysokých energií (výrazné poškození)

Podle rozsahu poškození je třeba zvolit sekvenci metod.

7.0.11 Hloubka vniku

Hloubka vniku neboli střední volná dráha dopadajícího svazku určuje hloubku a objem materiálu, která bude vzorkována. V mnoha případech je vzorek ozařován jedním typem záření, ale jiný je pak detekován. Obecně je tedy informační houbka dána částicemi nebo zářením s nejkratší střední volnou dráhou.

- **fotony**

Elektromagnetické spektrum zabírá ohromnou oblast vl. délek od 10^6 m do 10^{-14} m. Pokud používáme elmag. záření pro mikrostrukturální analýzu materiálů je nutné, aby vl. délka byla srovnatelná se studovanou strukturou \Rightarrow interval 10^{-4} – 10^{-10} m. Hloubka vniku fotonů se výrazně mění podle typu materiálu a energie fotonů.

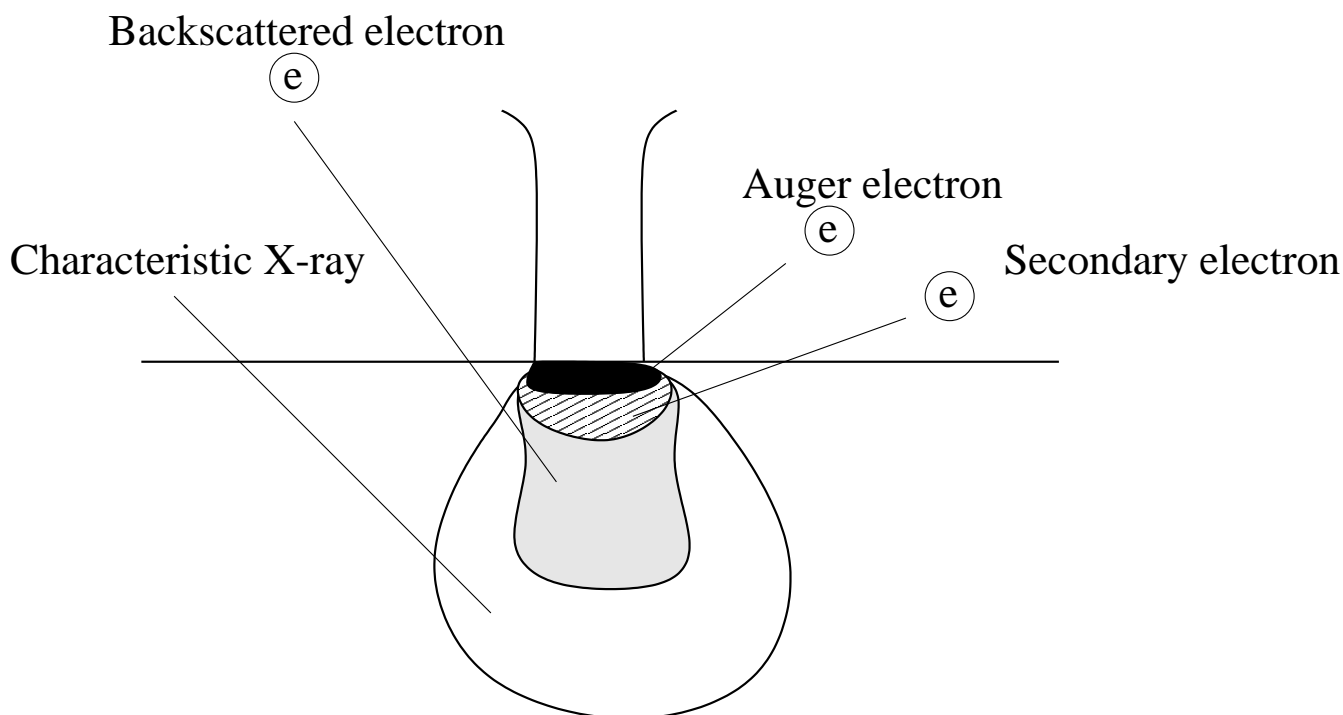
- infračervená oblast: charakterizace materiálů podle toho jaké specifické vl. délky jsou absorbovány;
- viditelná oblast: často používaná na zobrazení povrchu. Některé materiály jsou neprůhledné, jiné transparentní. I pro naprosto neprůhledné materiály nebo materiály s vysokou reflektivitou proniká záření min. do hloubky desetiny vl. délky, tj. 50–300 nm.
- ultrafialová oblast: můžeme získat informaci o distribuci elektronů povrchových atomů. Většina látek absorbuje v uv více než ve viditelné oblasti.

- rtg záření: po viditelném záření jde o nejvíce používaný zdroj fotonů pro zkoumání mikrostruktury látek. Vnik rtg záření do materiálu je méně proměnlivý než pro viditelné světlo a dá lépe předpovídat. Hloubka vniku je typicky několik μm . Intenzita prošlého světla skrz tloušťku d je

$$I = I_0 \exp(-\alpha d), \quad (7.1)$$

kde I_0 je intenzita dopadajícího světla a α roste s atomovým číslem.

- gamma záření: energie 50 keV–50 MeV, vl. délka $\approx 10^{-2}$ nm. Zeslabení záření se opět řídí vztahem (7.1), ale α je nepřímě úměrné atomovému číslu. Gamma záření pronikne skrz téměř jakékoliv laboratorní vzorky.
- **elektrony**
Hloubka vniku se výrazně mění s energií elektronů i atomovým číslem materiálu:
 - pro nerezovou ocel: od desetiny μm pro energie okolo 10 keV po 2 μm pro 30 keV,
 - pro energie nad 10 keV: prvky s atomovým číslem pod 20 mohou mít hloubku vniku až 10 μm zatímco prvky s číslem větším než 40 ji mají obecně pod 2 μm
 - pro energie 0–2 keV: vliv materiálu je redukován, hloubka 0.4–300 nm

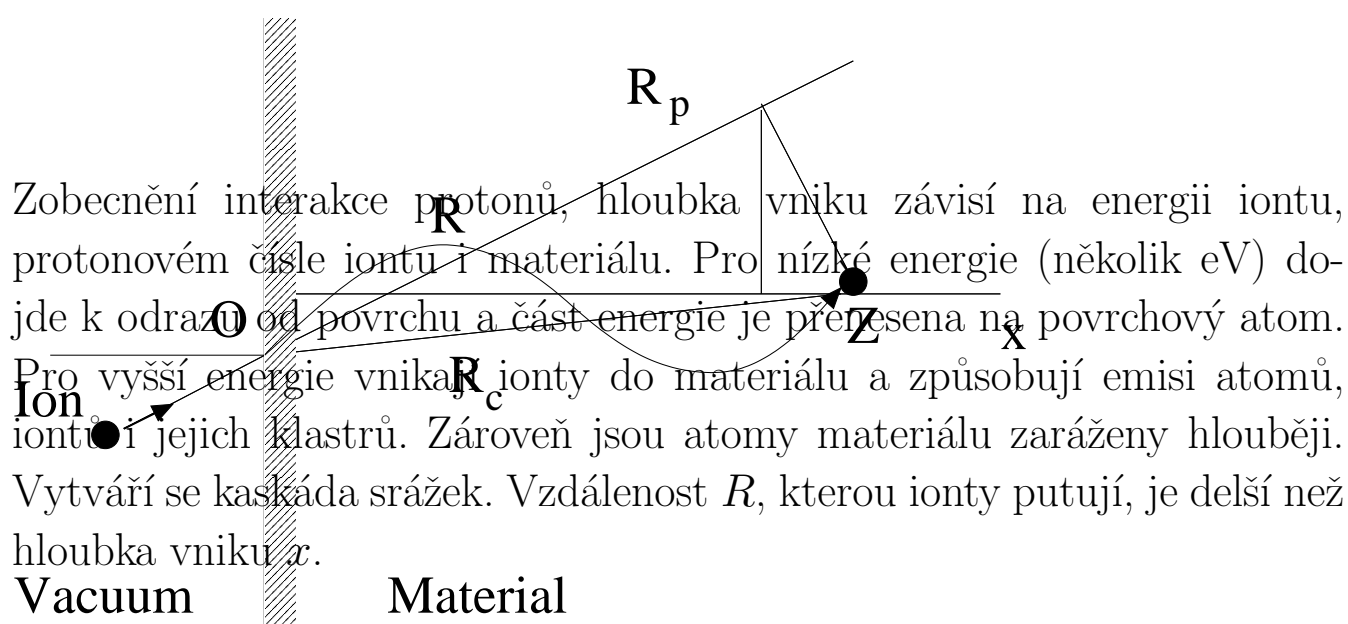


- **neutrony**
Ačkoliv neutrony jsou asi tisíckrát hmotnější než elektrony, ještě stále se chovají duálně (částice x vlna), takže může dojít k difrakci. Protože však nemají náboj, nemohou být ovlivněny mrakem elektronů a interagují pouze s jádry \Rightarrow hloubka vniku mnohem větší než pro elektrony a dokonce rtg, většinou několik milimetrů.

- **protony**

Interakce protonů je podobná jako u elektronů, má však některé zvláštnosti. Díky své 1836 krát vyšší hmotnosti má mnohem vyšší moment hybnosti a při každé srážce ztrácí jen malou část své hybnosti, takže se tolik neodchyluje od směru svazku \Rightarrow hloubka vniku je větší než pro elektrony. Pro 2.5 MeV proton je hloubka vniku v uhlíku kolem $55 \mu\text{m}$ a $28 \mu\text{m}$ ve stříbře; klesá s energií protonu a atomovým číslem materiálu.

- **ionty/atomy**



Vzdálenost ve směru dopadajícího svazku se definuje jako “projekční délka” (projected range) R_p a pro ionty s energií $0.002 \leq \epsilon \leq 0.1$ keV je dána

$$R_p = C_1(\mu)M_2 \left[\left(\frac{Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}}{Z_1 Z_2} \right) E \right]^{2/3}, \quad (7.2)$$

kde M_2 je atomová hmotnost materiálu, Z je atomové číslo a $C_1(\mu)$ je určeno z experimentu. Pro ionty s energií $0.5 \leq \epsilon \leq 10$ keV je

$$R_p = C_1(\mu)M_2 \left[\left(\frac{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}}{Z_1 Z_2} \right) E \right]^{2/3}. \quad (7.3)$$

Pokud iont vstoupí do monokrystalu ve směru blízkém nízkoindexové krystalografické ose dojde k tzv. kanálování (“channeling”) v tomto směru a hloubka vniku se podstatně zvýší.

7.0.12 Poškození materiálu

- **fotony**

Obecně jsou fotony považovány za nejméně poškozující, ale míra poškození není nikdy nula! Poškození může vzniknout díky zahřívání vzorku, což závisí na energii záření, toku fotonů

a hloubce vniku do materiálu. Rtg záření může zredukovat povrch některých oxidů a laser může vypálit do materiálu díru. Ovšem většina záření způsobuje jen velmi malé poškození \Rightarrow začít se studiem materiálu zde.

- **elektrony**

Ačkoliv mají elektrony duální povahu dochází k přenosu relativně velkého momentu hybnosti díky jejich hmotnosti pokud jsou urychleny na několik stovek keV v transmisním elektron. mikroskopu. Výsledné poškození závisí na přeneseném teple nebo energii a rovněž na tepelné vodivosti materiálu. Pro kovy a slitiny je poškození minimální, horší je to s oxidy a polymery (degradace). Je možné povrch pokrýt vodivým materiálem např. zlatem, ale pak nemůžeme zkoumat složení.

- **ionty a atomy**

Když ionty a atomy vnikají do materiálu reagují buď tak, že nezpůsobují vůbec žádné poškození (např. Ion Scattering Spectroscopy, kde ionty interagují elasticky s povrchem) nebo způsobují značné poškození:

- vysunutí atomů mřížky z jejich normální polohy
- zpretrhání vazeb (nutná asi 10x větší energie)

Pro nízké toky iontů jsou poškozené oblasti izolovány (amorfní materiál je obklopen neporušeným), ale pro vyšší toky iontů vzniká amorfní vrstva.

7.0.13 Rozlišení

Střední volná dráha určuje hloubkové rozlišení, která má určitý vliv i na prostorové rozlišení (definované jako kolmo na směr dopadajícího svazku). Obecně je prostorové rozlišení dále ovlivněno průměrem svazku a vl. délkou. Obraz předmětu můžeme získat dvěma různými způsoby:

- Osvětlení celého předmětu a použití čoček na fokuzaci buď odraženého nebo emitovaného záření. Pak prostorové rozlišení závisí na systému čoček a vl. délce odraženého nebo emitovaného záření. Obecně takto pracují optické, rtg a některé iontové mikroskopy.
- Namíření úzkého svazku na předmět a detekce buď absorbovaného nebo odraženého záření. Dopadající svazek je skenován po povrchu předmětu. V tomto případě závisí prostorové rozlišení na průměru svazku, vl. délce dopadajícího záření a rozptýlení záření v předmětu. Většina přístrojů pracujících na bázi elektronů nebo iontů používá tento způsob. Nyní se s tím můžeme setkat i u optických přístrojů používajících lasery. Podrobné informace o rozlišení budeme probírat u každé metody zvlášť.

7.1 Fotoemise

Fotoelektrické jevy: obecně elektrické jevy vyvolané pohlcním elmag záření, v užším slova smyslu jevy vyvolané dopadem viditelného, infračerveného a ultrafialového světla.

- **vnitřní fotoefekt** (např. fotovodivost)

- **vnější fotoefekt** neboli fotoelektrická emise - uvolňování elektronů z látek do okolního prostředí vlivem energie dodané látce ve formě pohlceného záření. Předpokládejme, že elektron byl na hladině blízké Fermiho a že na cestě k povrchu ztratí energii ΔE . Pak jeho kinetická energie bude

$$\frac{1}{2}mv^2 = E_F \pm \delta E - E_{af} + h\nu - \Delta E. \quad (7.4)$$

Za teploty 0 K je max. kinetická energie

$$\left(\frac{1}{2}mv^2\right)_{\max} = h\nu - (E_{af} - E_F) = h\nu - \chi = h(\nu - \nu_0), \quad (7.5)$$

kde ν_0 je frekvence dlouhovlnné meze fotoefektu. Energetické rozdělení emitovaných elektronů je dáno např. pravděpodobností, že dopadající foton je absorbován elektronem na dané hladině. Tato pravděpodobnost je tím větší, čím více je na této hladině elektronů, tj. čím větší je hustota stavů. Zároveň pravděpodobnost roste se zvyšující se energií fotonů.

V případě fotoemise vyvolané absorpcí **rtg záření** má foton dost energie, aby excitoval elektron z některé vnitřní hladiny pevné látky

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - \chi - E_B, \quad (7.6)$$

kde E_B je vazebná energie příslušné vnitřní hladiny (měří se od Fermiho energie). Tyto vazebné energie jsou charakteristické pro danou látku, takže i kinetická energie emitovaných elektronů ponese informaci o elektronové struktuře a tím o druhu emitujícího materiálu.

7.1.1 Fowlerova-Dubridgeova teorie fotoemise

Přesný popis procesu excitace elektronů pohlcenými kvanty je úloha velmi obtížná. V prvním přiblížení nám dává obraz o tomto procesu v kovech Fowlerova-Dubridgeova teorie, která je ovšem odvozena za značně zjedodušených předpokladů:

- systém elektronů je popsán Sommerfeldovou teorií volných elektronů (F-D statistika),
- po ozáření určitá část elektronů α pohltní (nezávisle na jejich energii) světelné kvantum a tyto energii budou mít opět F-D rozdělení, pouze posunuté o $h\nu$,
- všechny elektrony s $\epsilon > \chi$ vyjdou z látky ven, ostatní zůstanou uvnitř,
- půjde pouze o záření s frekvencí blízkou mezní frekvenci ν_0 . Procesu se tedy zúčastní elektrony jen v blízkosti Fermiho energie a faktory závislé na ν (nikoliv na $\nu - \nu_0$) mohou být považovány za konstantní.

Budeme vycházet ze vztahu (5.15) a podobně jako u termoemise můžeme pro hustotu proudu psát

$$i_f = e\alpha \frac{4\pi mkT}{h^3} \int_{E_{af}-h\nu}^{\infty} \ln\left(1 + \exp\left(\frac{E_F - \epsilon}{kT}\right)\right) d\epsilon. \quad (7.7)$$

Po zavedení nové integrační proměnné t a substituci za x

$$t = \frac{E_F - \epsilon}{kT} \quad x = \frac{h(\nu - \nu_0)}{kT} \quad (7.8)$$

má fotoproud tvar

$$i_f = \alpha \frac{4\pi emk^2}{h^3} T^2 \int_{-\infty}^x \ln(1 + e^t) dt = \alpha A_0 T^2 f(x). \quad (7.9)$$

Fce $f(x)$ není vyjádřena analyticky, ale může být tabelována nebo rozvinuta v řadu

$$\begin{aligned} \text{pro } x \leq 0 : f(x) &= e^x - \frac{e^{2x}}{2^2} + \frac{e^{3x}}{3^2} - \dots \\ \text{pro } x \geq 0 : f(x) &= \frac{x^2}{2} + \frac{\pi^2}{6} - e^{-x} - \frac{e^{-2x}}{2^2} - \frac{e^{-3x}}{3^2} + \dots, \end{aligned} \quad (7.10)$$

kde pro $x = 0$ je součet řady $f(0) = \pi^2/12$. Vezmeme-li mezní případ $T = 0$, pak máme

$$\begin{aligned} \text{pro } \nu > \nu_0 : i_f &= \frac{\alpha A_0 h^2}{2k^2} (\nu - \nu_0)^2 \\ \text{pro } \nu < \nu_0 : i_f &= 0, \end{aligned} \quad (7.11)$$

tj. dostáváme existenci dlouhovlnné meze a parabolický tvar spektrální charakteristiky v okolí této meze, což souhlasí s experimentem. Tato teorie nám dává i cenné výsledky pro $T > 0$. Z tvaru fce $f(x)$ je patrné, že se k nule blíží asymptoticky a dlouhovlnná mez tedy neexistuje.

7.1.2 Měření výstupní práce fotoelektricky

- metoda Fowlerových izoterm: měříme fotoproud v závislosti na frekvenci dopadajícího záření při konstantní teplotě, vynášíme $\ln i_f/T^2$ jako fci $h\nu/kT$ a porovnáváme s teoretickou křivkou

$$\ln \frac{i_f}{T^2} = \ln(\alpha A_0) + \ln f(x) = B + \Phi\left[\frac{h}{kT}(\nu - \nu_0)\right]. \quad (7.12)$$

- Dubridgeova metoda izochromát: měření se provádí při známé konstantní vl. délce, vynáší se $\ln i_f/T^2$ jako fce $\ln 1/T$. Teplotní závislost fotoemise se významně liší pro různé frekvence:

- pro $\nu = \nu_0$ je $i_f = \alpha A_0 = \pi^2/12T^2$
- pro $x \gg 1$, tj. $\nu > \nu_0$, je $f(x) = \pi^2/6 + x^2/2$ a

$$i_f = \frac{\alpha A_0}{2} \left[\frac{h^2(\nu - \nu_0)^2}{k^2} + \frac{\pi^2}{3} \right], \quad (7.13)$$

kde parabolická závislost se uplatní jen tehdy, když první člen v závorce je dostatečně malý.

- pro $x \ll 1$, tj. $\nu < \nu_0$, je $f(x) = e^x$ a

$$i_f = \alpha A_0 T^2 \exp\left(-\frac{h(\nu_0 - \nu)}{kT}\right). \quad (7.14)$$

Pro tento případ tedy vychází silná exponenciální závislost.

7.1.3 Interakce vzbuzených elektronů v látce a jejich výstup do vakua

Elektrony, které pohltily svět. kvantum, mají energii vyšší než odpovídá tepelné rovnováze, tzv. **horké elektrony**. Dochází k několika typům interakcí, takže tyto elektrony ztrácejí postupně svoji nadbytečnou energii. Některé z nich mohou ztratit pouze část této energie a vystoupí do vakua se zmenšenou energií.

- interakce s volnými elektrony: hlavně u kovů, analogie srážky tuhých koulí \Rightarrow značné ztráty energie - průměrně $1/3-1/2$ nadbytečné energie, takže už elektron nemá energii potřebnou k emisi. Střední volná dráha závisí silně na energii elektronů, pro $\approx 10-100$ eV je to pouze $\approx 0.1-1$ nm.
- interakce s vázanými elektrony: pokud mají elektrony energii dostatečnou k vybuzení dalších elektronů z nižších energetických hladin.
- interakce s krystalickou mříží a jejími poruchami: interakce elektronu s mnohem hmotnějším objektem \Rightarrow velká změna impulzu a malá změna energie. Jev popisujeme jako interakci elektronů s fonony.
- kolektivní interakce: interakce elektronů s “plazmatem” elektronů, má rezonanční charakter, jev popisujeme pomocí plazmonů, které mají jinou energii v objemu a jinou na povrchu.

Pro emisi elektronů je velmi důležitý vliv tenkých adsorbovaných vrstev snižujících výstupní práci a tím posunující dlouhovlnnou mez fotoefektu (adsorpce Cs).

7.1.4 Fotoemise polovodičů

Fotoemise polovodičů vykazuje některé zajímavé zvláštnosti oproti fotoemisi kovů. Všechny fotokatody s velkým kvantovým výtěžkem jsou katody polovodičové. Absorpce světla je ovlivněna:

- vlastní absorpcí, tj. mezipásovým přechodem
- příměsovou absorpcí (i z povrchových hladin)

Pohlcení světla nemusí být vždy fotoelektricky účinné, tj. elektron nemusí přejít do vod. pásu, nýbrž získá energii menší \Rightarrow dojde k vytvoření **excitonu** (částečně vázaný elektron s dírou).

Poloha Fermiho hladiny je ovlivněna povrchovými hladinami, a to různě podle typu polovodiče. Pro elektrony vycházející z různých hloubek prostorového náboje je efektivní výstupní práce jiná \Rightarrow akoby různá výstupní práce pro fotoelektrony vzbuzené zářením různé vl. délky.

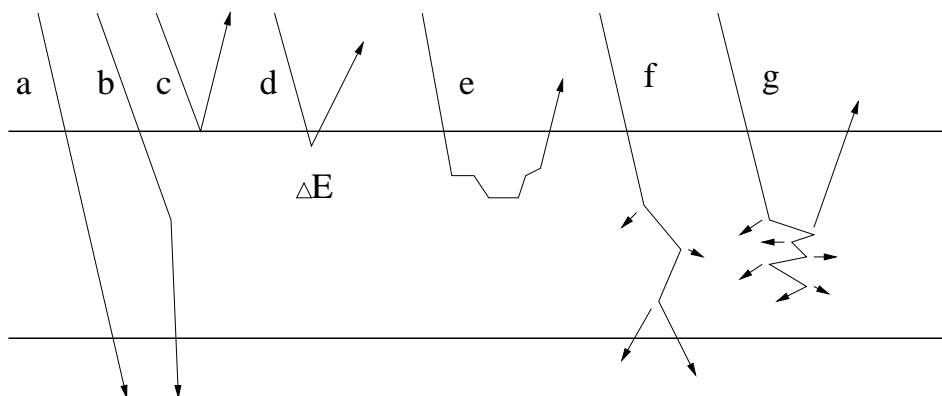
Hustota povrchových stavů kolem Fermiho energie se mění velmi silně, takže nemůžeme předpokládat, že pravděpodobnost pohlcení fotonu elektronem je nezávislá na jeho energetickém stavu \Rightarrow neplatí Fowlerova teorie. Kvantový výtěžek roste s teplotou rychleji než u kovů.

7.1.5 Fotokatody

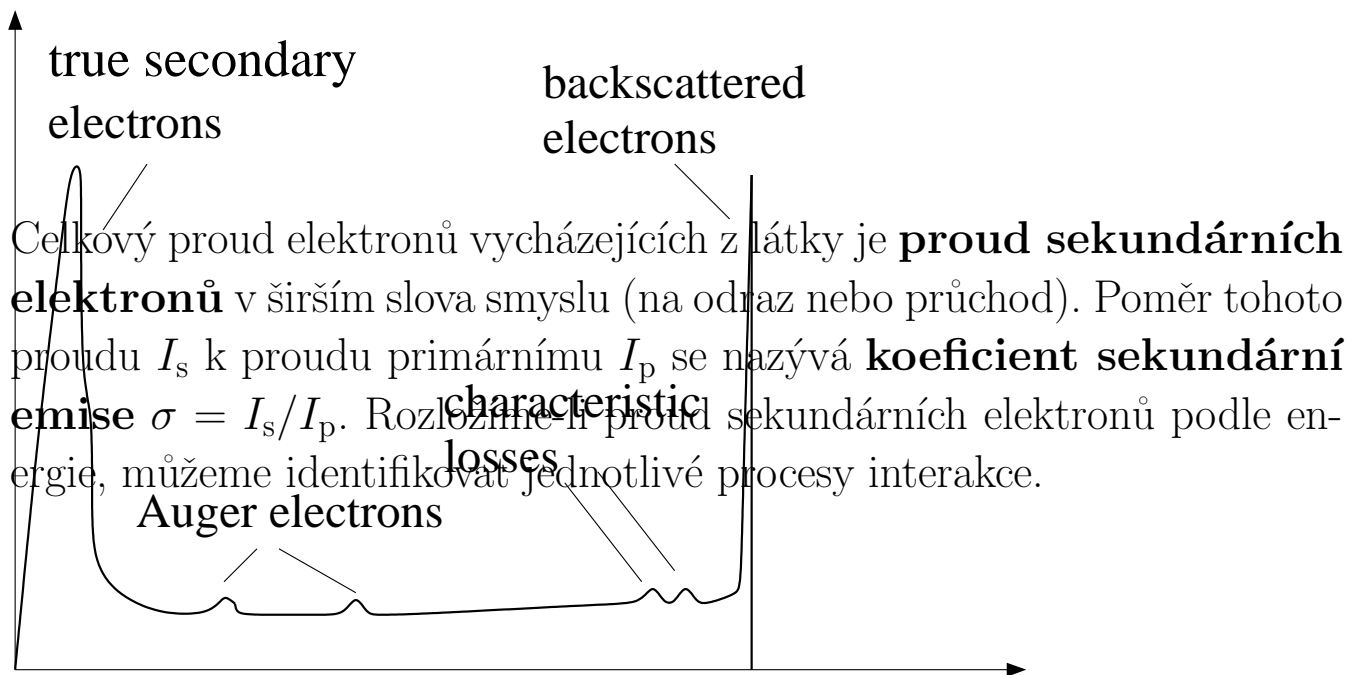
- infračervená oblast: např. stříbro-cesiová (citlivá v infra a vidit. oblasti),
- vidit. oblast: směsi alkalických kovů (nejčastější antimon-cesiová, SbCs_3 - citlivá v krátkovlnné vidit. a blízké uv), polovodiče (např. multialkalická SbNa_2K , Cs - celá viditelná oblast),
- uv oblast: kovy.

7.2 Jevy způsobené dopadem elektronů na pevné látky

- desorpce neutrální částice na povrchu adsorbované
- vybuzení kvanta elmag záření: pokud měl elektron dostatek energie, aby excitoval elektron na vnitřní hladině, může dojít k emisi rtg záření v důsledku deexcitace; při katodoluminiscenci dojde k emisi kvanta viditelného záření; při brzdění rychlých elektronů vzniká tzv. brzdné záření Roentgenovo
- zahřívání: čištění, aktivační energie pro některé chem. a fyz. procesy (vznik polymerní vrstvy, rozklad adsorbované látky - v elektronové litografii)
- nabíjení: při dopadu elektronů na povrch dielektrika, možno využít pro stabilizaci potenciálu
- emise elektronů: (a) bez interakce, (b) pružný rozptyl (difrakce na průchod), (c) pružný odraz (difrakce na odraz), (d) nepružný odraz (charakteristická ztráta energie), (e) zpět se vrací elektron, který prodělal více druhů interakce (žádná charakteristická informace)- zpětná difuze, (f) elektron vychází na druhé straně ven, podél své dráhy excitoval řadu elektronů látky, z nichž některé mohou být emitovány, (g) elektron, který se v látce zabrzdil; podél své dráhy excitoval elektrony látky, z nichž některé se termalizovali (tzv. vnitřní sekundární elektrony) jiné vyšli z látky (pravé sekundární elektrony).



7.2.1 Emise elektronů



- úzké vysoké maximum u energie rovné energii primární \Rightarrow pružně odražené interakce s atomem jako celkem, nedochází k výměně energie, ale impuls se může měnit velmi silně. Pro vyšší energie (≥ 5 keV) je tento jev nejčastěji popisován Rutherfordovským rozptylem

$$\frac{dQ(\theta)}{d\Omega} = \frac{1}{4} \left(\frac{e^2 (Z - F(\theta))}{4\pi\epsilon_0 m_{\text{red}} g^2} \right)^2 \frac{1}{\sin^4(\theta/2)}, \quad (7.15)$$

kde $F(\theta)$ vyjadřuje stínící efekt elektronů. $F(\theta)$ je zanedbatelné pro velké úhly θ a silný rozptyl nastává především na těžších prvcích (využito pro kontrast v TEM). Jestliže je terč krystalický nastává **difrakce** a **kanálování**. Vlny odpovídající rozptýleným na uzlech pravidelné krystalové mřížky jsou koherentní a při interferenci se zesilují ve směrech odpovídajících Braggově podmínce

$$l\lambda = 2d_{\text{hkl}} \sin \theta, \quad (7.16)$$

kde l je celé číslo a d_{hkl} je vzdálenost příslušných atomových rovin s Millerovými indexy hkl. Tohoto jevu se využívá ke zkoumání buď objemové krystalické struktury ($E \approx 10$ keV) při difrakci v tenké vrstvě na průchod, nebo struktury povrchu při použití difrakce pomalých na odraz (LEED) nebo rychlých pod velmi malým úhlem dopadu (RHEED).

- menší maxima nalevo, která se při změně primární energie posunují spolu s maximum pružně odražených \Rightarrow elektrony, které utrpěli nějakou charakteristickou ztrátu energie
Elektrony podstupují řady různých interakcí:
 - excitace vibračních stavů adsorbovaných molekul, $\Delta E \approx 50\text{--}500$ meV;
 - individuální interakce s valenčními , $\Delta E \approx 3\text{--}20$ eV a nejde o ostrou hodnotu, protože valenční pás má šířku několik eV - proces nehraje důležitou roli;

- kolektivní interakce se systémem valenčních , který se pod vlivem dopadajícího rozkmitá s frekvencí

$$\omega_p = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{n_0 e^2}{m} \quad (7.17)$$

pro objemový plazmon nebo

$$\omega_s = \frac{\omega_p}{1 + \epsilon_r} = \text{(pro vakuum)} \frac{\omega}{2} \quad (7.18)$$

pro excitaci povrchového plazmonu. ΔE leží mezi 5 a 60 eV.

Ve většině případů prodělá takovýchto interakcí celou řadu a stane se zpětné difuze. Malá část vystoupí do vakua po jedné takové interakci a zachová si tedy energii, která se liší od energie primární o velikost ΔE charakteristickou pro daný typ interakce v látce. Tyto pocházejí z povrchové vrstvy několik málo atomových vrstev, z níž je pravděpodobnost emise bez další interakce nenulová. Tento jev se studuje ve **spektroskopii charakteristických ztrát**. Plazmatické ztráty se významně uplatňují i při transportu excitovaných elektronů (fotoelektronů, Augerových nebo pravých sekundárních).

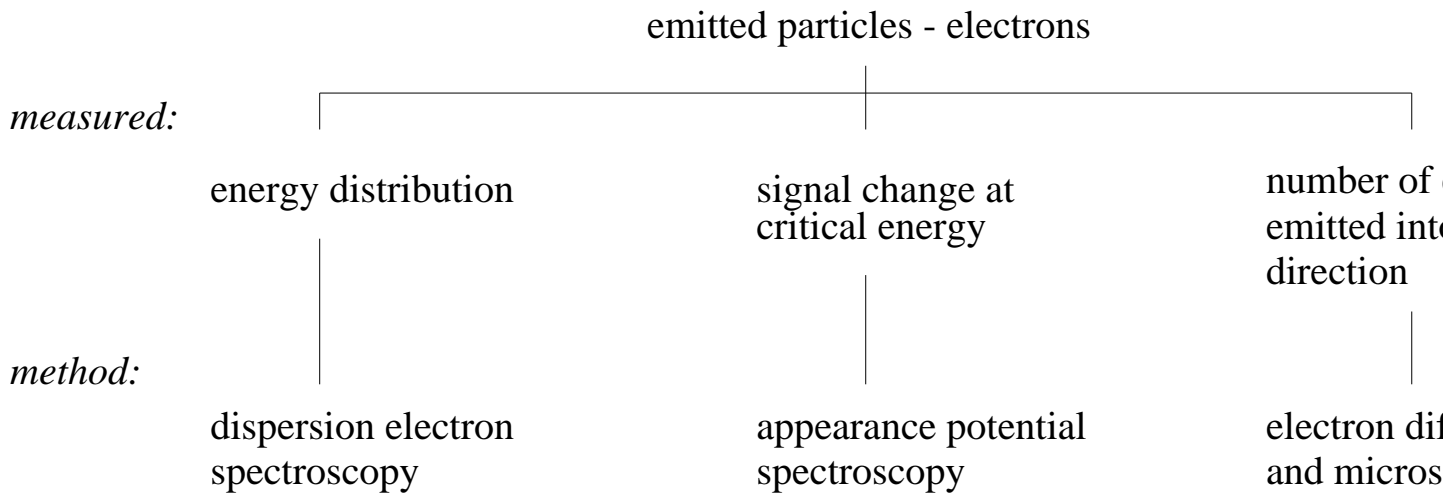
- menší maxima, která se se změnou primární energie neposunují \Rightarrow Augerovy mající pro každou látku určité charakteristické polohy
Primární vyrazí z některé vnitřní slupky (např. slupka K). Vzniklá díra má omezenou dobu života. Po určité době se zaplní z některé vyšší hladiny (slupka L). Takto uvolněná energie $E_K - E_L$ se při Augerově procesu předá dalšímu na určité energetické hladině (valenční pás V). Pokud tento může bez další interakce vyjít z látky, bude mít kin. energii

$$E_k = E_K - E_L - E'_V - E_L - E_{af}. \quad (7.19)$$

Přitom je třeba počítat s tím, že energie E'_V není rovna původní energii hladiny E_V , protože na hladině V se pohybuje v potenciálu ovlivněném tím, že na hladině L chybí. Augerovy přechody označujeme třemi písmeny charakterizujícími hladiny, mezi kterými přechod nastává. Nejvýznačnější jsou linie, odpovídající přechodům, kde hladina, ze které pochází deexcitovaný a hladina z níž je vzbuzen Augerův jsou z téže slupky, tj. KLL, LMM atd. Protože realizace Augerova efektu vyžaduje existenci minimálně dvou energetických hladin se třemi , nelze pomocí této metody zjistit H a He. Nejvýznačnější linie pro prvky s atomovým číslem 3–14 jsou linie KLL, pro 14–40 linie LMM, pro 40–79 linie MNN a pro těžší prvky NOO.

Augerův jev může nastat nezávisle na tom, jakým způsobem se vytvořila díra ve vnitřní slupce atomu (i dopadem energetického rtg záření). Konkurenčním jevem k jevu Augerovu je emise kvanta charakteristického rtg záření. Pravděpodobnosti obou jevů závisí na atomovém čísle. Pro lehké prvky je Augerův jev dominantní a pravděpodobnost se vyrovnává u atomového čísla 40.

- spojitě “pozadí” \Rightarrow zpětné difuze + rychlejší pravé sekundární , kterých je však méně
- vysoké maximum u nízkých energií (bereme většinou $E < 45 - 50$ eV) \Rightarrow pravé sekundární elektrony.



7.3 Jevy způsobené dopadem iontů

Interakce iontů s pevnou látkou se liší od interakce s pevnou látkou tím, že ionty jsou mnohem těžší, mají větší rozměry a případně i větší náboj. Při dopadu iontů dochází obecně k emisi:

- sekundární elektrony (iont-elektronová sekundární emise),
- ionty (rozptyl iontů, resp. iont-iontová sekundární emise),
- neutrální částice (katodové rozprašování),
- fotony - rtg záření charakteristické a nepřímo i brzdné, viditelné záření (ionoluminiscence).

Kromě toho nastávají změny v ostřelované látce a iontová implantace.

7.3.1 Základní představy o pronikání iontů do látky a mechanismus předávání energie

Protože $m_{\text{iont}} \sim m_{\text{terč}}$, vede pružná srážka ke značné ztrátě energie dopadajícího iontu. Definujeme energetické ztráty jako $\Delta E/\Delta x \rightarrow dE/dx$, kde $\Delta x \rightarrow 0$. Často se

$$S \equiv \frac{dE}{dx} \quad (7.20)$$

nazývá “stopping power” nebo “specific energy loss”. Veličinu “stopping cross section” def.

$$\epsilon = \frac{1}{N} \frac{dE}{dx} \quad \text{nebo} \quad \epsilon = \frac{1}{\rho} \frac{dE}{dx}, \quad (7.21)$$

kde N je [atom/m³] a ρ je hustota [kg/m³]. ϵ se také někdy nazývá “stopping power”.

Relativní důležitost jednotlivých interakcí mezi ionty a terčem závisí na rychlosti iontů, jejich náboji a atomech terče.

- Pro $v_{\text{iont}} \ll v_0$, kde v_0 je Bohrova rychlost elektronů atomu, ionty si sebou nesou svoje elektrony a mají tendenci být neutralizovány zachycením elektronu. Při těchto rychlostech převažují pružné srážky s jádry terče, tj. převažují jaderné energ. ztráty (“nuclear energy losses”).

- Pro vyšší rychlosti důležitost jaderných energ. ztrát klesá s faktorem $1/E$ a nepružné srážky s atomů se stávají nejdůležitější interakcí. Nad 200 keV/amu je příspěvek jaderných energ. ztrát typicky méně než 1 % ztrát elektronových. V rozsahu rychlostí $0.1v_0 \leq v_{\text{iont}} \leq Z_1^{2/3}v_0$ jsou elektronové energetické srážky přibližně úměrné rychlosti neboli $E^{1/2}$.
- Pro $v \gg v_0$ se náboj iontu zvyšuje až je iont úplně zbaven všech . Bethe-Blochův vztah pro energetické ztráty je

$$\frac{dE}{dx} = NZ_2(Z_1e^2)^2 f(E/M_1), \quad (7.22)$$

kde Z_1 je atomové číslo iontu.

7.3.2 Iont-elektronová sekundární emise

Koeficient iont-elektronové SE, γ je definován jako

$$\gamma = \frac{i_e}{i_i}. \quad (7.23)$$

Tento celkový koeficient γ je ve skutečnosti dán součtem

$$\gamma = \gamma_p + \gamma_k, \quad (7.24)$$

kde γ_p je koeficient pro tzv. emisi potenciální a γ_k pro emisi kinetickou. Potenciální emise byla objevena při sledování závislosti γ na energii dopadajících iontů. Tento koeficient má totiž pro energii blízkou se nule určitou konečnou hodnotu \Rightarrow nespojuje s kinetickou energií, nýbrž s potenciální. Aby k tomuto druhu emise došlo, musí být pole vytvořené iontem dosti silné vzhledem k výstupní práci terče:

$$E_i \geq 2\chi, \quad (7.25)$$

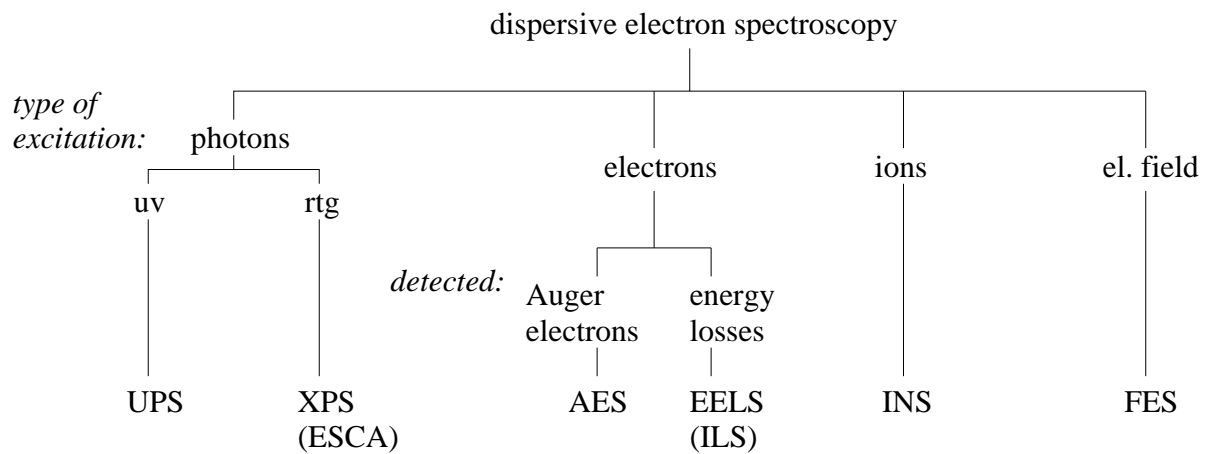
kde E_i je ionizační potenciál dopadajícího atomu a χ je výstupní práce terče.

\Rightarrow potenciální emise pozorovatelná zejména při bombardování povrchu ionty intertních plynů, které mají nejvyšší ionizační potenciály. Koeficient γ_p je vyšší pro větší náboj iontu.

Iont blízký se k povrchu je reprezentován potenc. jámou \Rightarrow dojde k tunelovému přechodu z kovu na prázdnou valenční hladinu v iontu \Rightarrow přejde na nižší hladinu a přebytek energie předá dalšímu , který je emitován. Tento jev je základem tzv. neutralizační spektroskopie.

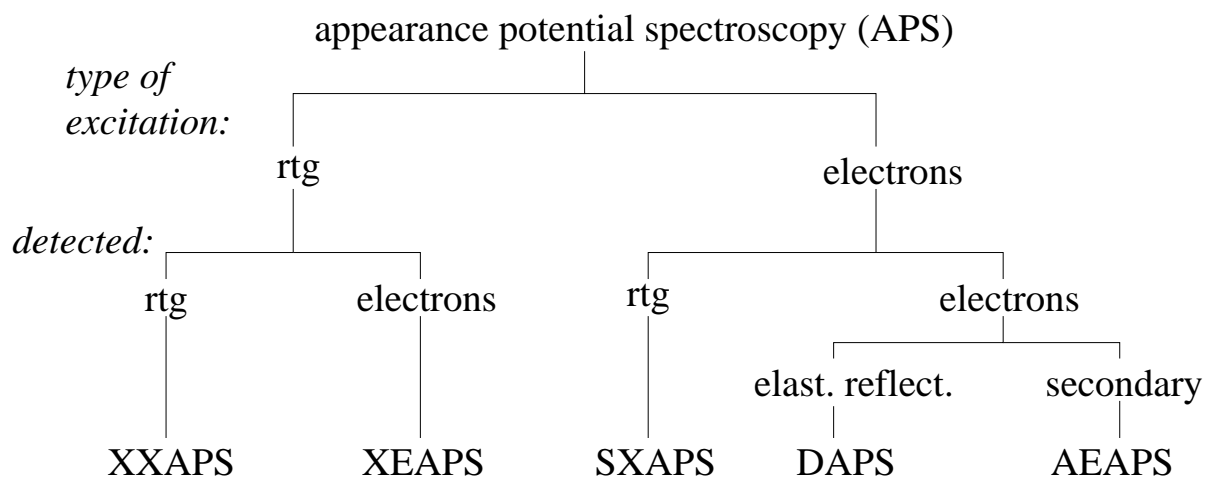
7.4 Elektronová spektroskopie

- UPS - Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, ultrafialová oblast až do dalekého (vakuového) ultrafialového oboru, zejména při použití synchrotronového záření;
- XPS - X-ray Photoelectron Spectroscopy (ESCA - Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), měkké rtg paprsky;
- AES - Auger Electron Spectroscopy
- ELS nebo EELS - Electron Energy Loss Spectroscopy, v případě buzení vnitřních elektronových hladin se označuje také jako IS - Ionization Spectroscopy;
- INS - Ion Neutralization Spectroscopy



- FES - Field Electron Spectroscopy, autoemisní elektr. spektr.
- XXAPS, XEAPS - X-ray X-ray Appearance Potential Spectroscopy, X-ray Electron Appearance Potential Spectroscopy. Metody s buzením rtg paprsky jsou uvedeny pro úplnost, prakticky se však téměř nepoužívají, protože buzení elektrony je experimentálně daleko jednodušší.
- SXAPS - Soft X-ray APS, registrují se změny emitovaného rtg záření.
- DAPS - Disappearance Potential Spectroscopy, registrují se změny proudu pružně odražených elektronů.
- AEAPS - Auger Electron APS, registrují se změny proudu sekundárních elektronů.

Energetická analýza detekovaných není principiálně nutná.



7.4.1 Podmínky realizace metod elektronové spektroskopie

Všechny metody kromě FES vyžadují **monoenergetický zdroj primárních částic** - více či méně fokusovaný, většina z nich pak vyžaduje **analyzační systém** a konečně **detektor** (obvykle násobič elektronů). Musí být také splněna dostatečně vysokého vakua ($\leq 10^{-7}$ Pa). Čím je povrchová citlivost metody větší, tj. hloubka informace menší, tím je tato podmínka přísnější. Nejpřísnější jsou podmínky pro povrchově nejcitlivější UPS, nejméně přísné pro XPS. Aparatury musí být vybaveny zařízením pro čištění povrchů (většinou střídavým bombardováním Ar^+ a zahříváním) nebo pro přípravu čistých povrchů in situ (štípání nebo nanášení vrstev).

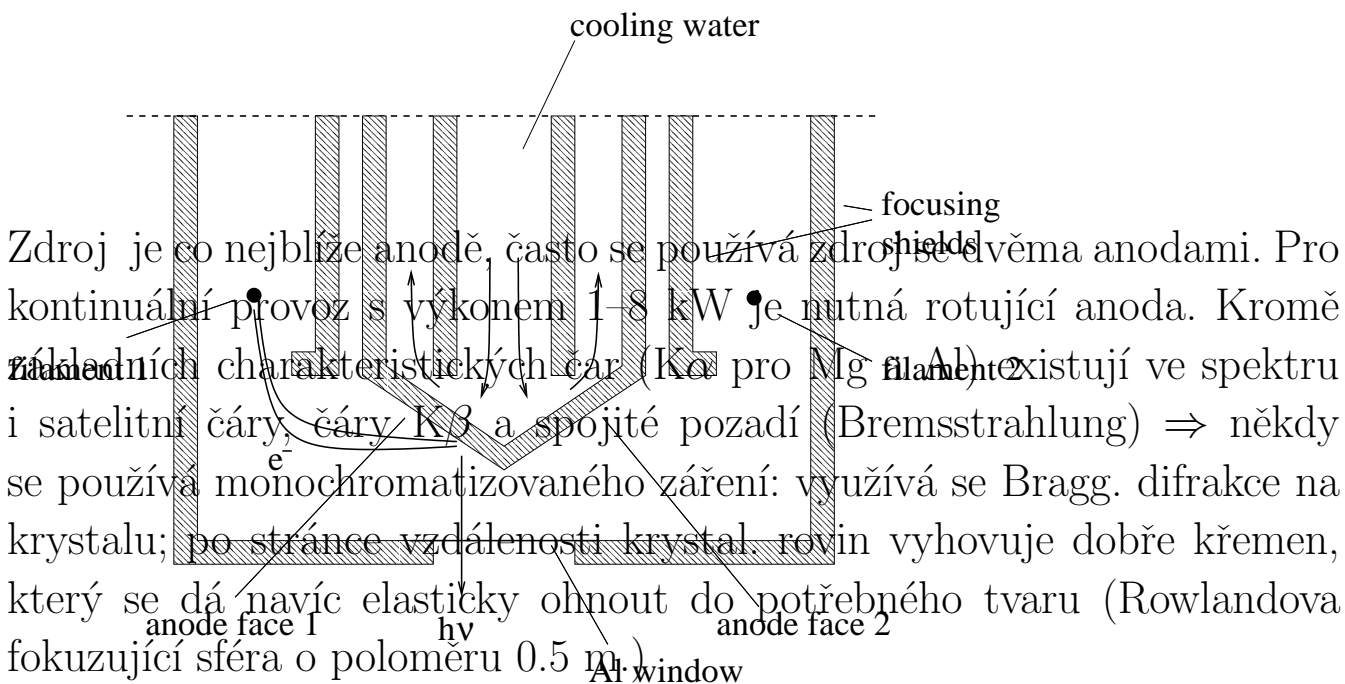
7.4.2 Zdroje primárních částic

Rtg zdroje: Měkké rtg záření je generováno bombardováním vhodného materiálu dostatečně energetickými \Rightarrow charakteristické rtg záření.

- Šířka čáry nesmí limitovat požadované energetické rozlišení metody ($E_k = h\nu - E_B - e\chi$). Nejlepší rozlišení energie je ≈ 1.0 eV \Rightarrow charakteristická rtg čára musí být užší.
- Energie musí tak vysoká, aby došlo k emisi fotoelektronů z vnitřních klupek.
- Navíc musí být materiál anody dobře opracovatelný a stabilní i za bombardu .

\Rightarrow Mg $K\alpha$ ($E = 1253.6$ eV, $\delta E = 0.7$ eV), Al $K\alpha$ ($E = 1486.6$ eV, $\delta E = 0.85$ eV).

Fotoemise začíná na energii rovnou prahové energii ionizace příslušné vnitřní hladiny a rychle roste se zvyšující se energií. Proto spektrometry umožňují urychlení až na 15 keV.



Synchrotronové záření: pokud je nabitá částice urychlována, vyzařuje energii, která pokrývá oblast elmag záření od tvrdého rtg až po infračervené. Na synchrotronových urychlovačích jsou urychlovány pulzním mg. polem až na téměř relativistické rychlosti v přibližně kruhovém prstenci. SZ má mnoho výhod: široké spektrum, přirozená kolimace, vysoká intenzita, možnost koherence, zdroj se nachází ve vakuu atd. Maximum intenzity je na tzv. kritické vl. délce (0,1–0,4 nm), která

je úměrná zakřivení dráhy . Intenzita prudce klesá pro nižší vl. délky.

Zdroje elektronů: tepelná emise nebo autoemise. AES nepotřebuje monochromatický zdroj pouze dostatečnou energii pro ionizaci vnitřních hladin (maximum účinného průřezu pro 4–5 krát vyšší energii). Energiová šířka svazku je důležitá pro EELS, max. 0,3–0,5 eV. Tato šířka je ještě příliš velká pro HREELS, kde jsou potřeba speciální monochromatické zdroje.

7.4.3 Analyzátoři energie elektronů

V elektronové spektroskopii jsou používány analyzátoři elektrostatické. Podle měřené veličiny je můžeme rozdělit na

- analyzátoři s brzdícím polem - registrovanou veličinou je obvykle celkový proud částic z energetického intervalu, zdola omezeného brzdícím napětím,
- disperzní analyzátoři - vybírají se pouze o určité energii pomocí změny tvaru jejich trajektorie.

Při volbě analyzátoru jsou posuzovány:

- rozlišovací schopnost $R = E/\Delta E$ - udává přesnost určení energie;
- propustnost (světelnost) - ovlivňuje intenzitu výstupního signálu;
- velikost analyzátoru - rozhodující pro umístění ve vakuové komoře;
- složitost zařízení - ekonomický faktor

Výsledné řešení je vždy kompromisem, neboť jednotlivé požadavky mají protichůdný charakter.

Analyzátoři s brzdícím polem

Činnost je založena na vytvoření potenciálové bariéry o výšce V_b . Tok částic je bariérou rozdělen na rychlejší a pomalejší komponentu. Registrována je obvykle komponenta rychlejší.

$$J(E) = \int_E^{\infty} N(E') dE', \quad (7.26)$$

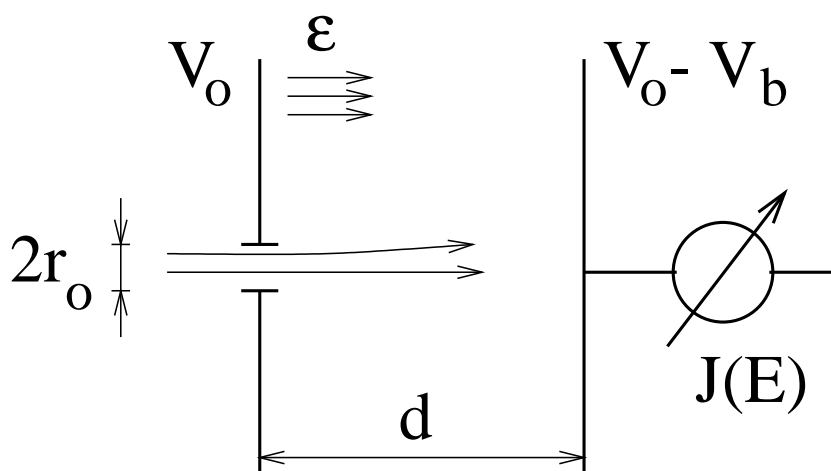
kde $N(E')$ je energetické rozdělení částic, $E = eV_b$ je dolní hranice energie a symbol ∞ horní hranice, tj. max. energie částic. Ze vztahu (7.26) vidíme, že derivací v okolí brzdícího napětí je možno získat energetické rozdělení částic.

Planární analyzátor

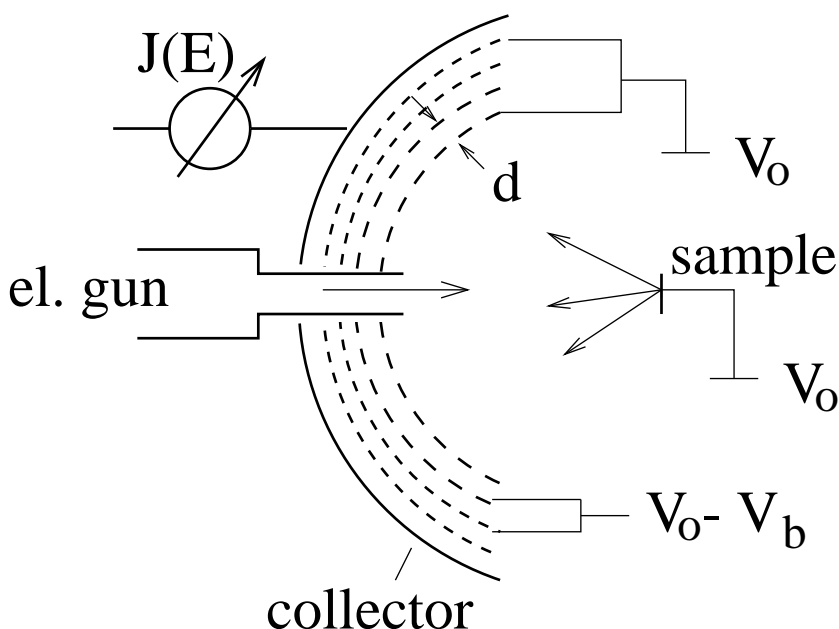
mezní energie $E = eV_b$ je rozlišovací schopnost

$$R_{r_0} = \frac{16d^2}{r_0^2}. \quad (7.27)$$

Základní parametr světlosti je prostorový úhel Ω , pod nímž vstupují do analyzátoru částice registrované detektorem (def. efektivní plochu zdroje). S velikostí vstupní štěrby roste i Ω .



Analyzovaný svazek je obvykle rovinný, což je rozhodující pro přesnost určení energie částic v prostoru s brzdícím polem. Brzdící pole způsobuje, že i částice rovněž odklon nastává pro jdoucí



Často je místo kompaktních detektorů použito podle celkové energie částic detektor s difrakčním stínítkem nebo LEED. Brzdící pole je vytvořeno pomocí potenciálu kolektoru zajišťující vysokou rozlišovací schopnost.

Sférický analyzátor

homogenní pole (oka mřížek, počet mřížek). Propustnost analyzátoru je vysoká, neboť detekujeme částice z velkého prostorového úhlu (120° nebo 180°).

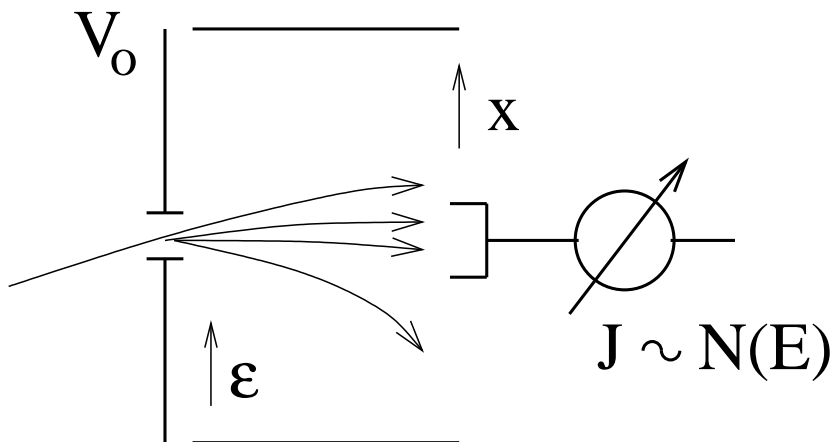
Disperzní analyzátoři (deflektory)

Rozbor pro jednotlivé typy analyzátorů ukáže všechny příčiny nepřesného určení energie (překrývání trajektorií částic o různých energiích a různých vstupních souřadnicích, dopad částic o energii E_0 a nesprávném vstupním úhlem mimo detektor a jejich registrace teprve po přeladění analyzátoru atd.). V obecném případě stačí použít aproximativní vztah

$$R \doteq \frac{2D}{Ms_1 + s_2 + \Sigma}, \quad (7.28)$$

kde s_1 a s_2 jsou velikosti vstupní a výstupní štěrby, M je zvětšení obrazu vstupní štěrby (většinou blízké 1) a Σ je rozmazání obrazu vstupní štěrby v důsledku divergence vstupního svazku. Z výrazu (7.28) je opět zřejmý pokles R s růstem velikosti štěrbin, a to jak přímo ($Ms_1 + s_2$), tak zprostředkovaně přes Σ . Disperzní analyzátoři dále dělíme na

- zrcadlové: svazek vstupuje do prostoru pole tak, aby protínal jeho siločáry pod úhlem odlišným od $\pi/2$; složka rychlosti kolmá ke směru pole se zachovává, $v_{||}$ se postupně mění



Bud' jsou detekovány souřadnice energie E_0 . Analyzační vlastnosti jsou určeny deflexními a fokusačními vlastnostmi pole.

v opačnou \Rightarrow trajektorie souměrná podle osy \parallel s polem. Vstupní a výstupní štěrbinu je umístěna v elektrodě nesoucí kladný potenciál. Úhel vstupu je volen s ohledem na polohu zdroje a detektoru.

- rovinný - dvě rovnoběžné elektrody, fokusace pouze v deflexní rovině; existují dvě uspořádání (a) $\phi_0 = \pi/4$, zdroj a detektor ve vstupní a výstupní štěrbině, (b) $\phi_0 = 30^\circ$, zdroj a detektor vysunuty z oblasti pole.
- cylindrický (CMA) - náročnější na konstrukci i umístění v komoře; má však vysokou propustnost dovolující konstrukci s velmi vysokou rozlišovací schopností \Rightarrow často používaný. Je tvořen dvěma koaxiálními válci, vnitřní je na kladném potenciálu.
- sektorové: svazek vstupuje \perp na elstat. pole. Hlavní trajektorie je kružnice, na níž je odstředivá síla spojená s kinetickou energií kompenzována dostředivou silou pole. Úhel mezi vstupní a výstupní rovinou je určen fokusačními vlastnostmi a polohou zdroje a detektoru. Díky malým rozměrům se používá hlavně v úhlově rozlišených spektroskopiích.
 - cylindrický - dva sousedé válcové sektory a dva páry rovinných elektrod (boční a čelní); v čelních elektrodách je umístěna vstupní a výstupní štěrbinu. Deflektující napětí $V_1 - V_2$ je vkládáno mezi oba válce (vnitřní je kladný), oba rovinné páry elektrod jsou od válců el. izolovány a udržovány na potenciálu hlavní trajektorie $V_0 = (V_1 + V_2)/2$. Analyzátor fokusuje pouze v jednom směru. Úhel sektoru je nejčastěji $\Phi = \pi/\sqrt{2} = 127,3^\circ \Rightarrow$ název 127° analyzátor.
 - sférický (CHA - concentric hemispherical analyser) - dva koncentrické kulové výseky; vstupní a výstupní elektrody se štěrbinami leží v rovinách, které jsou radiálními řezy, a jsou udržovány na potenciálu hlavní trajektorie V_0 . Sférický deflektor je schopen prostorové fokusace. Úhel sektoru je nejčastěji $\Phi = 180^\circ$.

Závěr

Při analýze energie elektronů dochází i k parazitním jevům jako např. odraz částic a sekundární emise z různých konstrukčních prvků. Je výhodné použít elektronové optiky ve vstupní části analyzátorů: zvětšíme vstupní úhel zařízení, vytvoříme obraz zdroje částic v místě vhodném pro optimální režim analyzátoru, zpřesníme vstupní úhel a můžeme **zpomalit elektrony**. Relativní rozlišovací schopnost je totiž konstantou analyzátoru \Rightarrow absolutní velikost právě rozlišeného intervalu energií bude klesat s poklesem průletové energie.

7.4.4 Ultrafialová fotoelektronová spektroskopie

- Pokud je energie dopadajícího kvanta < 3 eV (viditelné záření), může fotomise nastat pouze u látek s velmi nízkou χ a energetické spektrum je úzké, protože jsou emitovány pouze z bezprostředního okolí nejvyšší obsazené hladiny \Rightarrow informace pouze o χ .
- Pokud je energie kvanta vyšší (uf obor), mohou být emitovány elektrony z valenčního pásu (UPS) \Rightarrow rozložení hustoty stavů ve valenčním pásu.
- Kromě energetického rozdělení je možné měřit i rozdělení úhlové (ARUPS), tj. měřit i vlnový vektor fotoelektronu \Rightarrow pásová struktura zkoumané látky.
- Pro metodu UPS mají fotoelektrony střední volnou dráhu pouze 0,5–2 nm \Rightarrow skutečně povrchová metoda.

Podle toho, jakým způsobem budeme vyhodnocovat emitované , existují různé mody:

- Pro fixní vzájemnou polohu zdroje a povrchové elementární buňky a energii fotonů měříme kinetickou energii elektronů - křivka EDC (energy distribution curve) buď v úhlově integrovaném nebo rozlišeném modu.
- Při konst. energii fotonů a elektronů měníme polohu detektoru - křivka ADC (angle DC).
- Při fixní geometrii ladíme energii fotonů a detekovanou kinetickou energii elektronů tak, aby počáteční energie byla konstantní - CIS (constant-initial-state spectra).
- Při fixní geometrii držíme konstantní kinetickou energii elektronů - CFS (constant-final-state spectra).

Princip fotoemise

Nejjednodušší model, je tzv. třístupňový model, kdy je proces rozdělen do tří nezávislých částí

- fotoabsorpce - obecná teorie vychází z Fermiho zlatého pravidla, které určuje pravděpodobnost přechodu za jednotku času mezi dvěma N-elektronovými stavy stejného hamiltoniánu H^N , je-li porucha Δ malá.

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_f^N | \Delta | \psi_i^N \rangle|^2 \delta(E_f^N - E_i^N - \hbar\omega) \quad (7.29)$$

- pohyb excitovaného k povrchu
- přechod přes povrchovou bariéru

Musí platit zákon zachování energie ($E_{\text{kin}} = E_f^u - e\Phi = E_i^u + \hbar\omega - e\Phi$) a vl. vektoru. Celkový vl. vektor se ovšem nezachovává, protože emitovaný elektron překonává povrchovou bariéru a tento systém nemá třírozměrnou symetrii. Povrch má pouze dvourozměrnou translační symetrii danou vektorem povrchové reciproké mříže \vec{G}_S :

$$\vec{k}_{\parallel}^{\text{vn}} = \vec{k}_{\parallel}^{\text{u}} + \vec{G}_S \quad (7.30)$$

Uvnitř krystalu se vl. vektor zachovává:

$$\vec{k}_f^{\text{u}} = \vec{k}_i^{\text{u}} + \vec{G}_B, \quad (7.31)$$

kde \vec{G}_B je vektor objemové reciproké mříže. Kromě toho známe disperzní relaci pro volné :

$$E_{\text{kin}} = \frac{\hbar^2}{2m}(k_{\parallel}^2 + k_{\perp}^2). \quad (7.32)$$

Disperzní relaci uvnitř krystalu ovšem obecně neznáme \Rightarrow nejsme schopni přímo měřit pásovou strukturu krystalu; známe-li však disperzi počátečních, resp. koncových stavů z jiných zdrojů můžeme určitou disperzi koncových, resp. počátečních stavů. Pro povrchové stavy tyto omezení neplatí.

\Rightarrow existují i vrstevnaté materiály s dvouroměrnou periodicitou jako TaS₂, GeS nebo grafit, jejichž objemovou pásovou strukturu $E(k_{\parallel})$ můžeme zkoumat.

$$k_{\parallel} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_{\text{kin}}} \sin \theta, \quad (7.33)$$

kde θ je úhel mezi povrchovou normálou a osou detektoru. Metodu UPS můžeme aplikovat i na systém adsorbát-substrát, např. CO na Ni.

EDC

Přenesení počáteční hustoty stavů na hustotu prázdných konečných stavů vzdálených o $\hbar\omega$. Hlavní obtíž spočívá v oddělení příspěvků počátečních a koncových stavů. Tuto eliminaci je možné dostatečnou energií budící energie, aby byly excitovány do oblasti, kde hustota tvoří prakticky kontinuum. Při energiích nad 100 eV to však vede ke ztrátě informací o impulzu. Pro energie 30–100 eV jde o spektra zobrazující hustotu počátečních stavů a zachovávající možnost určení disperzních relací \Rightarrow synchrotronové záření. Musíme znát pásovou strukturu konečných stavů \Rightarrow aproximace model téměř volných; kritické je umístění dna paraboly na energetické stupnici.

CFC

Elektrony jsou excitovány do jednoho zvoleného stavu \Rightarrow dává užitečné informace o výběrových pravidlech a symetrii stavů; pokud je okénko nastaveno tak, že leží mimo dovolené přechody v objemu, dominuje ve spektru příspěvek od povrchových stavů. Technika CFS je pro studium pásové struktury výhodnější než postup EDC, protože dovoluje snímat spektra s $\vec{k}_{\parallel} = \text{konst}$ i mimo normálu. Opět je nutné určit \vec{k}_{\perp} vně PL a dát ji do souvislosti s odpovídající složkou vl. vektoru v konečném stavu uvnitř PL \Rightarrow postup obdobný jako u EDC.

CIS

Není tak rozšířena jako předchozí dvě techniky, protože byly vyvinuty jiné metody umožňující spektroskopii prázdných stavů v oblasti těsně nad dnem vodivostního pásu. U fotoemisních měření totiž nemohou excitované do energetických pásů pod hladinou vakua přispívat k fotoproudu. Navíc se zvyšující se energií se zvětšuje energetické rozmazání pásů, a tím je velice obtížné získat informace o momentu z úhlově rozlišených měření.

7.4.5 Rentgenovská fotoelektronová spektroskopie

Spektroskopické značení

- j-j interakce: celkový úhlový moment pro jeden : $j = l + s$, celkový atomový úhlový moment: $J = \sum j$.
- L-S interakce: celkový orbitální úhlový moment $L = \sum l$ a celkový spin $S = \sum s$, celkový úhlový moment $J = |L - S| \dots |L + S|$.

V XPS spektru můžeme vidět **Augerovské elektrony**.

$$E_{ABC} = E_A - E_B - E_C - \mathcal{F}(BC : x) + R_x^{\text{in}} + R_x^{\text{ex}}, \quad (7.34)$$

kde $\mathcal{F}(BC : x)$ je energie interakce mezi dírami v B a C ve výsledném stavu x a R_x jsou relaxační energie, které vznikají z dodatečného kolapsu, tj. “relaxaci” elektronových orbitalů. R_x^{in} je “vnitřně-atomární” relaxační energie spojená s izolovaným atomem. V molekule nebo v pevné látce existuje i další relaxační energie - R_x^{ex} .

Jemná struktura Augerovských píků \Rightarrow vliv chemické vazby.

Další rysy spektra \Rightarrow plazmové ztráty, ionizační ztráty, difrakce

Detekujeme charakteristické píky **fotoelektronů** vzniklých elasticky:

$$E_k = h\nu - E_B - \chi \quad (7.35)$$

a fotoelektrony, které prodělaly ztrátu energie (neelastický proces), se projevují skokem pozadí (pokles signálu pro vyšší kinetické energie).

Vnitřní slupky

- O tom, jak hluboko se dostaneme rozhoduje atomové číslo a energie rtg záření.
- Fotoemisní linie všech stavů kromě “s-stavu” jsou dublety \Leftarrow spin-orbitální vazba j-j. Vzdálenost rozštěpení je přímo úměrná hodnotě $\langle 1/r^3 \rangle$ pro danou orbitální dráhu, tj. zvětšuje se pro vyšší Z nebo nižší l (při konstantním n).

podslupka	hodnota j	poměr ploch
s	$\frac{1}{2}$	–
p	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}$	1:2
d	$\frac{3}{2}, \frac{5}{2}$	2:3
f	$\frac{5}{2}, \frac{7}{2}$	4:4

Tabulka 7.1: Spin-orbitální rozštěpení

- Relativní intenzity jsou dány účinným průřezem fotoemise, transmisní funkcí analyzátoru a velmi málo energií rtg záření.
- Šířka píků (FWHM) je dána několika vlivy

$$\Delta E = (\Delta E_n^2 + \Delta E_p^2 + \Delta E_a^2)^{1/2}, \quad (7.36)$$

kde ΔE_n je přirozená šířka hladiny vnitřní slupky, ΔE_p je šířka rtg čáry a ΔE_a je rozlišení analyzátoru (předp., že jde ve všech případech o Gaussovské rozšíření).

– ΔE_n souvisí s dobou života τ iontového stavu vzniklého fotoemisí

$$\Gamma = \frac{h}{\tau}. \quad (7.37)$$

τ souvisí s procesem po fotoemisí: emise rtg fotonu, emise Augerovského elektronu nebo speciální typ Augerovského procesu např. KLL (Coster-Kronigův proces), který je preferován pro nízká čísla l a je velmi rychlý. Šířka čáry základních vnitřních slupek lehkých prvků (1s, 2p) roste se zvyšujícím se atomovým číslem.

- ΔE_a je konst. pro všechny píky pro “constant analyser energy” (CAE) mod, ale mění se pro “constant retard ratio “ (CRR), protože $\Delta E/E$ je konst.

Valenční slupky

Jde o s nízkou vazebnou energií (0–20 eV). Valenční slupky jsou velmi blízko u sebe \Rightarrow pásová struktura. Proto spektrum snímané s vysokým rozlišením ukazuje pásovou strukturu a prudký pokles intenzity pro E_F .

Augerovské série

Kinetická energie z Coster-Kronigových přechodů je velmi nízká; čtyři základní série

- KLL - od bóru po sodík (s Mg $K\alpha$) nebo hořčík (s Al $K\alpha$),
- LMM - od síry po germanium (s Mg $K\alpha$) nebo selen (s Al $K\alpha$),
- $M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5}$ - od molybdenu po neodym (s Mg $K\alpha$),
- $M_{4,5}N_{6,7}N_{6,7}$ - pouze pro rtg o vyšší energii (např. Ag $L\alpha$, 2984 eV).

Kalibrace energiové škály

Vazebné energie u molekul plynné fáze přímo vyjadřují ionizační energii dané hladiny. Hodnoty vazebných energií u pevných látek vztahujeme k Fermiho hladině. Pro vzorek vodivě spojený se spektrometrem

$$h\nu = E_B + E_K^v + \chi^v = E_B + E_K^s + \chi^s \quad (7.38)$$

a tedy

$$E_B = h\nu - E_K^s + \chi^s. \quad (7.39)$$

Aby nebylo nutné měřené hodnoty E_B korigovat, kalibruje se škála kinetických energií tak, aby hodnota vazebné energie elektronu $4f_{7/2}$ linie zlata byla 84,0 eV.

- Pro kovy je možné přímo pozorovat Fermiho hladinu ve struktuře valenčních linií.
- Polovodiče jsou dostatečně vodivé, aby vyrovnaly E_F hladinu. Přesto je problematické stanovit přesnou polohu linií, protože poloha Fermiho hladiny závisí na dopování, povrchových stavech a defektech.
- Při analýze dielektrik dochází k nabíjení povrchu a tím posuvu energiové škály. Nejčastěji se používá metoda tzv. vnitřního standardu - za referenci se bere fotoemisní linie atomů vzorku, jejíž vazebná energie je známa z jiných měření. Využívá se skutečnosti, že povrch vzorků je často kontaminován uhlovodíky ($C1s = 284,6\text{--}285,2$ eV); je možné nadeponovat povrchovou vrstvu nebo implantovat ionty interního plynu.

Informační obsah z primární struktury

Linie vnitřních slupek

Vazebná energie je ovlivněna interakcí s ostatními elektrony \Rightarrow chemický posun. Přesný výpočet vazebných energií je velmi náročný a omezený na malé molekuly \Rightarrow přibližné metody, např. elektrostatický model - potenciálový model (charge potential model)

$$E_B = E_B^0 + kq_i + \sum_{i \neq j} \frac{q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}, \quad (7.40)$$

kde E_B^0 má význam kalibračního faktoru, k je konstanta vyjadřující průměrné odpuzování mezi vnitřním a valenčním, q_i je efektivní náboj atomu i a sumace představuje součet potenciálů sousedních atomů j , tzv. Madelungův potenciál, kde r_{ij} jsou mezijaderné vzdálenosti. Model zahrnuje např. relaxační procesy.

Linie valenčního pásu

U kovů informace o valenčním pásu a Fermiho energii. Možnost pozorovat přeměnu materiálu z dielektrika na kov (VO_2 nevodivč x kov při 65° , Na_xWO_3 nevodivč x kov při změně x).

Augerovský chemický posun

Pro identifikaci oxidačního stavu prvku je kvůli nabíjení často vhodnější užít Augerova parametru

$$\alpha = E_K(jkl) - E_K(i) = E_K(jkl) + E_B(i) - h\nu, \quad (7.41)$$

kde $E_K(jkl)$ a $E_K(i)$ je kin. energie Augerova přechodu (jkl) a fotoelektronu emitovaného z hladiny (i). α nezávisí na referenční hladině (kalibraci spektrometru) ani nabíjení vzorku.

V tabulkách se uvádí hodnota modifikovaného Augerova parametru

$$\alpha' = \alpha + h\nu = E_K(jkl) + E_B(i). \quad (7.42)$$

Tvar Augerovských linií

Pokud Augerovský proces způsobí vytvoření alespoň jedné díry, pak rozdělení intenzit linií Augerovské série silně závisí na druhu molekuly.

Informační obsah z druhotné struktury

Rtg satelity a “duchové”

Satelitní linie (satellites) se objevují díky vzniku dalších méně intenzivních rtg charakteristických čar. Hlavní čára $K\alpha_{1,2}$ odpovídá přechodu $2p_{3/2,1/2} \rightarrow 1s$, satelity jsou např. $K\beta$, valenční pás $\rightarrow 1s$ nebo z vícekrát ionizovaných atomů.

Duchové (ghosts) se objevují díky excitaci nečistot na zdroji rtg záření. Nejčastější duch je $\text{Al } K\alpha_{1,2}$ ze zdroje $\text{Mg } K\alpha$ (díky hliníkovému okénku), dále $\text{Cu } L\alpha$ a $\text{O } K\alpha$.

Rozštěpení multipletů

Z hodnoty spin-orbitálního rozštěpení lze v někdy usuzovat na oxidační stupeň prvku.

V důsledku spin-spinové interakce dochází k tzv. výměnnému elektrostatickému štěpení. Pokud jsou na hladině (d) nespárované elektrony může mít po emisi z hladiny (s) nový nespárovaný buď paralelní nebo antiparalelní spin \Rightarrow dublet se separací a poměrem intenzit linií

$$\Delta E = (2S^v + 1)K_{sd} \quad \text{a} \quad \frac{I(S^v + 1/2)}{I(S^v - 1/2)} = \frac{S^v + 1}{S^v}, \quad (7.43)$$

Shake-up satelity

Při ztrátě z vnitřní slupky dochází k relaxaci, což je přeuspořádání valenčních. Může dojít k excitaci jednoho z nich na vyšší nezaplněnou hladinu \Rightarrow rozšířená struktura na straně nižších

kinet. energií. Pro systém atomů (Ne) tyto přechody splňují výběrová pravidla. Pro pevné látky jde o složitý proces (často bez teoret. vysvětlení). V organických látkách jsou shake-up satelity spojeny s aromatickými sloučeninami (až 5–10 % intenzity hlavní linie), zde jsou spojeny s přechody $\pi \rightarrow \pi^*$. Silné satelity se objevují pro určité přechodové kovy a vzácné zeminy.

Asymetrické linie vnitřních slupek kovů

V kovech díky rozdělení nezaplňených hladin nad Fermiho hladinou může dojít k procesu typu shake-up, který se však projevuje jako asymetrie linie a nikoliv samostatný rys spektra. Čím vyšší je

hustota stavů na Fermiho hladině, tím pravděpodobnější je tento proces.

Asymetrické linie vnitřních slupek nekovů

Projevuje se jen při velké rozlišení. Asymetrie se objevuje díky jemné vibrační struktuře molekuly. Po ionizaci dochází ke změně meziatomové vzdálenosti a zúžení potenciálové křivky molekuly. Proto dochází k excitaci vibrací.

Shake-off satelity

Podobným procesem jako “shake-up” může dojít k úplné ionizaci valenčního, tj. jeho přechodu do nevázaných stavů. Rozlišené shake-off satelity se v pevných látkách těžko pozorují, protože (a) jejich vzdálenost od hlavní linie je tak velká, že padají do oblasti neelastického ocasu, (b) přechod spíše způsobí zvýšenou intenzitu (rameno) než rozlišenou linii.

Kvantitativní analýza povrchů

Pro intenzitu fotoemisní linie i prvku A platí

$$I_A^i \sim Q \mathcal{A} c_A \sigma_A^i \lambda^i T^i L_A^i f(\phi, \theta), \quad (7.44)$$

kde Q je tok fotonů [$\text{cm}^{-1}\text{s}^{-1}$], \mathcal{A} efektivní plocha vzorku, c_A koncentrace prvku A, σ_A^i parciální fotoionizační průřez pro emisi fotoelektronu z hladiny i , λ^i střední volná dráha elektronů, T^i transmise analyzátoru, L_A^i koeficient úhlové asymetrie a $f(\phi, \theta)$ funkce, jejíž hodnota závisí na geometrii experimentu. Vztah (7.44) neumožňuje zjistit absolutní koncentraci prvků. Z intenzit linií jednotlivých prvků změřených za stejných podmínek lze určit jejich relativní atomární koncentrace. Pro poměr intenzit linií i a j prvků A a B platí

$$\frac{I_A^i}{I_B^j} = \frac{c_A \sigma_A^i \lambda^i T^i L_A^i}{c_B \sigma_B^j \lambda^j T^j L_B^j} = \frac{c_A \sigma_A^i L_A^i}{c_B \sigma_B^j L_B^j} R. \quad (7.45)$$

Pokud se kin. energie elektronů linií i, j příliš neliší ($0,75 < E_i/E_j < 1,2$), platí, že $R \approx 1$. Za hodnoty $\sigma^{i,j}$ se dosazují publikované teoretické průřezy a hodnoty L lze vypočítat opět pomocí publikovaných výsledků. Pokud se kin. energie elektronů liší o více než ~ 400 eV, je vhodné korigovat i na T a λ . Ke korekci transmise se používá vztahů

$$T \sim 1/E_k \quad \text{pro mod konst. energie (CAE)} \quad (7.46)$$

a

$$T \sim E_k \quad \text{pro mod konst. rozlišení (CRR)}. \quad (7.47)$$

K výpočtu střední volné dráhy se obvykle používá vztah (a a b jsou materiálové konstanty)

$$\lambda = aE_k^{-2} + bE_k^{1/2}. \quad (7.48)$$

Jedním z podstatných problémů při kvantitativní analýze je určení integrálních intenzit fotoemisních linií. Při použití teoretických hodnot σ musíme zjistit celkovou intenzitu linie včetně příspěvků všech satelitů a neelasticky rozptýlených. Pro praktické účely se používají empirické **citlivostní faktory** S , které byly tabelovány pro hlavní linie všech prvků (možno přímo použít pro mod CAE, předpokládá se lineární pozadí):

$$\frac{I_A^i}{I_B^j} = \frac{c_A S_A^i}{c_B S_B^j}. \quad (7.49)$$

Úhlové jevy

1. zvýšení povrchové citlivosti nebo hloubkový profil

Dráha z níž pochází 95 % všech je rovna 3λ . Pokud detekujeme pod úhlem θ různým od kolmice je tloušťka analyzované vrstvy

$$d = 3\lambda \sin \theta \quad (7.50)$$

Pro substrát (s) s homogenní vrstvou (v) je změna intenzity v ideálním případě

$$I^s(d) = I_0^s e^{-d/\lambda \sin \theta} \quad \text{a} \quad I^v(d) = I_0^v (1 - e^{-d/\lambda \sin \theta}). \quad (7.51)$$

V praxi však geometrie celého systému vykazuje rovněž úhlovou závislost odezvové funkce \Rightarrow měří se relativní hodnoty I^v/I^s

2. studium monokrystalů

Měření intenzity XPS linie v závislosti na úhlu θ dává modulovanou intenzitu. Podobné modulace pozorujeme pro fixní θ a rotaci vzorku v rovině povrchu. \Rightarrow **fotoelektronová difrakce XPD**

Numerická analýza dat v XPS

Jednoduché operace s daty:

(a) integrace a určení plochy, (b) odstranění výstřelového šumu, (c) odstranění satelitů, (d) odečtení pozadí, (e) sčítání a odčítání spekter, (f) hledání maxima linií, (g) přepočítání na vazebné energie po kalibraci.

Odečtení pozadí

- lineární pozadí: přímka mezi prvním a posledním bodem spektra
- integrální (nelineární) pozadí: v každém bodě úměrné ploše linie od nižších hodnot vazebné energie do tohoto bodu, postupuje se iterativně
- pozadí založené na elastických a neelastických procesech

Poměr signálu k šumu

Šum se charakterizuje třemi různými způsoby: peak-to-peak (p.t.p.), root-mean-square (r.m.s.), standard deviation. Pokud je spektrometer limitován statistickým šumem, pak poměr signálu k šumu (S/N) se může definovat jako

$$S/N = \sqrt{\frac{S+B}{F}}, \quad (7.52)$$

kde S je výška linie nad pozadím B , pozadí B se odečítá 7 eV od linie směrem k vyšším kin. energiím a F je intenzitní faktor

$$F = \frac{(S/B + 1)(S/B + 2)}{(S/B)^2}. \quad (7.53)$$

Důležitost F vyplývá ze vztahu pro poměr dob měření ve dvou oblastech spektra, pokud chceme, aby S/N bylo pro obě oblasti konstantní

$$t_2/t_1 = F_2/F_1. \quad (7.54)$$

Vyhlazování

- fitování dat pomocí vhodné hladké funkce (polynom, zlomkový polynom, exponenciální fce, Fourierovská fce a spliny)
- konvoluce dat pomocí vhodného algoritmu, které vede k vyhlazení

$$y_r^{\text{sm}} = \sum_{r=-m}^m \frac{C_r y_r}{\text{NORM}}, \quad (7.55)$$

kde C_r konvoluční číslo závisující na výběru konvoluční funkce a NORM je normalizační faktor. V metodě Savitsky-Golay je konvoluční fce získána fitováním dat polynomem (nejč. kubický-kvadratický) metodou nejm. čtverců v m bodech na obě strany od daného bodu.

- aplikace frekvenčního filtru při Fourierovské transformaci (matematicky ekvivalentní konvolučnímu algoritmu)

Analýza překrývajících se spektr. linií

- derivování spektra (odstranění pozadí, separace překrývajících se linií), záporné linie ve druhé derivaci odpovídají přibližně pozici překrývajících se linií \Rightarrow problémy se šumem \Rightarrow spojení vyhlazování s derivací
- dekonvoluce, většinou pro získání tvaru linie bez rozšiřovací fce g dané spektrometrem

$$y_j^{\text{m}} = \sum_{i=1}^N y_i^{\text{t}} g_{j-1} + n_j, \quad (7.56)$$

kde n_j reprezentuje šum. Přístrojovou fci g lze určit např. pomocí měření linie Ag 4 eV od Fermiho hladiny (kde je spektrum bez struktury) s monochromat. rtg zdrojem.

- fitování pomocí Gaussovy a Lorentzovy fce. Základní Lorentzovský tvar linií je modifikován přístrojovými a dalšími faktory (fononové rozšíření), které mají Gaussovský tvar. Buď se používá konvoluce obou fci - Voigtův profil nebo "mixovaná Gauss-Lorentzova" fce

$$f(E) = \frac{A}{[1 + M(E - E_0)^2/\beta^2] \exp([1 - M][\ln 2(E - E_0)^2]/\beta^2)}, \quad (7.57)$$

kde M je poměr mixování (1 pro čistě Lorentz. tvar) a β je parametr, který je téměř 0.5 FWHM.

7.4.6 Augerovská spektroskopie

Protože Augerovské linie jsou relativně slabé a pozadí je vysoké, spektra se často snímají v tzv. **derivovaném módu**. Derivace signálu se dosahuje modulační technikou pomocí vhodného modulačního napětí V , jehož velikost by neměla vybočit z oblasti, kdy měřená intenzita roste lineárně s V : 2 V pro E_k do 200 eV, 5 V pro $E_k = 200-1000$ eV, 10 V pro E_k nad 1000 eV.

- Výhodou měření v derivovaném módu je dobře definované maximum a minimum píku, vysoký poměr signálu a šumu a tedy i krátká doba měření.
- K problémům patří změna tvaru píku v důsledku změn chem. vazby a vliv asymetrie píku na měřenou intenzitu. Je důležitá i poloha vzorku vůči válcovému analyzátoru. \Rightarrow Přechází se na záznam v nederivovaném módu.

Účinný průřez ionizace má maximum pro energii primárních 4–5 krát větší než je energie ionizace. Typické energie primárních jsou 10 keV \Rightarrow pro skupiny prvků existují **charakteristické série Augerových přechodů**, které jsou nejvýraznější (pro lehké prvky KLL, od fosforu začíná být silný signál $L_{2,3}VV$, pro 3d přechodové kovy je LMM a pro 4d přechodové kovy $M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5}$).

Jemná struktura vzniká díky chemickým efektům a efektům konečných stavů. Pro Augerova spektra nekovových prvků přítomných na povrchu vzniká jemná struktura díky dalším jevům, např. pokud je tento prvek součástí chemisorbované vrstvy, je nejintenzivnější Augerova linie prvku způsobena rekombinací vnitřní hladiny prvku valenčním ze substrátu, tj. střední hodnota pozice linie odráží DOS substrátu.

Existují dva přístupy ke kvantitativní analýze.

- Metoda citlivostních faktorů: velikost proudu Augerových je popsána vztahem

$$I_{\alpha,XYZ} = I_p \gamma_{\alpha,XYZ} T(E_{\alpha,XYZ}) D(E_{\alpha,XYZ}) \int_{E_{\alpha,X}}^{E_p} \sigma_{\alpha,X}^{\text{total}}(E) dE \int_0^{\infty} n_{\alpha}(z) e^{\left(-\frac{z}{\lambda^M(E_{\alpha}) \cos \theta}\right)} dz \quad (7.58)$$

kde I_p je excitační proud, $\gamma_{\alpha,XYZ}$ je pravděpodobnost emise Augerova přechodem XYZ,, $\sigma_{\alpha,X}^{\text{total}}(E)$ je účinný průřez ionizace hladiny X prvku α , E_p je energie primárního svazku a $n_{\alpha}(z)$ je hustota prvku α v hloubce z . Augerův putuje do vzdálenosti, která je charakterizována střední volnou dráhou v dané matici M, λ^M , mezi neelastickými srážkami. Charakteristická hloubka, ze které mohou být Augerovy emitovány je $\lambda^M \cos \theta$, kde θ je úhel emise vztahovaný k normále. Propustnost spektrometru je $T(E_{\alpha,XYZ})$ a citlivost detektoru je $D(E_{\alpha,XYZ})$.

Ionizace hladiny X je způsobena nejen primárními nýbrž i zpětně odraženými energetickými, které mají rozdělení $n(E)$

$$\sigma_{\alpha,X}^{\text{total}} = \sigma_{\alpha,X}(E_p) + \int_{E_{\alpha,X}}^{E_p} \sigma_{\alpha,X}(E) n(E) dE \quad (7.59)$$

Vztah (7.59) je často aproximován jako

$$\sigma_{\alpha,X}^{\text{total}} = \sigma_{\alpha,X}(E) [1 + r^M(E_{\alpha,XYZ}, \psi)] \quad (7.60)$$

Pro homogenní látky lze vztah (7.58) zjednodušit

$$I_{\alpha,XYZ} = I_p \gamma_{\alpha,XYZ} T(E_{\alpha,XYZ}) D(E_{\alpha,XYZ}) \sigma_{\alpha,X}(E) [1 + r^M(E_{\alpha,XYZ}, \psi)] n_{\alpha} \lambda^M(E_{\alpha}) \cos \theta \quad (7.61)$$

Citlivostní faktor $S_{\alpha,XYZ}$ je definován rovnicí

$$I_{\alpha,XYZ} = I_p n_{\alpha} \cos \theta S_{\alpha,XYZ} \quad (7.62)$$

a atomová koncentrace prvku α v matici M

$$c_{\alpha} = \frac{n_{\alpha}}{\sum_{\alpha'} n_{\alpha'}} = \frac{I_{\alpha,XYZ}}{S_{\alpha,XYZ}} \sum_{\alpha'} \frac{I_{\alpha',XYZ}}{S_{\alpha',XYZ}} \quad (7.63)$$

Citlivostní faktory je nutné stanovit buď teoreticky (pomocí jednotlivých fyzikálních veličin, které určíme teoreticky či experimentálně) nebo přímo experimentálně.

- Metoda standardů: Pro jednoduchost budeme uvažovat analýzu binární slitiny $\alpha\beta$ bez kontaminace na povrchu a bez segregáčních jevů. Pak rovnice (7.61) vede k

$$\frac{I_\alpha I_\beta^s}{I_\alpha^s I_\beta} = \frac{n_\alpha}{n_\beta} \left(\frac{n_\alpha^s}{n_\beta^s} \frac{\lambda_\alpha \lambda_\beta^s}{\lambda_\beta \lambda_\alpha^s} \frac{(1+r_\alpha)(1+r_\beta^s)}{(1+r_\beta)(1+r_\alpha^s)} \right) = \frac{n_\alpha}{n_\beta} K \quad (7.64)$$

a koncentrace prvku α je

$$c_\alpha = \left(1 + \frac{I_\beta I_\alpha^s}{I_\alpha I_\beta^s} \frac{1}{K} \right)^{-1}. \quad (7.65)$$

Konstanta K popisuje vliv matrice slitiny $\alpha\beta$. Klademe-li $K = 1$, pak předpokládáme, že vliv matrice je zanedbatelný.

7.4.7 Spektroskopie ztrát energie elektronů

Metoda EELS je založena na **nepružném rozptylu primárních** pevnou látkou, při níž dochází k vybuzení nebo skupiny (vybuzení plazmonů) pevné látky do vyššího stavu.

Hodnoty **energie primárních** jsou několik **desítek eV** \Rightarrow povrchová metoda.

Elektrony přecházejí do vyšších hladin téhož pásu (vnitropásové přechody), do jiného pásu (mezipásové přechody) nebo do povrchových stavů. \Rightarrow Měřením ztrát získáme představu o elektronové struktuře PL - neobsazených stavech. Musíme mít ovšem nezávislou informaci o rozdělení a polohách zaplněných stavů, např. z fotoelektronové spektroskopie.

Hodnoty **energetických ztrát jsou 1–20 eV**.

Zákon zachování energie a impulzu mají tvar

$$E'(\vec{k}') = E_0(\vec{k}) - \hbar\omega, \quad (7.66)$$

$$\vec{k}'_{\parallel} = \vec{k}_{\parallel} - \vec{q}_{\parallel} \pm \vec{g}_{\parallel}, \quad (7.67)$$

kde $E_0(\vec{k})$ je energie primárního s impulzem $\hbar\vec{k}$, $E'(\vec{k}')$ je energie rozptýleného s impulzem $\hbar\vec{k}'$, $\hbar\omega$ představuje ztrátu energie při předávání energie krystalové mřížce, \vec{q} je impuls předaný PL a \vec{g} je vektor reciproké mříže.

Další modifikace metody EELS: AREELS - Angle Resolved EELS, HREELS - High Resolution EELS (rozptyl na fononech povrchových vibrací, ztráty jsou ≈ 0.1 eV.), pro vysokou energii primárních (několik desítek keV) je možno měřit i v transmisním módu.

Experiment: HV nebo UHV (pro výzkum povrchů), zdroj primárních (v případě HREELS monochromatizovaných) a kolektor rozptýlených (čtyřmřížkový analyzátor s brzdným polem užívaný pro LEED nebo válcový zrcadlový analyzátor CMA používaný pro Augerovskou spektroskopii). AREELS lze provádět v optice LEED za pomoci bodového fotometru nebo úpravou jednoduššího systému s rovinnými mřížkami a stínítkem a elektronovým násobičem. Měření rozptylu rychlých lze s výhodou provádět v transmisních elektronových mikroskopech.

Jsou možné tři nezávislé způsoby měření spekter:

1. Měření při konst. úhlech θ, θ' a konst. hodnotě energetické ztráty $\hbar\omega$ v závislosti na primární energii, tzv. energetické profily ztrát
2. Měření vybrané ztráty $\hbar\omega$ při konst. \vec{k} v závislosti na úhlu rozptylu θ' .

3. Měření při konst. \vec{k}' rozptýlených v daném směru v závislosti na velikosti energetické ztráty, tzn. proměřování spektra ztrát energie při dané energii a směru dopadajících ve směru daném detektorem.

Základním problémem po naměření spekter je přiřazení naměřených ztrát energie rozptylovým mechanismů. Nejprve se sanžíme určit plazmové ztráty a pak mezi zbývajícími maximy rozlišit objemové (ozn. E) a povrchové procesy (ozn. S). Často jsou zastoupena i maxima odpovídající ionizaci hlubších hladin (např. “d”).

EELS poskytuje informace o struktuře PL a doplňuje tak informace získané jinými povrchově citlivými metodami, např. XPS.

7.4.8 Spektroskopie prahových potenciálů

Existují tři základní modifikace metody APS podle signálu vycházejícího ze vzorku a měří se:

1. intenzita vybuzeného rtg záření (SXAPS)
2. počet pružně odražených sekundárních , který ubyl, protože se otevřela nová možnost nepružné interakce (DAPS)
3. přírůstek buď všech sekundárních nebo jejich části neobsahující pružně odražené (AEAPS).

Ve všech případech představuje změna u prahu velmi malý signál na vysokém pozadí. V metodě SXAPS je pozadí tvořeno brzdným rtg zářením, v metodě DAPS celkovým počtem pružně odražených a v metodě AEAPS sekundárními a elektrony zpětné difuze.

Vznik signálu: Energie primárního E_p je určena rozdílem rozdílem potenciálů mezi katodou a vzorkem V_p , výstupní prací katody χ a tepelnou energií emitovaných kT

$$E_p = eV_p + \chi + kT. \quad (7.68)$$

Platí zákon zach. energie

$$E_p - E_1 = E_B + E_2, \quad (7.69)$$

kde E_1 je energie hladiny, kterou zaujme primární elektron, E_B je původní vazebná energie excitovaného , který je nyní na hladině E_2 . Při prahové energii dojde k vybuzení těsně nad Fermiho hladinu, tj. $E_1 = E_2 = 0$ a $E_p = E_B$. Jestliže se místo termokatody použije tunelová katoda, platí $eV_p = E_B$. Pravděpodobnost excitace vnitřní hladiny je

$$W(E_p) \approx \int_0^{E_p} \psi(E' - E_B) \int_0^{E_p + E'} \quad (7.70)$$

7.5 Iontové metody analýzy povrchů

7.5.1 Iontové zdroje

V souvislosti s analýzami povrchů a povrchových vrstev se uplatní jen některé typy iontových zdrojů, kterými se budeme zabývat. Jsou to zdroje, které poskytují iontový svazek k čištění povrchu vzorků a k odprašování povrchových vrstev při hloubkovém profilování povrchovými metodami (jako je XPS nebo AES), primární svazek pro statický i dynamický SIMS, primární svazek pro

zobrazující SIMS. Dále pak i zdroje do urychlovačů pro analýzy energetickými ionty (jako jsou RBS, PIXE, NRA, ERD atd.)

Podle způsobu ionizace rozlišujeme

- nízkotlaké zdroje s ionizací nárazem elektronu
- zdroje emitující ionty z plazmatu
- zdroje s ionizací atomů na povrchu pevné látky
- zdroje autoemisní s ionizací silným polem

Podle použití mohou být rozlišovány zdroje

- poskytující široký svazek
- zdroje pro tenké fokusované svazky

Zdroje s ionizací nárazem elektronu

Princip zdroje je obdobný jako u ionizační vakuové měrky, ale modifikuje se geometrie ionizační měrky a kolektor iontů se nahradí systémem, který umožňuje extrahovat vzniklé ionty. Ionizační prostor je uvnitř anody, tvořené válcovou mřížkou, která je na jednom konci uzavřena zápornou odsávací elektrodou. Do ionizačního prostoru jsou napětím 100-500 V urychlovány elektrony z termoemisní katody, která anodu obepíná. Uvnitř anody je pole, které stahuje vzniklé ionty k ose a k odsávací elektrodě. Velká část iontů je vyvedena otvorem v odsávací elektrodě - svazek iontů. Zdroj pracuje při tlaku menším než 0.01 Pa a může poskytovat svazek o proudu do 10 μA s poměrně úzkým rozmazáním, který lze následně dobře zpracovávat iontovou optikou.

Jiná modifikace zdroje - zdroj s dvojistou anodou (zdroj se sedlovým polem). Zde jsou podél osy válcové katody jsou umístěny dvě rovnoběžné tyče - anody (napětí několik až 10 kV). Vytváří se tak elstat. pole, jehož potenciál má na ose mezi anodami sedlový bod. Zde mohou v okolí roviny symetrie oscilovat elektrony a účinně ionizovat přítomný plyn. Ionty jsou pak urychlovány podél roviny symetrie od anod směrem ke katodě, kde je otvor, kterým vyletují. Tlak max. desetiny Pa, proud iontů desítky μA , při modifikaci výstupního otvoru až stovky μA . Vyletující ionty tvoří rozbíhavý svazek, a protože vznikly v místech se značným potenciálovým rozdílem, mají široké energ. rozdělení \rightarrow nejsou vhodné pro další zpracování iontovou optikou, protože způsobují velkou chromatickou vadu. Používají se k odprašování povrchu.

Plazmové zdroje

Výbojky, v jejichž výboji je ionizován plyn žádaného prvku. Z povrchu plazmatu, v místě extrakce svazku, jsou silným el. polem vytahovány ionty (záporně nabitá elektroda, vytvoření elektrodové oblasti). Vztah mezi extrahovaným iont. proudem I , napětím na elektrodové vrstvě U_{ex} a její tloušťkou d je omezen prostorovým nábojem iontů v mezní vrstvě podle Child-Langmuirova zákona

$$I \approx U_{\text{ex}}^{3/2} / d^2. \quad (7.71)$$

V metodách analýzy povrchů a tvrstev se setkáváme nejčastěji se dvěma typy plazmových zdrojů. V urychlovačích van de Graffova typu, užívaných při analýzách ionty o energii řádu MeV, běžně slouží iontové zdroje s vf výbojem. V zařízeních pro SIMS bývá používán duoplazmatron, nejčastěji jako zdroj iontů Ar a O.

Vf iontový zdroj: výboj buzen buď kapacitně nebo induktivně. Budící pole má frekvenci v oboru desítek MHz a přivádí do výboje výkon desítky až stovky W. Účinnost ionizace může být zvýšena přiložením mg. pole (omezení úniku, ECR). Tlak jednotky Pa, extrakční napětí do 10 kV, proud desítky μA až desítky mA.