



ELEKTRONOVÁ SPEKTROSKOPIE

ÚVODEM

- Principem elektronové spektroskopie (ES) v celém prakticky dostupném rozsahu energií (10^{-3} – 10^4 eV) jsou kvantové přechody v rámci elektronických a vibračních (rotačních) hladin energie v látkách.
- Rozvoj ES byl umožněn zvládnutím techniky ultravysokého vakua a vývojem nových zdrojů a detekčních systémů pro spektroskopii korpuskulárního záření relativně pomalých částic s energií do 10^4 eV.

METODY SPEKTROSKOPIE ELEKTRONŮ

- Jedná se o metody spočívající ve vyhodnocování energetických spekter *relativně pomalých elektronů* (energie menší než 10^4 eV)
- Spektroskopie elektronů poskytuje cenné informace v oblasti *povrchové analýzy* pevných vzorků
- Atomy na povrchu tenké vrstvy jsou vystaveny elektrickému poli mnohem menšího počtu sousedních atomů než atomy uvnitř krystalu
- Elektronové energetické stavy atomů povrchové vrstvy mají tudíž některé rysy stavů volných atomů (valenční elektrony obsazují úzké povolené pásy oddělené větším počtem energetických mezer)

KLASIFIKACE METOD SPEKTROSKOPIE ELEKTRONŮ

- ▶ Metody využívající *indukované emise elektronů*
 - Emise elektronů je vyvolána působením částic s vysokou energií
 - UV zářením
 - RTG zářením
 - Primárními elektrony
 - Ionty
 - Emise elektronů je vyvolána tunelovým jevem v přítomnosti elektrostatického pole
- ▶ Metody založené na sledování *změn v paprsku elektronů* při interakci s analyzovanou látkou

APLIKAČNÍ OBORY

- Analýza tenkých vrstev (0,1 – 1 nm)
 - Koroze
 - Katalyzátory
 - Polovodiče
- Strukturní analýza
 - Elektronové struktury
 - Vazebné energie orbitalů [C(1s), N(1s), S(2p)...]
 - Energetické vazebné posuvy

A decorative vertical bar on the left side of the slide, consisting of several vertical lines of varying shades of gray and a series of dark gray circles of different sizes arranged in a descending staircase pattern.

EXPERIMENTÁLNÍ USPOŘÁDÁNÍ A INSTRUMENTACE

VZORKY PRO ES

- Plynné
 - 0,001 Pa
 - Paprsky plynu
 - Supersonická expanze
- Tuhé
 - Tablety
 - Práškové (zalisování v In folii)
 - Iontové odprašování (Ar^+ , He^+) – čištění povrchu
 - Ar^+ $E_{\text{kin}}=10^4$ eV, $I=10^{-6}$ A/mm²; nerez ocel 100 pm/s
 - Využití pro hloubkové profily
 - Lomové plochy

EXCITACE

K excitaci elektronových spekter se používají

- zdroje fotonů (rentgenová a UV oblast)
 - Jako zdroj rentgenového záření se nejčastěji používá *rentgenová lampa*
 - Zdrojem čárového ultrafialového záření jsou *nízkotlaké výbojky (He, Ne, Ar)*
- zdroje nabitých částic (elektronů a iontů)
 - Zdrojem elektronů bývá nejčastěji *elektronová tryska* emitující elektrony do vakua (termoemisioní zdroj - žhavené wolframové vlákno)
 - Zdrojem iontů bývá adaptovaný *iontový zdroj* využívaný v metodě MS, který ionizuje přiváděný zvolený plyn

EXCITAČNÍ ZDROJE

- Elektronové
 - Termoemise – žhavená katoda W/Th
 - Autoemise (hrot $r \approx 100$ nm)
- Iontové
 - Ar^+ , He^+ , O_2^+ , $I=10^{-6}\text{A}$, $E_0=10-10^4$ eV, $\Delta E_{\text{FWHM}}=0,1$ eV
- Fotonové
 - UV; $\Delta E_{\text{FWHM}}=10^{-3} - 10^{-2}$ eV
 - HeI 21,22 eV
 - HeII 40,81 eV
 - Ar, Ne ...
 - RTG; $\Delta E_{\text{FWHM}} \cong 0,2$ eV (dáno přirozenou šířkou čáry)
- Synchrotronové záření $\Delta E_{\text{FWHM}} < 0,1\text{eV}$

TERMOEMISNÍ ZDROJ

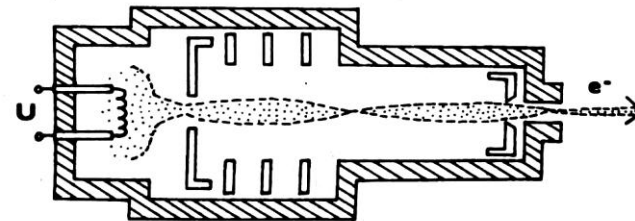
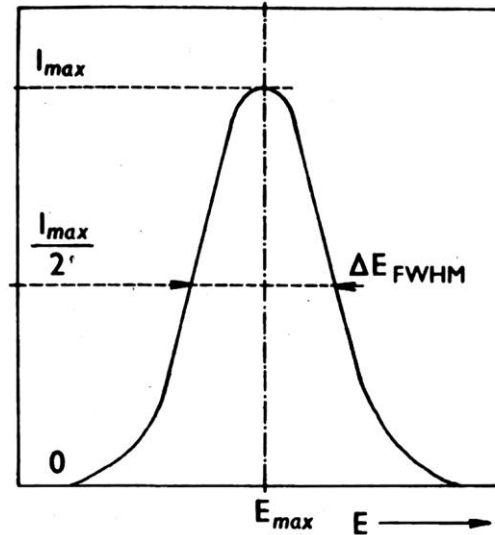
- Závislost emisního proudu I na teplotě při proudovém nasycení popisuje Richardsonův-Dushmanův vztah:

$$I = AT^2 \cdot \exp\left(-\frac{\Phi_t}{kT}\right)$$

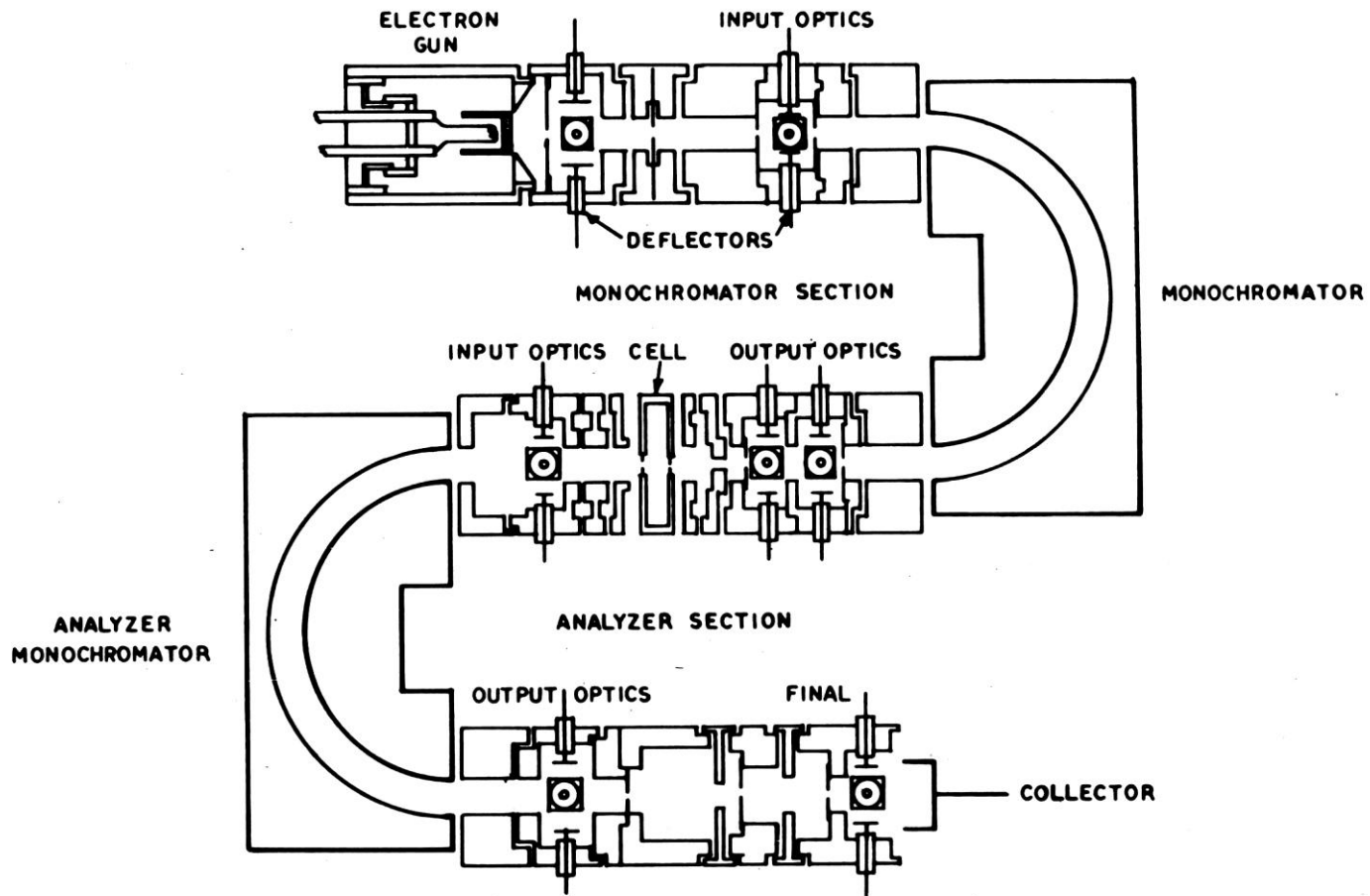
kde Φ_t je termoemisní výstupní práce materiálu katody a A je konstanta závislá na materiálu katody.

- Termoelektrony mají statistické rozdělení energie, popsané pomocí spektrální šířky ΔE_{FWHM} . Platí přibližný vztah:

$$\Delta E_{FWHM} \cong 2,19 \cdot 10^{-4} \cdot T$$



MONOCHROMATIZACE



VAKUOVÁ TECHNIKA

- Důvody práce v ultravysokém vakuu:
 - Je třeba omezit počet srážek elektronů s částicemi zbytkových plynů. Dostačuje 10^{-4} Pa (střední volná dráha desítky metrů)
 - Omezení sorpce plynů na povrchu pevných vzorků:
 - Kinetická teorie plynů – počet molekul dopadajících na povrch vzorku z plynné fáze $n=0,71 \cdot p \cdot N_{av} \cdot t \cdot (\pi \cdot R \cdot T \cdot M)^{-1/2}$
 - Za předpokladu 100% sorpce platí za laboratorní teploty a vzduch: $t_{mono} \sim 10^{-4}/p$ [s;Pa]
 - Při tlaku 10^{-7} Pa se pokryje vzorek monomolekulární vrstvou přibližně za 1000 s.

STŘEDNÍ VOLNÁ DRÁHA MOLEKUL

je střední hodnota dráhy l , kterou molekula urazí mezi dvěma po sobě následujícími srážkami

$$l = 1/(\sqrt{2} p d^2 N)$$

d je srážkový průměr molekuly

N je počet molekul v jednotce objemu

molekuly N_2 :

$$(d = 3,78 \times 10^{-10} \text{ m})$$

Tlak (Pa)	Střední volná dráha (m)
101325	$5,86 \times 10^{-8}$
133	$4,45 \times 10^{-5}$
10^{-1}	$5,94 \times 10^{-2}$
10^{-3}	$5,94 \times 10^0$
10^{-4}	$5,94 \times 10^1$
10^{-8}	$5,94 \times 10^5$

OBORY TLAKŮ

- **Nízké vakuum** $10^4 \text{ Pa} \div 10^{-1} \text{ Pa}$ - sušení, impregnace, vakuová metalurgie
- **Vysoké vakuum** $10^{-2} \text{ Pa} \div 10^{-6} \text{ Pa}$ - elektronky, elektronové mikroskopy, urychlovače
- **Ultravakuum (UHV)** $10^{-7} \text{ Pa} \div 10^{-10} \text{ Pa}$ - výzkum povrchů
- **Extravysoké (XHV)** $< 10^{-10} \text{ Pa}$ - nanotechnologie

STUPNĚ VAKUA

Pásmo	Tlak v hPa (mbar)	Počet molekul na cm ³	střední volná dráha částice
Atmosférický tlak	1013,25	$2,7 \cdot 10^{19}$	68 nm
Hrubé vakuum	300...1	$10^{19} \dots 10^{16}$	0,1...100 μm
Jemné vakuum	$1 \dots 10^{-3}$	$10^{16} \dots 10^{13}$	0,1...100 mm
Vysoké vakuum (HV)	$10^{-3} \dots 10^{-7}$	$10^{13} \dots 10^9$	100 mm...1 km
Ultravysoké vakuum (UHV)	$10^{-7} \dots 10^{-12}$	$10^9 \dots 10^4$	$1 \dots 10^5$ km
Extrémně vysoké vakuum (XHV)	$< 10^{-12}$	$< 10^4$	$> 10^5$ km

Ultravysoké a extrémní vakuum je zajímavé především pro velmi dlouhé volné dráhy částic a používá se proto v urychlovačích částic, v termojaderných zařízeních a podobně. Vytváří se několikastupňovými vývěvami a vyžaduje speciální materiály a technologie. Vyskytuje se ve vesmírném prostoru za hranicemi zemské atmosféry. Průměrná hustota vakua mezihvězdného prostoru se odhaduje na 1 atom (v drtivé většině vodíku) na 1 m³.

METODY ZÍSKÁVÁNÍ VYSOKÉHO VAKUA

- **Nejdůležitější parametry každé vývěvy:**
 - *čerpací rychlost* – l / s (m³ / hod)
 - *mezní tlak* – Pa
- **Vývěvy**
 - *transportní* – založené na přenosu molekul
 - *sorpční* – založené na vazbě molekul
- **Vysokovakuová aparatura**
 - rotační + difuzní vývěva
 - membránová + turbomolekulární vývěva

DOSAŽENÍ ULTRAVYSOKÉHO VAKUA

- Klasické rotační a difusní vývěvy s oleji s malou tenzí par (např. polyfenylenether)
- Iontové vývěvy čerpají plyn po jeho ionizaci Townsendovým nebo vf výbojem, příp. svazkem elektronů. Ionty jsou čerpány elektrickým polem k předvakuu.
 - Pro zvýšení účinnosti ionizace elektrony jsou molekuly (atomy) ionizovány na kruhových drahách (orbitronová vývěva)
 - Jsou chemisorbovány na aktivním povrchu kovu (Ti) připraveném sublimací nebo katodovým naprašováním (iontově sorpční nebo getrovací vývěvy)
- Kryogenní a turbomolekulární vývěvy

ROTAČNÍ VÝVĚVY

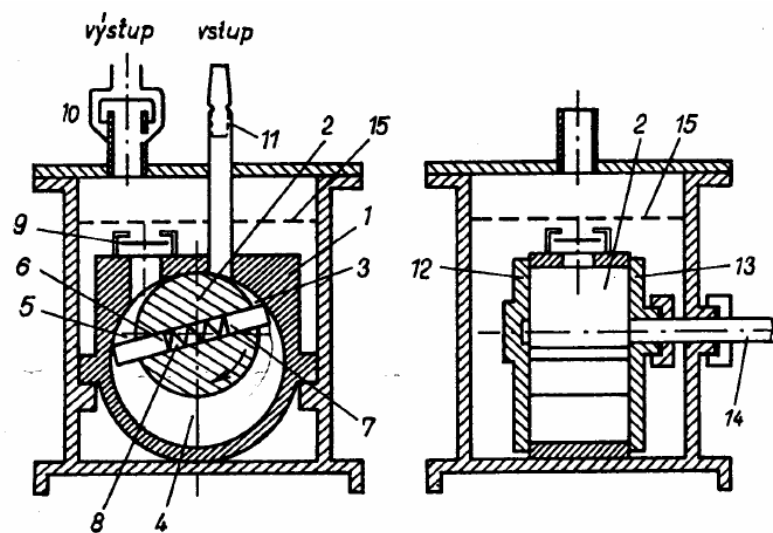
Princip: opakované mechanické zvětšování a zmenšování pracovního prostoru vývěvy

- s rotujícími křídélky

(s lopatkami v rotoru, Gaedeho)

- dvoustupňové

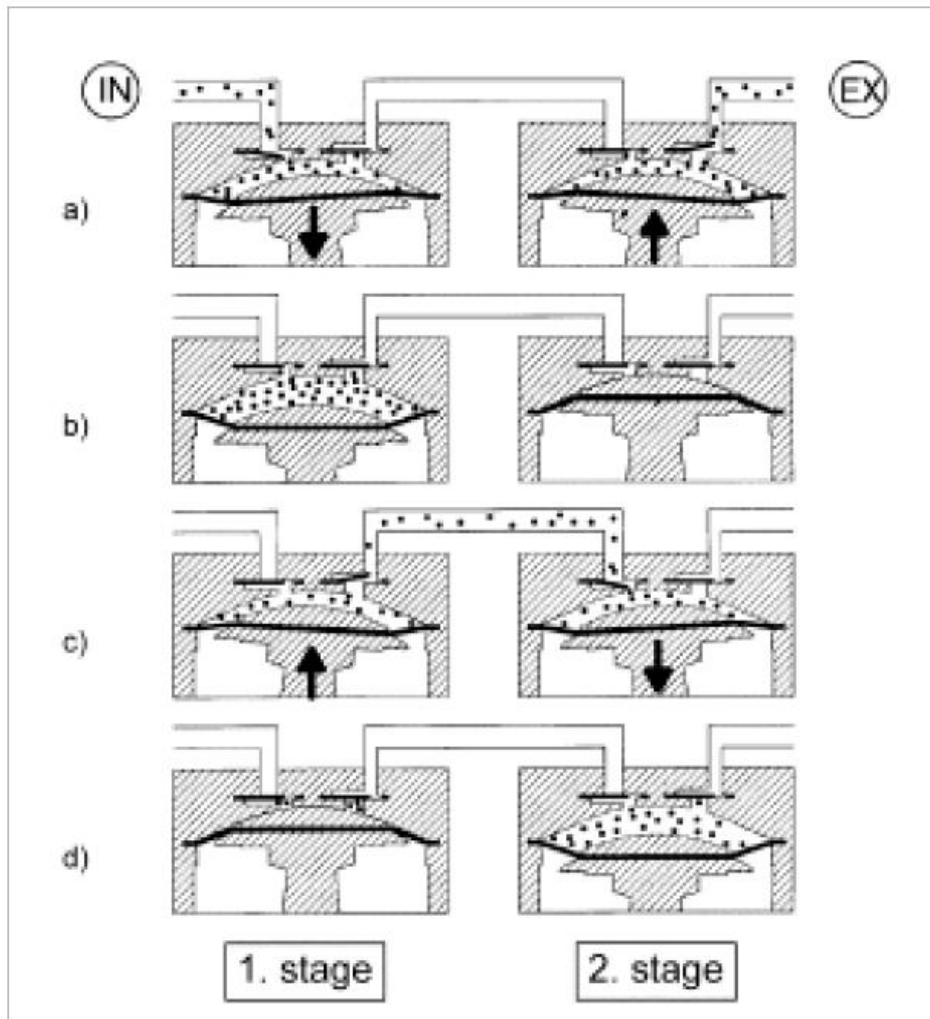
- mezní tlak $< 10^{-1}$ Pa
- připouštění vzduchu
- hlučnost



Obr. 1: Rotační olejová vývěva s lopatkami v rotoru

1-stator; 2-rotor; 3,4,5-části komory;
6,7-lopátky; 8-pružina; 9-výstupní ventil;
10-zachycovač oleje; 11-filtr; 12,13-boční kryty; 14-osa;15-hladina oleje

MEMBRÁNOVÁ VÝVĚVA



„Scroll pump“

scroll = spirála

sání



kompresa



výfuk



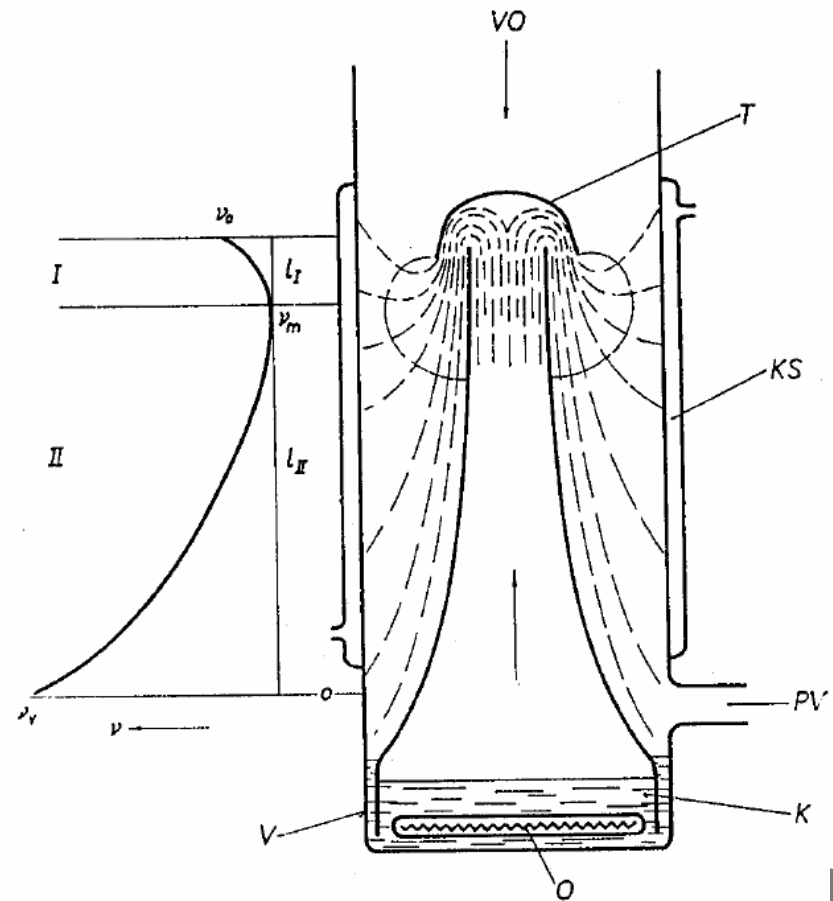
DIFUZNÍ VÝVĚVY

- čerpaný plyn difunduje do proudu páry, která jej unáší k výstupu vývěvy

- mezní tlak: 10^{-4} Pa (10^{-6} Pa)
- čerpací rychlost:
10 l/s až 100 000 l/s
- prac. náplň: rtuť, parafín, olej

Obr. 3: Schéma difúzní vývěvy

VO-vstupní otvor; T-tryska;
KS-kondenzační stěna; PV-k pomocné vývěvě; V-varník; K-pracovní kapalina;
O-topné tělísko



Difúzní pumpa

čerpací rychlost: 20–3000 l/s

mezní vakuum: 10^{-6} Pa

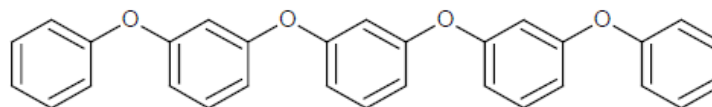
Výhody: téměř nezničitelná

Nevýhody: „backstreaming“
pomalý start

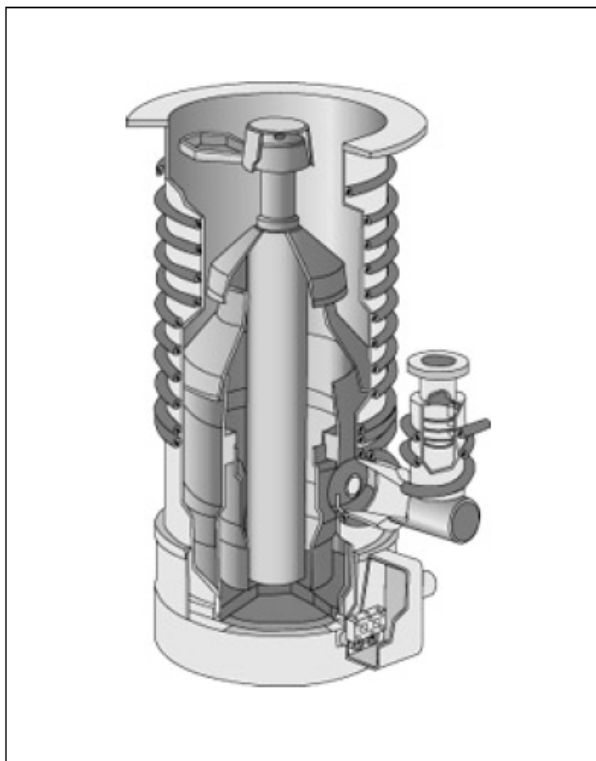
olej: Santovac 5

Stabilní do 465°C, tenze par 5×10^{-8} Pa (25°C)

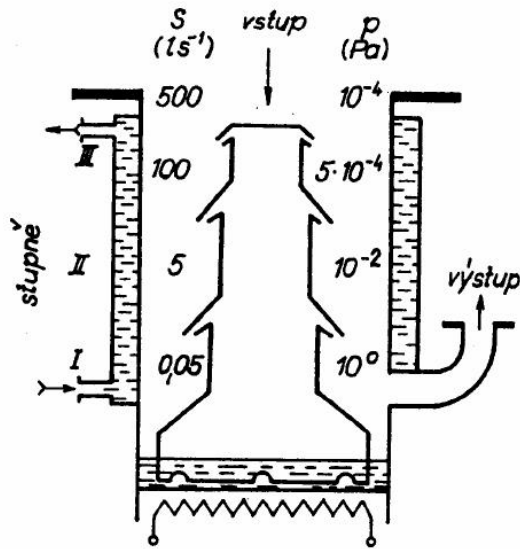
b.v. 275°C (0,5 Torr)



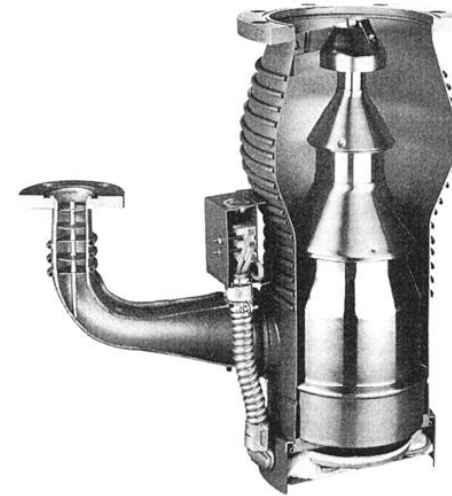
m/z 446



DIFUZNÍ VÝVĚVY VÍCESTUPŇOVÉ



Obr. 4a: Schéma třístupňové difúzní vývěvy



Obr. 4b: Skutečné provedení vícestupňové difúzní vývěvy

Oleje pro difúzní vývěvy – nízký tlak par

- minerální (Apiezony)
- syntetické (Diffeleny)
- silikonové

Diffelen ultra, silikonové – DC704, DC705

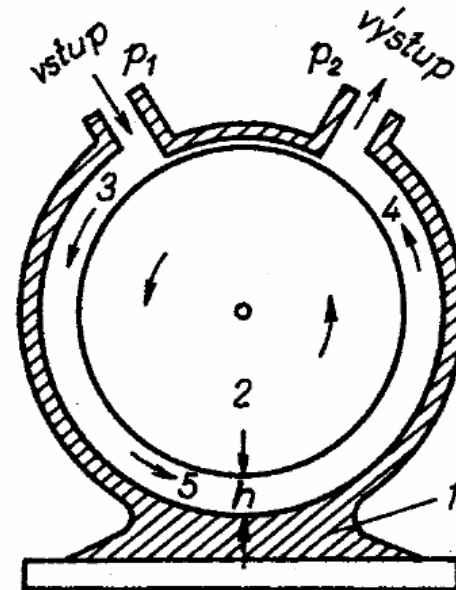
Největší problém difúzních vývěv je zpětné proudění par (lapače, srážeče)

TURBOMOLEKULÁRNÍ VÝVĚVY

Princip: molekulám čerpaného plynu je předán impuls ve směru čerpání rychle se pohybujícím pevným povrchem

Molekulární vývěva

- mezní tlak 10^{-4} Pa
- malá čerpací rychlost



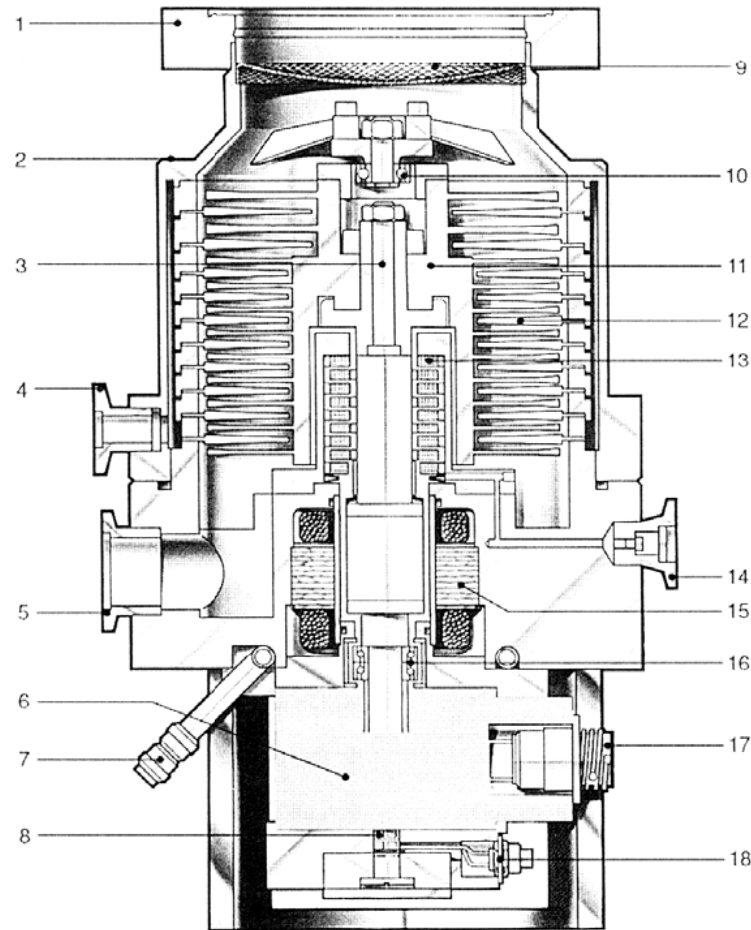
Obr. 5: Gaedeho molekulární vývěva
1-stator; 2-rotor; 3,4,5-pracovní mezera

TURBOMOLEKULÁRNÍ VÝVĚVA

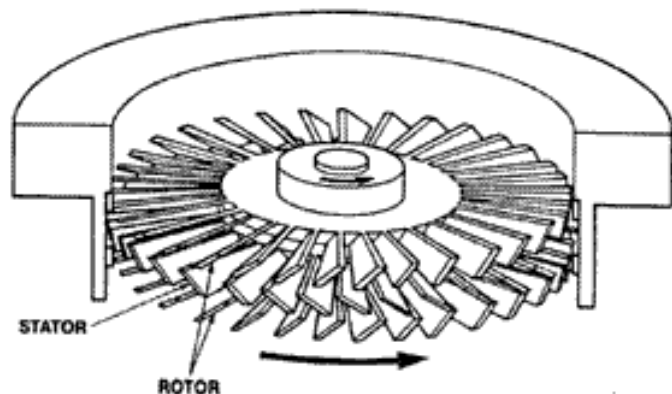
- mezní tlak 10^{-8} Pa
- čerpací rychlost 50 l/s – 5000 l/s
- magnetický závěs

Obr. 6: Řez trubomolekulární vývěvou (Turbovac 340M)

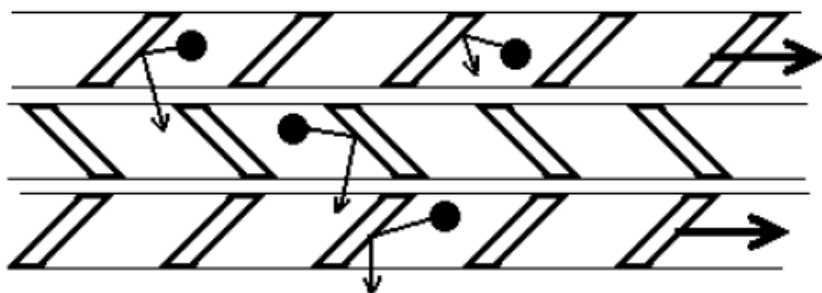
1-příruba; 2-kryt; 3-hřídel motoru;
5-příruba pomocné vývěvy;
6-stabilizátor; 7-přípojka chladící vody;
8-axiální snímač; 9-ochranná síťka;
10-horní ložisko; 11-rotor; 12-stator;
13-střední ložisko s permanentním magnetem;
14-příruba čistícího plynu;
15-ss motor; 16-spodní ložisko;
17- konektor stabilizátoru; 18-konektor axiálního stabilizátoru



TURBOMOLEKULÁRNÍ VÝVĚVA



Řez turbomolekulární vývěvou (J. Becker, 1959)



Model pohybu molekul plynu mezi lopatkami rotoru a statoru



ULTRAVAKUOVÁ TECHNIKA (UHV)

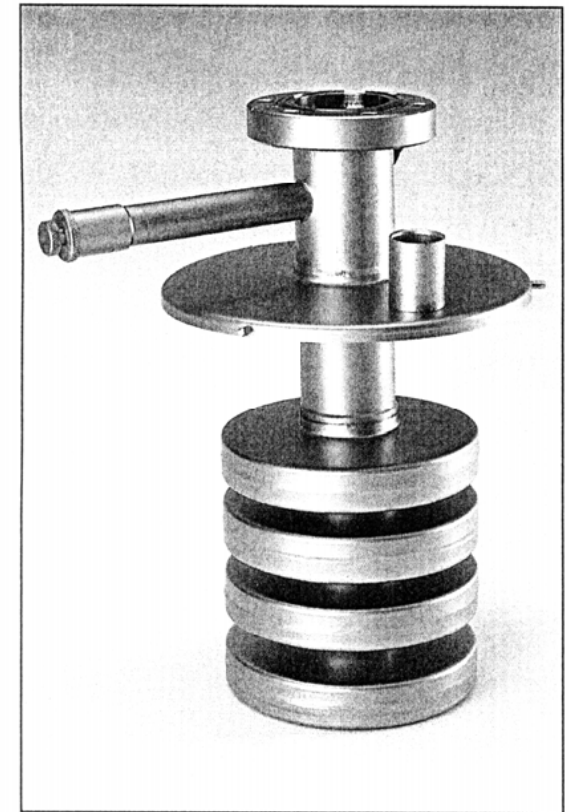
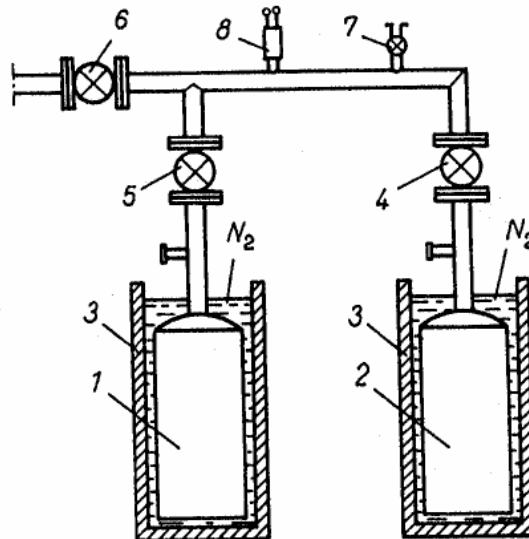
Sorpční vývěva

Princip: čerpaný plyn je vázán na velmi členitém povrchu porézních látek

- aktivní uhlí; zeolity (molekulová síta)
- 1 g – 800 m² povrch vnitřních pórů
- mezní tlak: cca 1 Pa, v serii 5·10⁻² Pa
- regenerace zahřátím

Obr. 7b Schéma dvou sorpčních vývěv

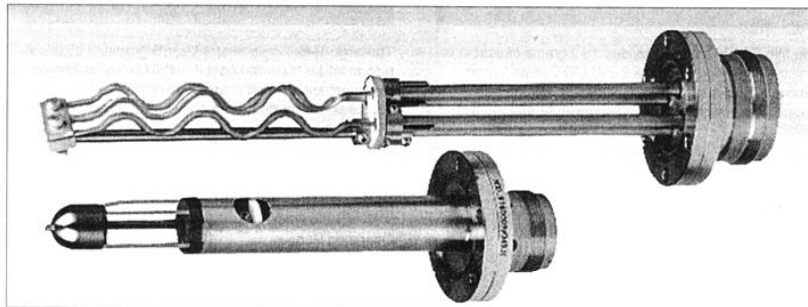
1,2-vývěvy se zeolitem;
3-nádoby z izolačního materiálu s kapalným dusíkem;
4,5,6,7-ventily;
8-vakuometr



Obr. 7b Sorpční vývěva AP 25

IONTOVÉ VÝVĚVY

- Iontové vývěvy čerpají plyn po jeho ionizaci Towsendovým nebo vf výbojem, příp. svazkem elektronů. Ionty jsou čerpány elektrickým polem k předvakuu.
 - Pro zvýšení účinnosti ionizace elektrony jsou molekuly (atomy) ionizovány na kruhových drahách (orbitronová vývěva)
 - Jsou chemisorbovány na aktivním povrchu kovu (Ti) připraveném sublimací nebo katodovým naprašováním (iontově sorpční nebo getrovací vývěvy)



Kryovývěvy

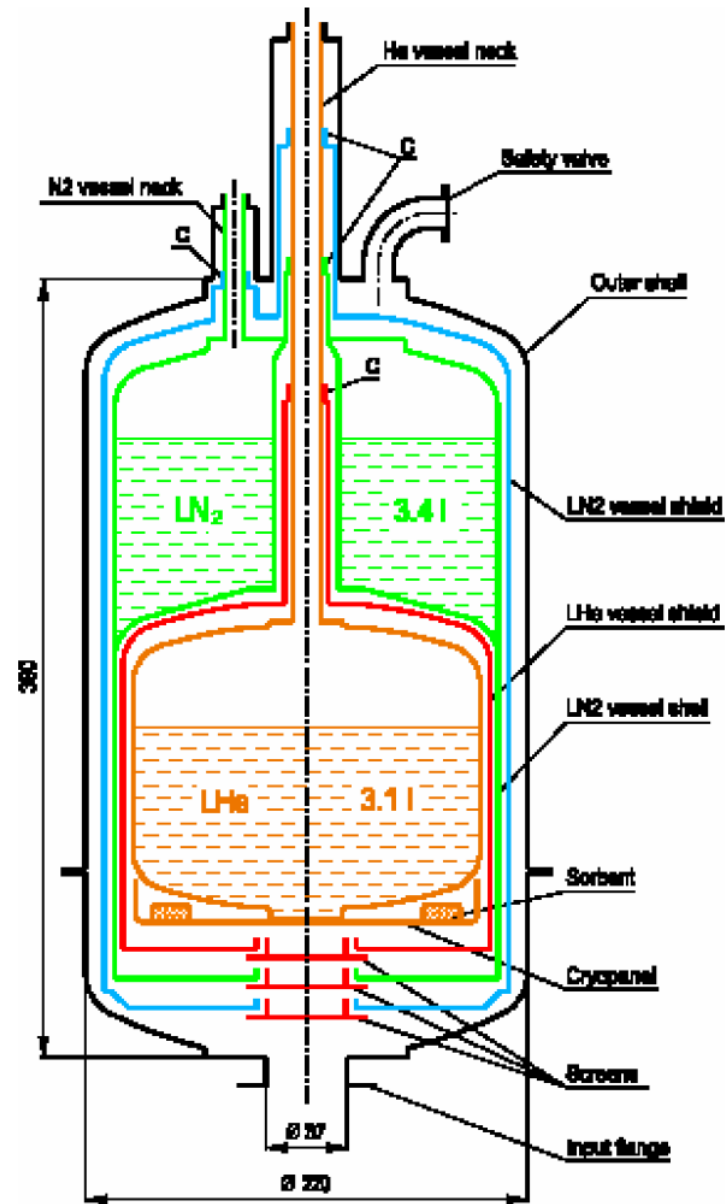
- kryokondenzace – na kovové stěně
- kryosorpce – sorpce na porézních látkách
- kryotrapping – sorpce na vrstvě kondenzovaného plynu

Podle způsobu chlazení

- lážňové (LHe, LN₂)
- mechanické refrigerátory (10-20 K), vibrace



Obr 12. a 13.



MĚŘENÍ VAKUA (NÍZKÝCH TLAKŮ)

- měřicí rozsah
 $p = 10^5$ až 10^{-12} Pa → neexistuje univerzální vakuometr
- absolutní (nezávisí na druhu plynu)
- nepřímé (závisí na druhu plynu,
→ vyžaduje kalibraci absolutní metodou)

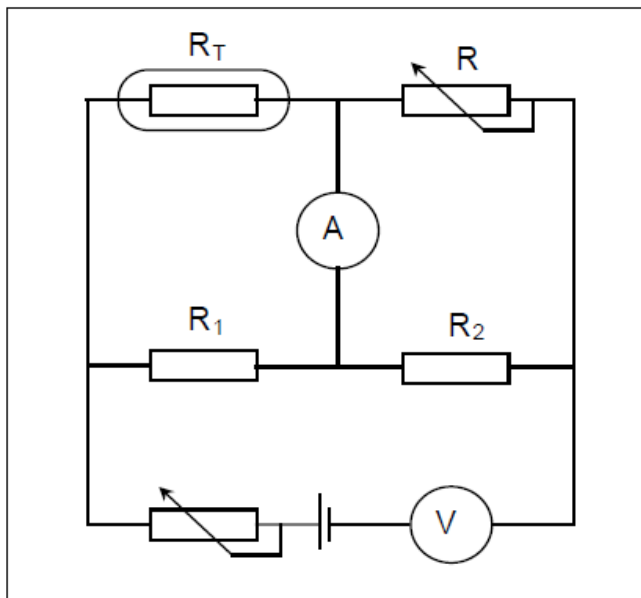
- měření celkového tlaku
- měření parciálních tlaku

ODPOROVÝ VAKUOMETR (PIRANI)

Elektrický odpor se mění s teplotou podle vztahu:

$$R_T = R_0(1 + \alpha(T - T_0))$$

Zmenu odporu R_T lze velmi přesně měřit pomocí Wheatstonova mostku:



vlákno: Pt, W, Mo a Ni,

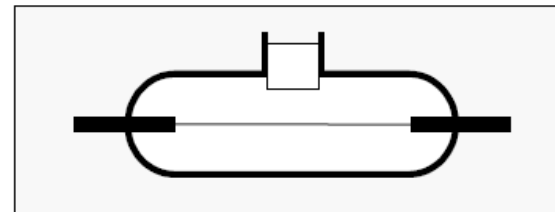
tj. materiály s vysokým teplotním odporovým koeficientem α ($= 4 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$)

Teplota vlákna: do 200°C

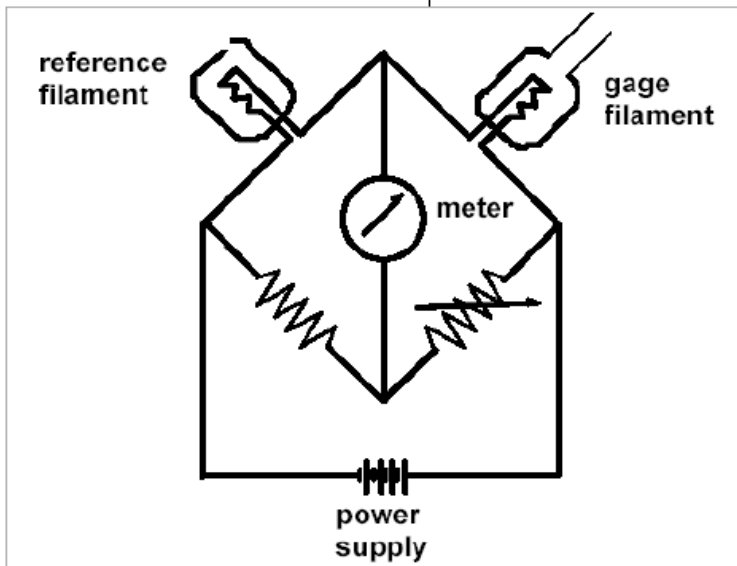
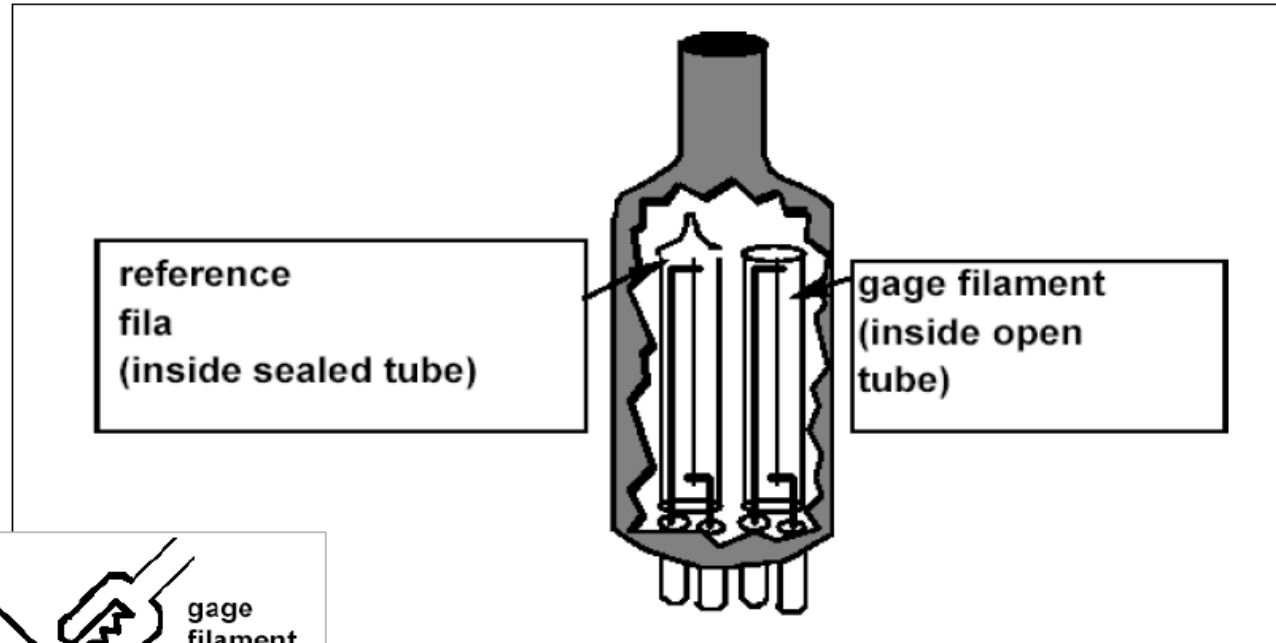
Merící rozsah: $10^4 - 10^{-1} \text{ Pa}$

Presnost měření:

po kalibraci ... asi 1%,
neznámý plyn ... chyba až 500%



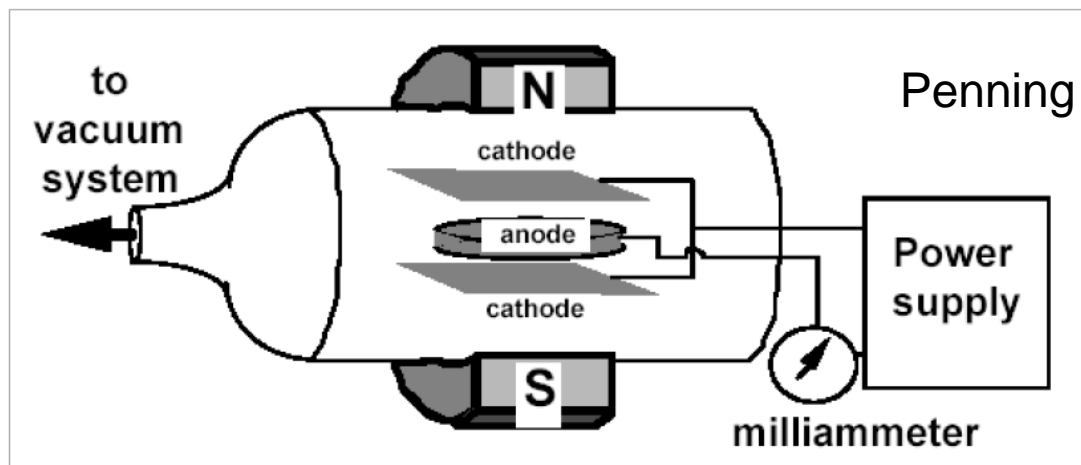
ODPOROVÝ VAKUOMETR (PIRANI)



Tlak v trubici s referenčním vláknem
je < 1 Torr (130Pa)

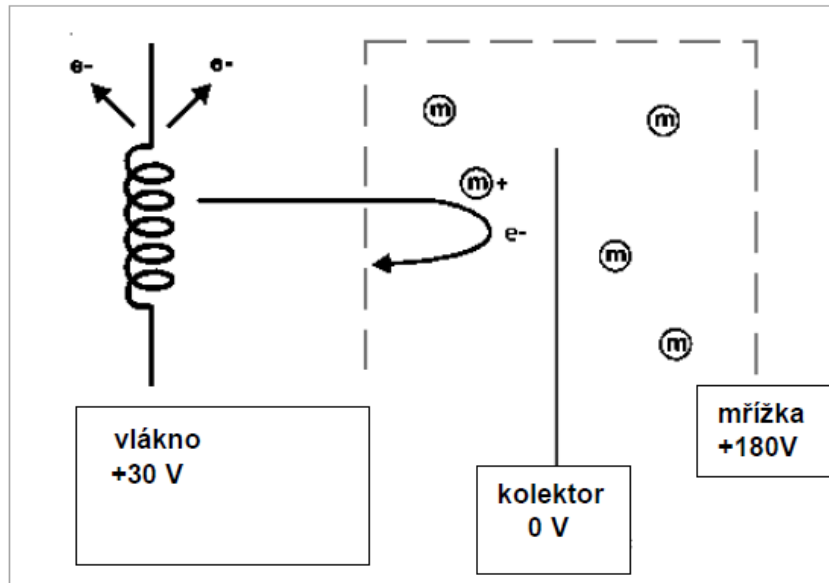
MĚŘENÍ TLAKU PLYNU PŘI ULTRAVYSOKÉM VAKUU

- Ionizace zbytkových plynů svazkem elektronů a měření proudu vzniklých iontů (systém Bayard – Alpert) do 10^{-9} Pa
- Výbojový vakuometr (F.M.Pennig)
- Kvadrupólový hmotnostní spektrometr pro tlaky do 10^{-12} Pa



magnetické pole $\sim 10^{-2}$ T, běžný rozsah: $10^0 - 10^{-3}$ Pa
(speciální konstrukce potlačující autoemisní proud: $10^{-1} - 10^{-10}$ Pa)

IONIZAČNÍ VAKUOMETR (BAYARD–ALPERT)



vlákno: W, Ir/ThO₂

proud vláknem: 4-6 A

emisní proud: 10 μA - 10 mA

rozsah: 10⁻¹ - 10⁻⁹ Pa

$$I_{\text{kol}} = I_{\text{ion}} \cdot \eta_{\text{kol}} = I_e N l s \cdot \eta_{\text{kol}}$$

I_e ... proud elektronů

N ... počet molekul v
jednotce objemu

l ... dráha elektronu

η_{kol} ... účinnost kolektoru

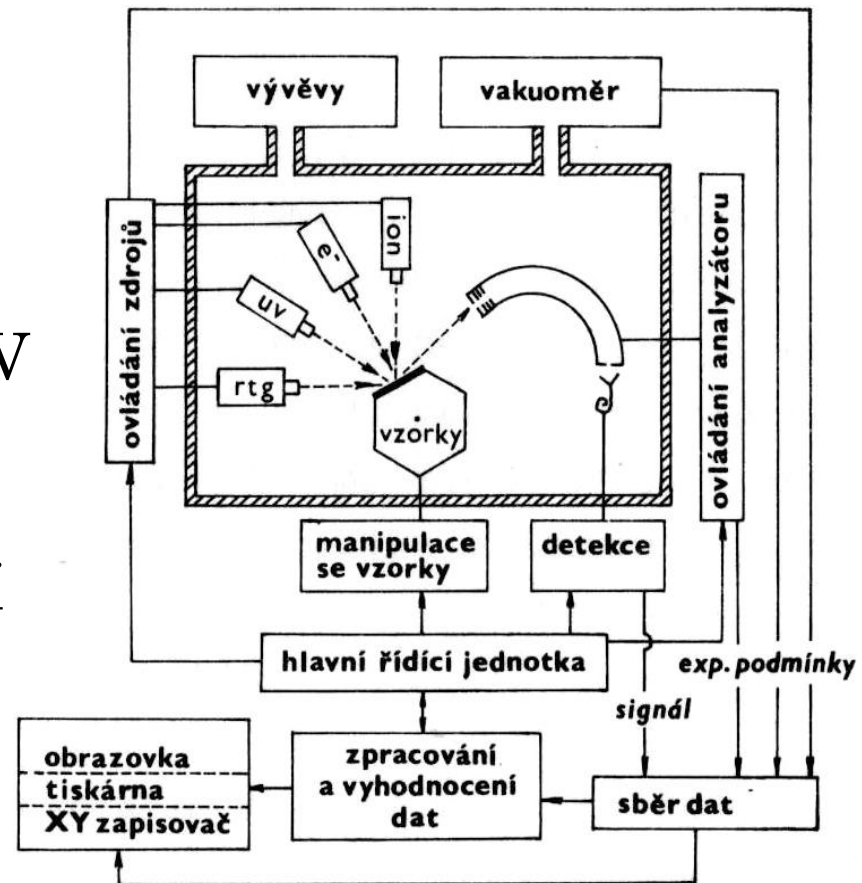
MĚŘENÍ PARCIÁLNÍCH TLAKŮ

- Hmotové spektrometry – analýza zbytkových plynů
 - Ionizace molekul plynu
 - Odvádění vzniklých iontů na kolektor působením elektrických nebo magnetických polí
 - Podle časového průběhu těchto polí dopadají na kolektor je ionty určité hmotnosti
- Kvadrupólový systém – 4 rovnoběžné válcové (hyperbolické) elektrody, kombinace ss a vf napětí
 - Hledač netěsností – spektrometr nastavený na He

INSTRUMENTÁLNÍ VYBAVENÍ

Primární zdroj:

- RTG záření Al, Mg K α
- Elektrony 50 – 5000 eV
- UV záření He výboj
- Synchrotronové záření
40 – 1000 eV



ANALYZÁTORY ELEKTRONŮ

- ▶ Analyzátoři slouží k rozkladu (disperzi) proudu elektronů podle hodnot jejich *kinetické energie* (nejčastěji se používají elektrostatické analyzátoři). V principu jsou ekvivalentní disperzním monochromátorům optické spektrometrie.
- ▶ Funkce analyzátorů je založena na působení Lorenzovy síly na elektrony, která vede k vychylování drah elektronových paprsků ve vakuu: $\vec{F}_L = -e(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$
- ▶ K soustředění primárních excitačních paprsků elektronů na povrch vzorku slouží *elektronová optika*

ANALYZÁTORY ELEKTRONŮ

- *Propustnost analyzátoru* je dána schopností analyzátoru zpracovat elektrony z omezeného prostorového úhlu Ω . Pro bodový zdroj elektronů se definuje průchodnost (transmission) $T = \Omega/4\pi$. Pro plošný zdroj elektronů o ploše S se definuje svítivost (luminosity) $T' = \Omega \cdot S/4\pi$.
- *Rozlišení analyzátoru* je definováno jako $\Delta E_{FWHM}/E_t$, kde E_t je tzv. transmisní energie, což je maximum energetického profilu elektronového paprsku.

ELEKTROSTATICKÉ ANALYZÁTORY

- Paprsek je rovnoběžný s E : je ovlivňována pouze rychlost elektronů (*analyzátory s brzdícím polem*)
- Paprsek je kolmý k E : je ovlivňován pouze směrově, nikoliv rychlostně (*ohybové analyzátory*)
- Paprsek svírá s E obecný úhel: je ovlivňován rychlostně i směrově (*zrcadlové analyzátory*)

Analyzátory s magnetickým polem se používají jen výjimečně (*analyzátory magnetické a elektromagnetické*)

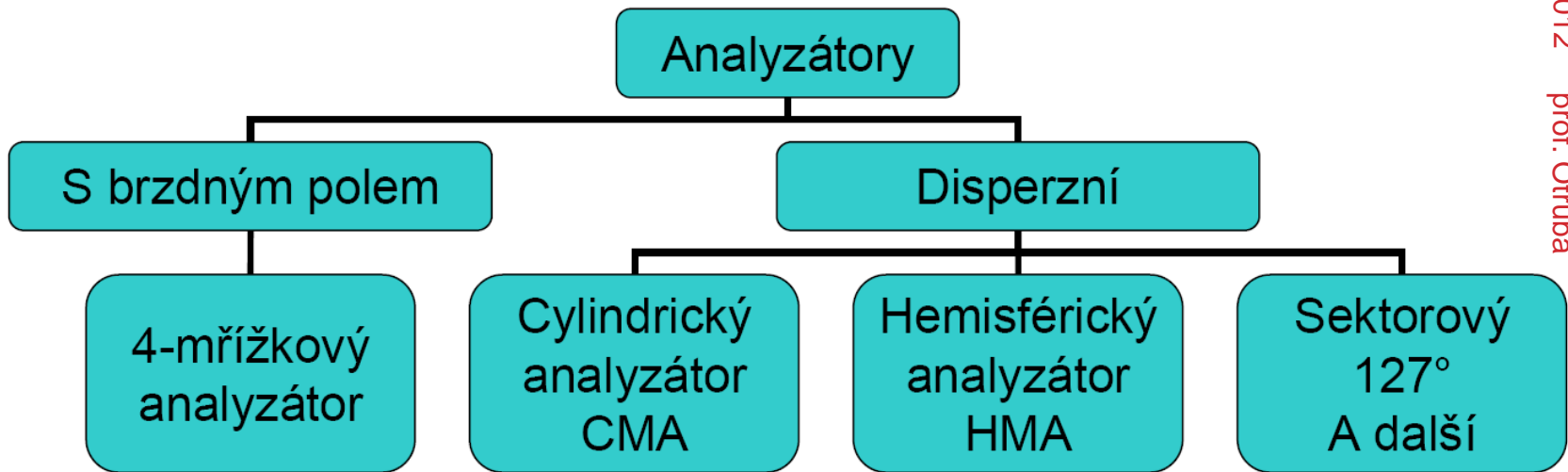
MÉNĚ ROZŠÍŘENÉ ANALYZÁTORY

- Time of flight (TOF)
 - Analýza pulzních svazků (velmi malá rychlost elektronů)
- Magnetické analyzátory ($\vec{B} \perp \vec{v}$)
 - Vysoké rozlišení, drahé
- Wienův filtr

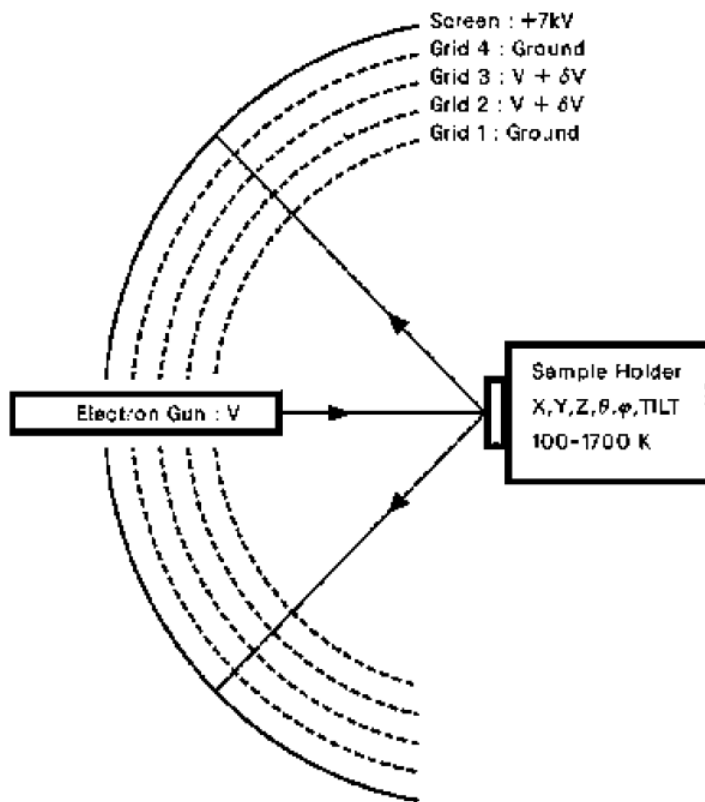
$$(\vec{B} \neq 0; \vec{E} \neq 0; \vec{B} \cdot \vec{E} = 0; \vec{E} \cdot \vec{v} = 0; \vec{B} \cdot \vec{v} = 0)$$

- ΔE až 0,001 eV
- Analýza rychlých elektronů

ANALYZÁTORY



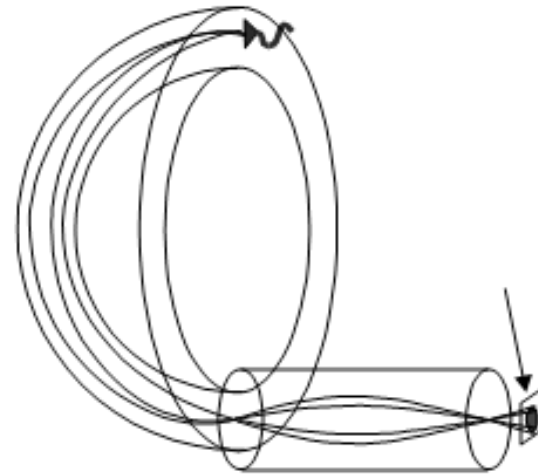
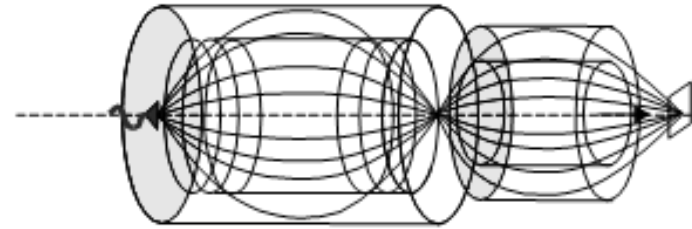
ČTYŘMŘÍŽKOVÝ ANALYZÁTOR



LEED – difrakce
nízkoenergetických
elektronů
AES – Augerova
spektroskopie

ENERGETICKÉ ANALYZÁTORY

- pracují jako energetické filtry, kde se elektrony pohybují v elektrostatickém poli a systémem projdou pouze elektrony o dané energii. Běžně se používají dva typy analyzátorů, které jsou znázorněny na obrázku.
 - Analyzátor s válcovým uspořádáním (CMA – cylindrical mirror analyzer), v němž se elektrony pohybují mezi vstupní a výstupní stěrbinou (za kterou je umístěn elektronový násobič) v radiálním repulzivním poli mezi dvěma koncentrickými válci.
 - Druhým typem je analyzátor hemisférický, v němž se elektrony pohybují v radiálním poli mezi dvěma soustřednými sférickými elektrodami.

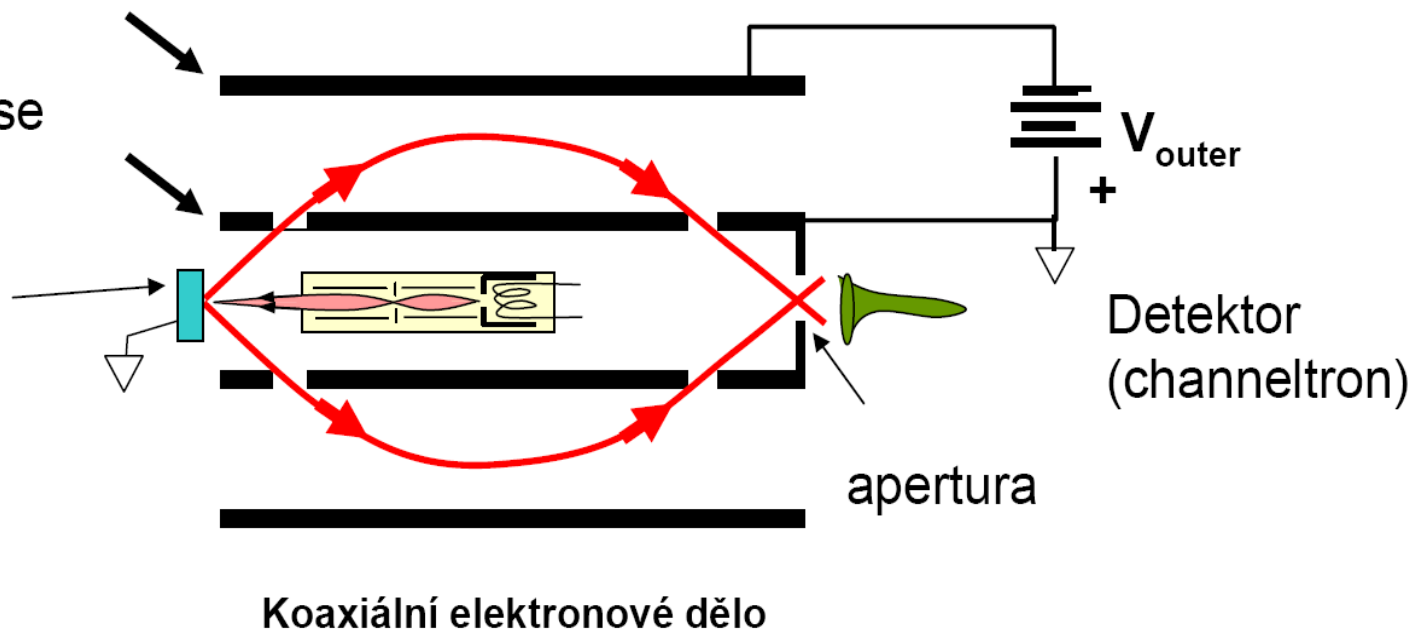


CYLINDRICKÝ ANALYZÁTOR (CMA)

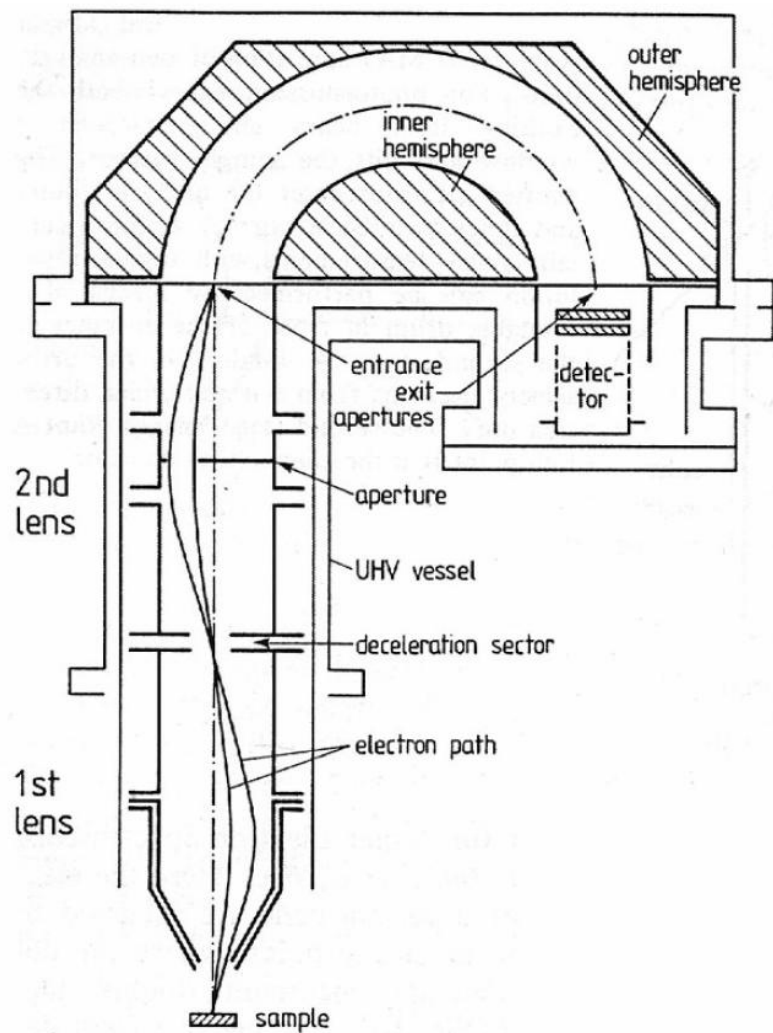
Vnější válec

Vnitřní válec se štěrbinami

Vzorek



HEMISFÉRICKÝ ANALYZÁTOR



Elektronové spektroskopie –
XPS, UPS, AES, EELS
Lepší rozlišení
Citlivost závisí na velikosti sfér

DETEKTORY

- ▶ Odezva detektoru musí být dostatečně rychlá a v širokém rozmezí úměrná počtu dopadajících elektronů
- ▶ U rychlých elektronů (energie nad 10^4 eV) lze použít *detektory ionizujícího záření* (proporcionální a Geigerovy-Müllerovy počítače, scintilační a polovodičové detektory)
- ▶ Vhodným detektorem elektronů je *bezokénkový kanálkový elektronásobič*
- ▶ *Intenzifikované CCD snímače (ICCD)*. Základem je mikrokanálkový násobič elektronů (MCP).

A decorative vertical bar on the left side of the slide, consisting of several vertical lines of varying shades of gray and a series of dark gray circles of different sizes arranged in a descending staircase pattern from top to bottom.

EMISE ELEKTRONŮ VYVOLANÁ PŮSOBENÍM FOTONŮ NEBO ČÁSTIC

INDUKOVANÁ EMISE ELEKTRONŮ

- Fotony
 - UPS (UV fotoemise)
 - XPS (RTG fotoemise)
 - Augerova X-ray spektroskopie (XAES)
- Tunelový jev
 - Autoemisní elektronová mikroskopie
 - Autoemisní elektronová spektrometrie
 - Spektroskopie nepružného elektr. tunelování ITES
- Excitovanými atomy – PIES
- Ionty
 - Iontová emisní mikroskopie (FIM)
 - Iontová neutralizační spektrometrie (INS)
- Elektrony
 - Augerova elektronová spektrometrie (AES)
 - Rastrovací Augerova mikrosonda (SAM)
- Excitovanými jádry
 - Spektrometrie konverzních elektronů (ICES)
 - Mösbauerova spektrometrie konverzních elektronů (γ -excitace jader)

FOTOELEKTRONOVÁ SPEKTROSKOPIE (PES)

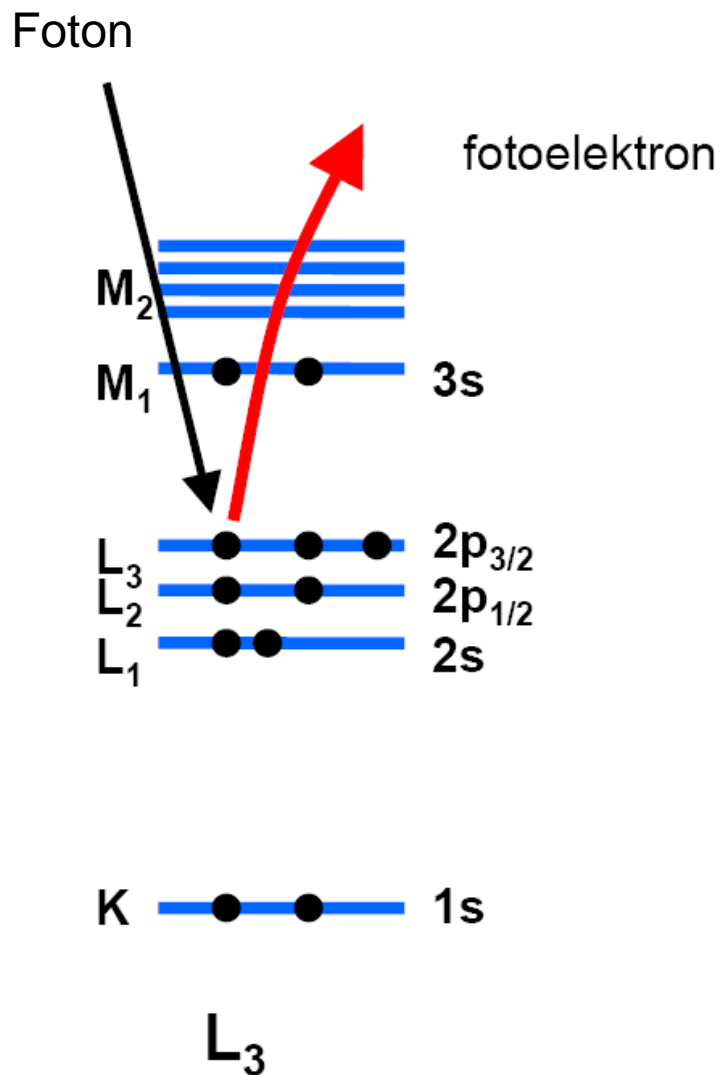
- ▶ Metoda je založena na využití fotoelektrického jevu (fotoefektu). Principem fotoelektrického jevu je nepružná srážka fotonu s elektronem atomu vázaného v analyzované látce, při níž je elektron emitován do vakua
- ▶ Pro fotoelektrický jev platí vztah mezi energií fotonu a kinetickou energií emitovaného elektronu:

$$h \cdot \nu = E_b + E_{\text{kin}} + C$$

kde E_b je vazebná energie elektronu, E_{kin} je kinetická energie elektronu a C je výstupní práce pro uvolnění elektronu z povrchu.

- ▶ Závislost proudu fotoelektronů na E_{kin} nebo na E_b je registrována jako *fotoelektronové spektrum*
- ▶ Změřené hodnoty E_b představují ionizační energie příslušných orbitalů
- ▶ Podle způsobu excitace se rozlišují dvě metody : *rentgenová a ultrafialová fotoelektronová spektroskopie*

FOTOELEKTRICKÝ JEV



$$BE = h\nu - KE = E_f - E_i$$

BE vazebná energie

$h\nu$ energie fotonu

KE kinetická energie

E_f energie konečného stavu

E_i energie počátečního stavu

RENTGENOVÁ FOTOELEKTRONOVÁ SPEKTROSKOPIE (XPS)

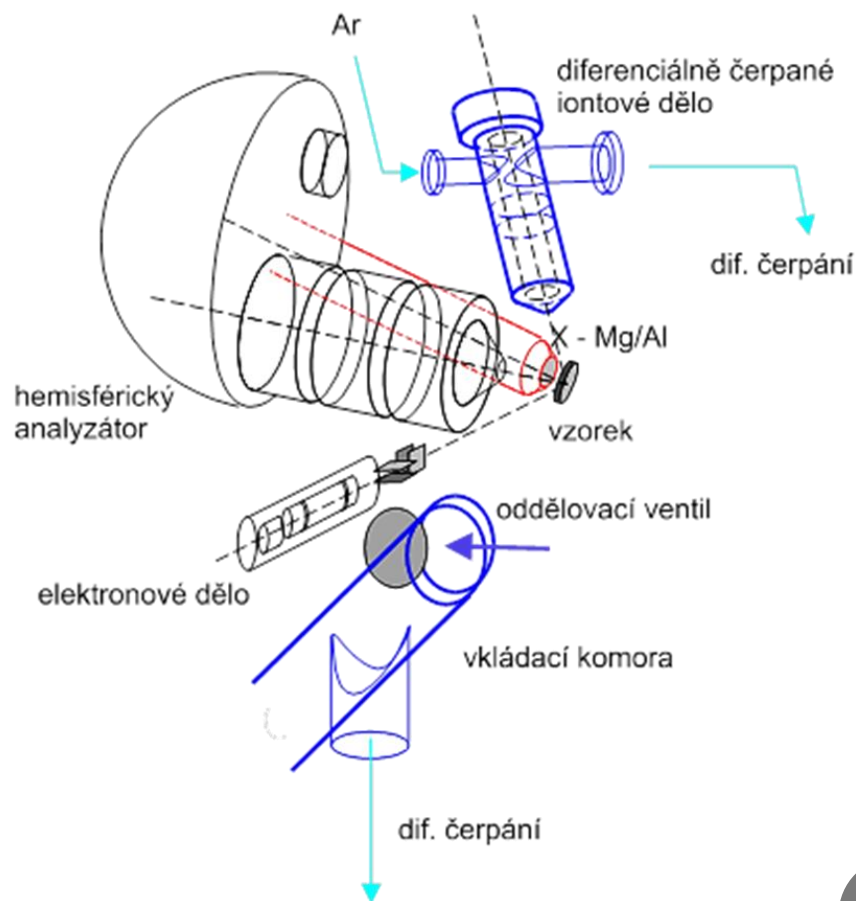
- ▶ Metoda XPS může být využita pro *kvalitativní, kvantitativní i strukturní analýzu*
- ▶ Rentgenové záření má vysokou energii, vede tudíž k *emisi vnitřních elektronů* atomů
- ▶ Excitovány jsou zde elektrony s vazebnými energiemi 0 až 1500 eV. Vazebné energie vnitřních elektronů jsou charakteristické pro každý prvek, je možné provádět jednoznačné určení přítomnosti prvků v libovolné směsi. K překryvu čar jednotlivých prvků zde téměř nedochází.
- ▶ Elektrony jsou emitovány pouze z tenké povrchové vrstvy vzorku
- ▶ Kvantitativní analýzu lze za konstantních podmínek stanovení provést vyhodnocením výšky nebo plochy píku
- ▶ Pro strukturní analýzu lze využít skutečnosti, že vnitřní elektronové orbitály blízké orbitalům valenčním jsou částečně ovlivněny vznikem chemické vazby - dochází k *chemickým posunům*
- ▶ Korelace chemických posunů se změnou náboje může být využita ke stanovení oxidačního čísla atomu a k určení změny polaritativity vazeb
- ▶ Při studiu organických sloučenin pomocí XPS lze rovněž sledovat posuny vyvolané připojením odlišných funkčních skupin na daný atom uhlíku

EXPERIMENTÁLNÍ USPOŘÁDÁNÍ

- Základními součástmi jsou zdroj primárního záření a energetický analyzátor.
- Jako zdroj záření X se používá rentgenka nejčastěji vybavená dvěma anodami – Mg a Al. Ty jsou bombardovány elektrony s energiemi mezi 10 a 15 kV a emitují intenzivní čáry K_a o energiích 1253,6 eV s pološířkou 0,7 eV pro Mg a 1486,6 eV s pološířkou 0,85 eV pro Al.
- Spektrometry XPS také využívají synchrotronního záření produkovaného speciálně stavěnými synchrotrony. Toto záření je spojitě a velmi intenzivní, což umožňuje využití monochromátorů a tím práci se spojitě laděnou energií fotonů
- Energetické analyzátoři pracují jako energetické filtry, kde se elektrony pohybují v elektrostatickém poli a systémem projdou pouze elektrony o dané energii.
 - Analyzátor s válcovým uspořádáním (CMA – cylindrical mirror analyzer), v němž se elektrony pohybují mezi vstupní a výstupní stěrbinou (za kterou je umístěn elektronový násobič) v radiálním repulzivním poli mezi dvěma koncentrickými válci.
 - analyzátor hemisférický, v němž se elektrony pohybují v radiálním poli mezi dvěma soustřednými sférickými elektrodami. Tento analyzátor bývá doplněn vstupní optikou, která zajišťuje brždění nebo urychlování elektronů, pokud analyzátor pracuje v tzv. modu konstantní průletové energie.

SCHÉMA APARATURY XPS - AES

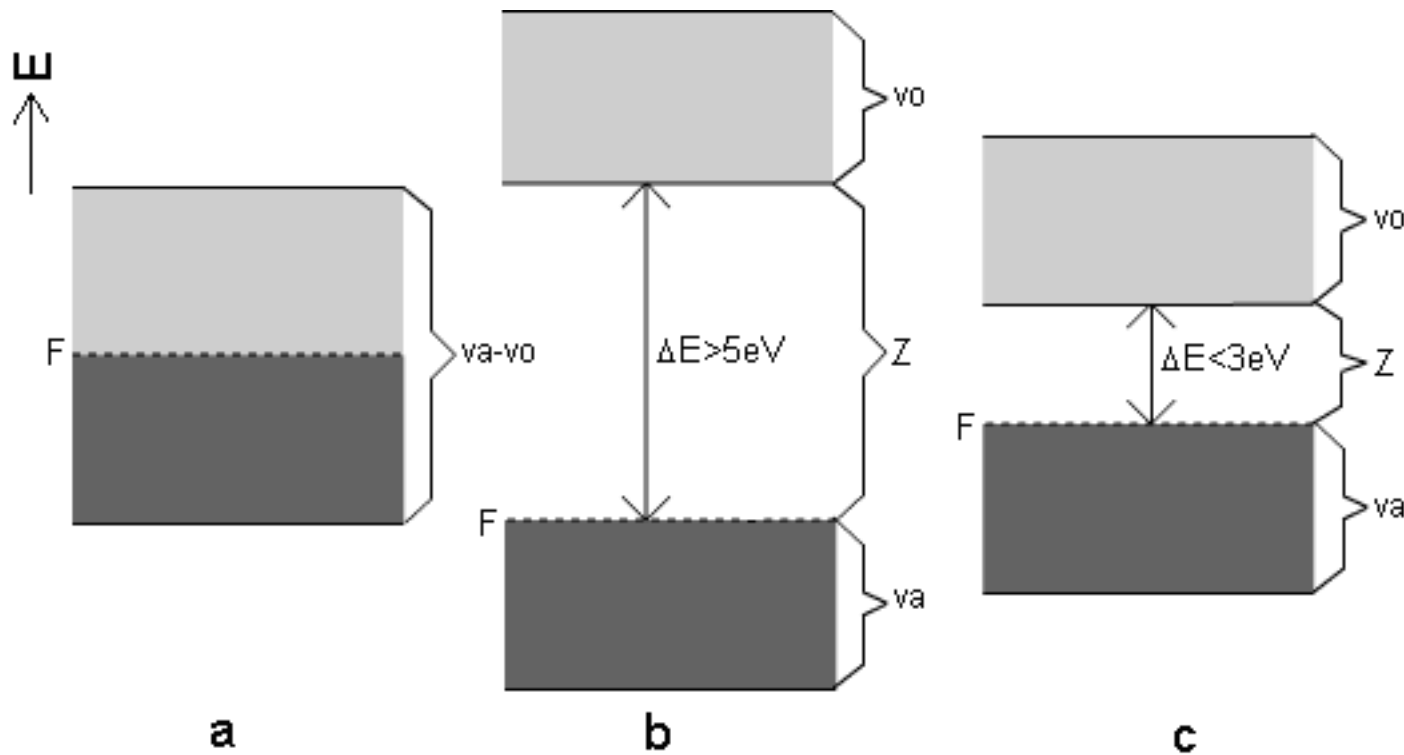
Vstupní optika hemisférického analyzátoru je umístěna naproti vzorku, který je ozařován fotony nebo elektrony podle toho, který druh spektroskopie je využíván. Zároveň je možné vzorek bombardovat ionty inertního plynu, nejčastěji argonu. Tato konfigurace umožňuje sledovat povrchové koncentrace jednotlivých složek během iontové eroze a tím určit tzv. koncentrační profily



FERMIHO HLADINA

- Obsazování dovolených energetických pásů v tuhých látkách se řídí týmiž principy jako obsazování lokalizovaných orbitalů v molekulách.
- Elektrony zaplňují jednotlivé hladiny v pásu tak, aby měly co nejmenší energii.
- Při zaplňování pásu elektrony se uplatňuje Pauliho princip. Do dovoleného pásu o N hladinách může být umístěno maximálně $2N$ elektronů.
- Teprve po úplném obsazení energeticky nižšího pásu obsazují elektrony pás s vyšší energií.
- Je samozřejmé, že uvedené zásady platí jen tehdy, když v dané soustavě atomů nedochází k velkému tepelnému pohybu nebo když nepůsobí jiné fyzikální vlivy vyvolávající excitaci přítomných elektronů. Tohoto stavu můžeme dosáhnout při teplotě 0 K , pokud zabráníme styku látky s elektromagnetickým zářením.
- Je-li celý systém elektronů tuhé látky na nejnižších možných hladinách, nabývá zvláštního významu nejvyšší energetická hladina v dovoleném pásu, která je právě ještě zaplněna dvojicí elektronů. Nazývá se Fermiho hladina a podle jejího umístění v dovoleném energetickém pásu při teplotě 0 K můžeme posuzovat některé fyzikální vlastnosti a povahu vazby v daném souboru atomů:

FERMIHO HLADINA



Hypotetický fázový diagram (při teplotě 0K):

a) kovu, b) izolantu, c) polovodiče.

Vybarvené oblasti pásu označují oblast plně hladin obsazených elektrony.

Fermiho hladina je označena F, valenční pás - va, vodivostní pás - vo, valenčně-vodivostní pás - va-vo a zakázaný pás Z.

XPS

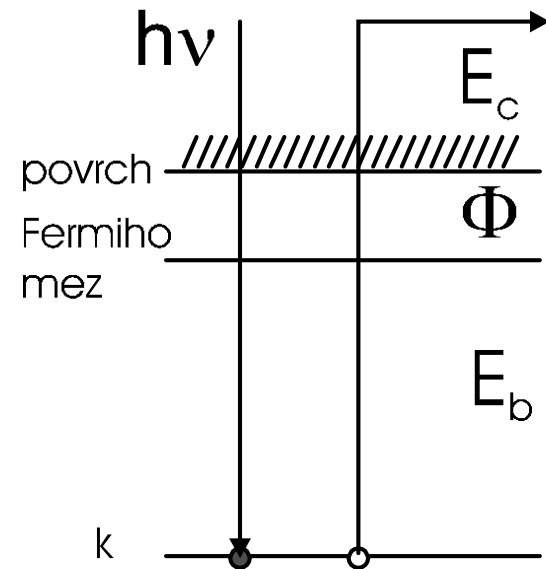
Intenzita fotoelektronového toku je funkcí energie emitovaných elektronů (tato závislost se nazývá elektronové spektrum), která závisí především na vazebné energii excitovaného elektronu. V případě pevné látky můžeme souvislost mezi energií primárního fotonu a emitovaného elektronu vyjádřit vztahem

$$h\nu = E_b(k) + \Phi + E_c \quad (1)$$

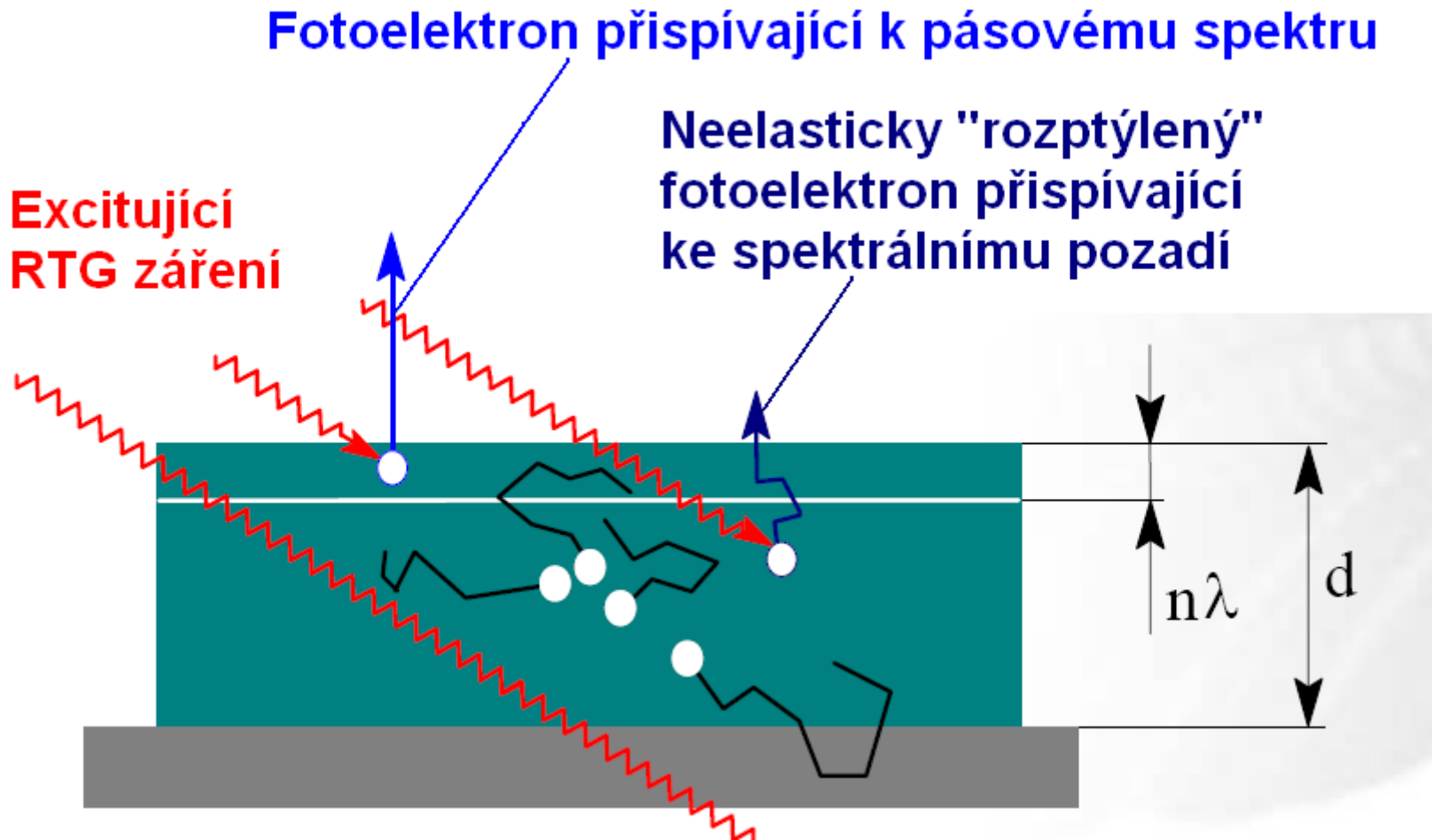
kde $E_b(k)$ představuje vazebnou energii hladiny k vztaženou k Fermiho mezi vzorku, Φ výstupní práci (energií potřebnou k extrakci elektronu z látky do vakua) a E_c kinetickou energii elektronu. Emitovaný elektron je ještě urychlen (nebo zbržděn) kontaktním rozdílem potenciálů vzorek – spektrometr $\Phi_s - \Phi$, který po přičtení do rovnice (1) dá definitivní vztah mezi měřenou kinetickou energií elektronů E a vazebnou energií

$$E = h\nu - E_b(k) - \Phi_s \quad (2)$$

Tato rovnice je základním vztahem umožňujícím interpretaci elektronových spekter $N(E)$. Píky je možno přiřadit s použitím vztahu (2) jednotlivým energetickým hladinám $E_b(k)$ atomů obsažených ve vzorku.



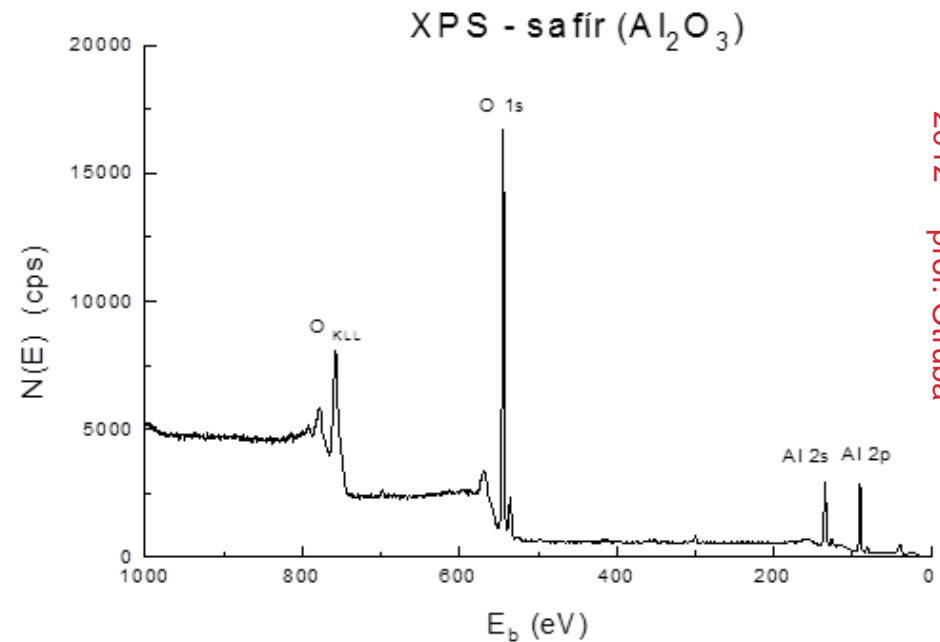
OTÁZKA HLOUBKY ANALYZOVANÉ VRSTVY



Signál s hloubkou materiálu exponenciálně klesá
Cca 95 %informací z hloubky cca 3λ

ENERGETICKÉ SPEKTRUM SAFÍRU

Na spektru jsou vidět 3 výrazné fotoelektronové píky odpovídající elektronovým hladinám hliníku a kyslíku. Ve spektroskopii XPS je dodržována konvence označování jednotlivých hladin pomocí kvantových čísel n a l ($n = 1, 2, 3, \dots, l = 1(s), 2(p), 3(d)$ a $4(f)$). Jelikož v procesu fotoionizace je snímána spin-orbitalová degenerace jsou rozlišena rozštěpení píků $l \pm 1/2$. Ve spektru je vidět i pík příslušející Augerovu přechodu (O_{KLL}). Oblast spektra těsně nad nulovou vazebnou energií odpovídá rozložení hustoty elektronových stavů v oblasti Fermiho meze.



Na ose Y je vynesena měřená intenzita v jednotkách *cps*, které udávají počet pulzů odpovídající počtu detekovaných elektronů za jednu sekundu. Na ose X je uvedena vazebná energie v elektronvoltech

V procesu fotoionizace je nutné rozlišovat mezi dvěma stavy atomu. V počátečním stavu atom obsahuje N elektronů zatím co ve stavu konečném, po emisi fotoelektronu, pouze $N - 1$ elektronů. Výsledkem tohoto rozdílu v počtu elektronů je skutečnost, že měřená vazebná energie neodpovídá přesně energii elektronu na příslušné elektronové hladině. $N - 1$ zbývajících elektronů se nachází v poli vytvořené fotodíry. Výsledkem je „relaxace“ atomu do stabilního výsledného stavu. Protože při odvození vztahu (1) jsme s tímto procesem nepočítali, je potřeba ve skutečnosti zavést do vztahu (1) ještě korekční faktor nazývaný relaxační energie. Dostáváme potom vztah

$$h\nu = E_b(k) + \Phi + E_c + E_{\text{relax}} \quad (3)$$

Pokud je fotoionizovaný atom součástí molekuly nebo pevné látky pak vazebné energie elektronů jsou ovlivňovány vytvářením chemických vazeb s okolními atomy. Navíc se mění i hodnota relaxační energie vlivem relaxace elektronů okolních atomů. Výsledkem je pozorování tzv. chemických posuvů hodnot vazebných energií. XPS tak lze využívat i ke studiu chemického stavu atomů. Proto je tato metoda často nazývána ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis).

CHEMICKÉ POSUVY

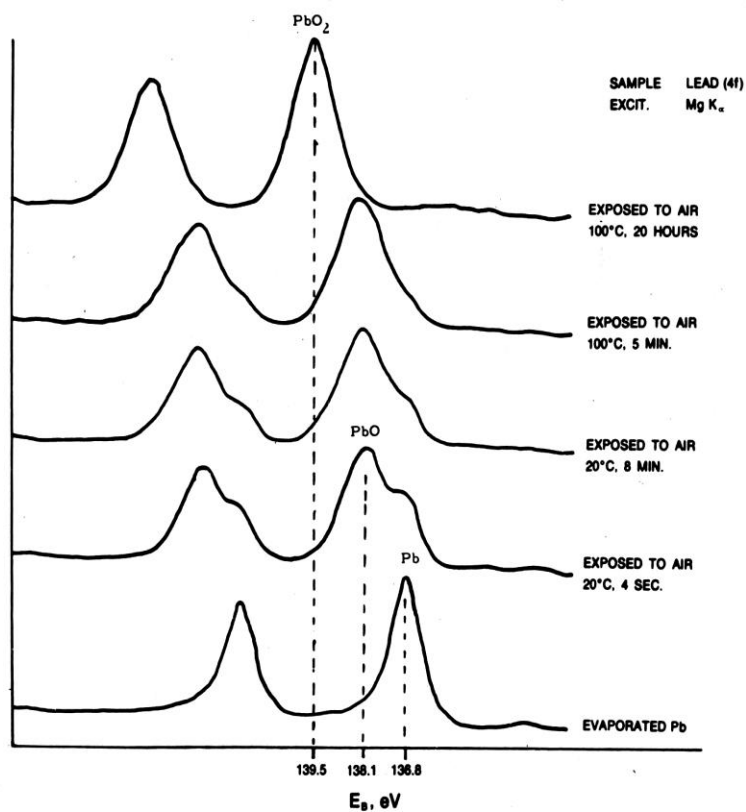
Posuvy E_b N1s ($E_b = 398 - 408$ eV)

	ΔE (eV)	
Piperidin	0	$C_5H_{10}NH$
Kyanatan draselný	0,5	KCNO
Rhodanid draselný	0,7	KSCN
Amoniak	1,0	NH ₃
Pyridinium chlorid	2,4	$C_6H_5NH_3^+Cl^-$
Kyselina amidosírová	4,0	$NH_3^+SO_3^-$
Dusitan sodný	6,4	NaNO ₂
Nitrobenzen	7,3	$C_6H_5NO_2$
Dusičnan sodný	9,4	NaNO ₂

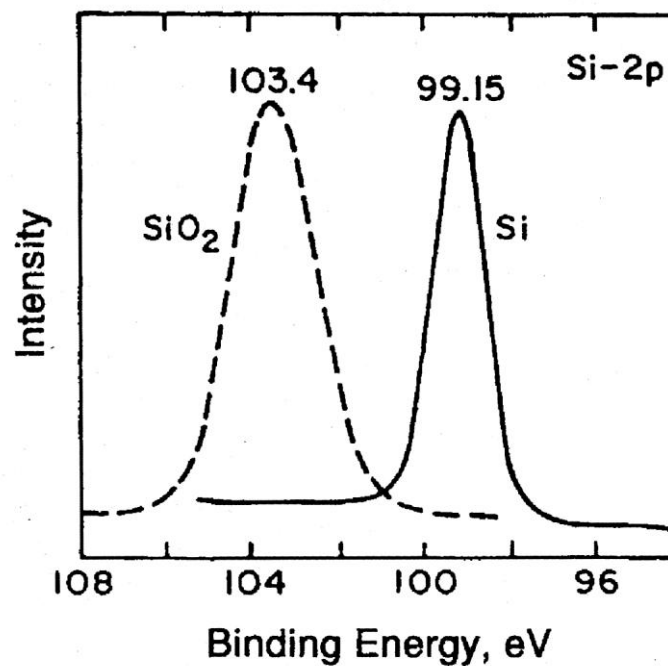
Aplikace: stanovení oxidačního čísla, polaroty vazeb (obdoba NMR, NQR, Mössbauer), spinové stavy komplexů přechodových kovů pro Li až Np (rozdíl od NMR)

XPS POVRCHŮ

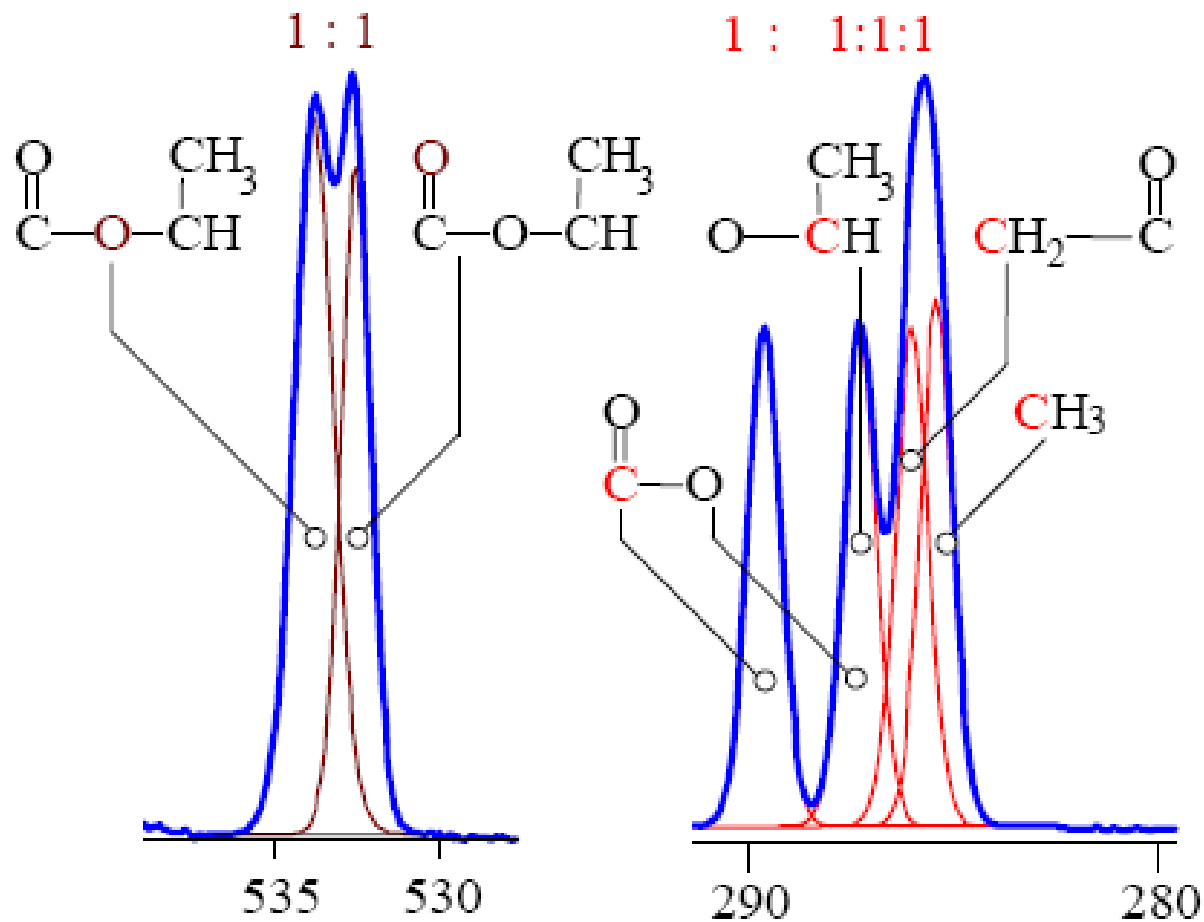
Pb 4f Průběh oxidace



Si 2p chemický posuv Si-SiO₂

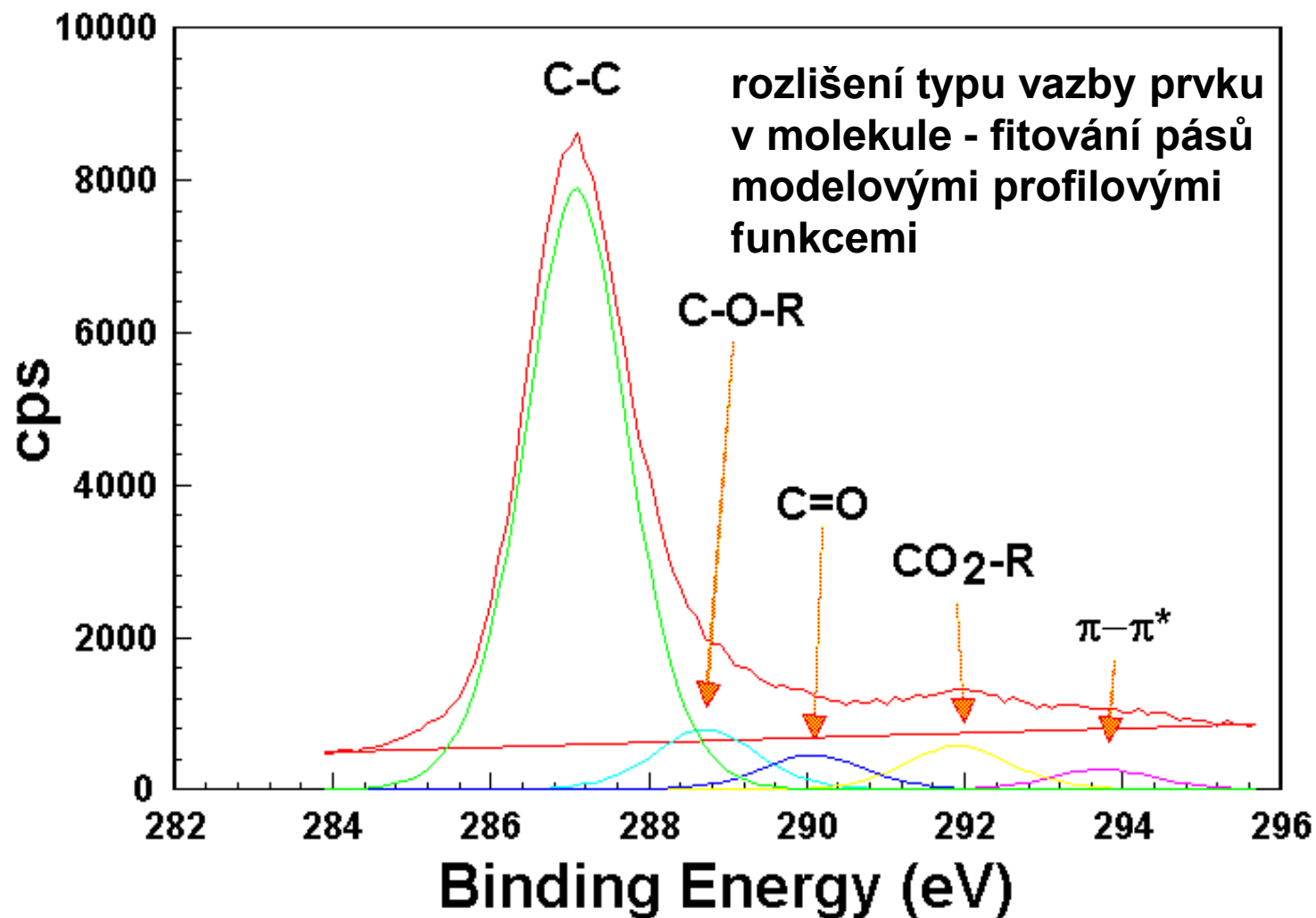


XPS ROZLIŠENÍ VAZEBNÉHO STAVU

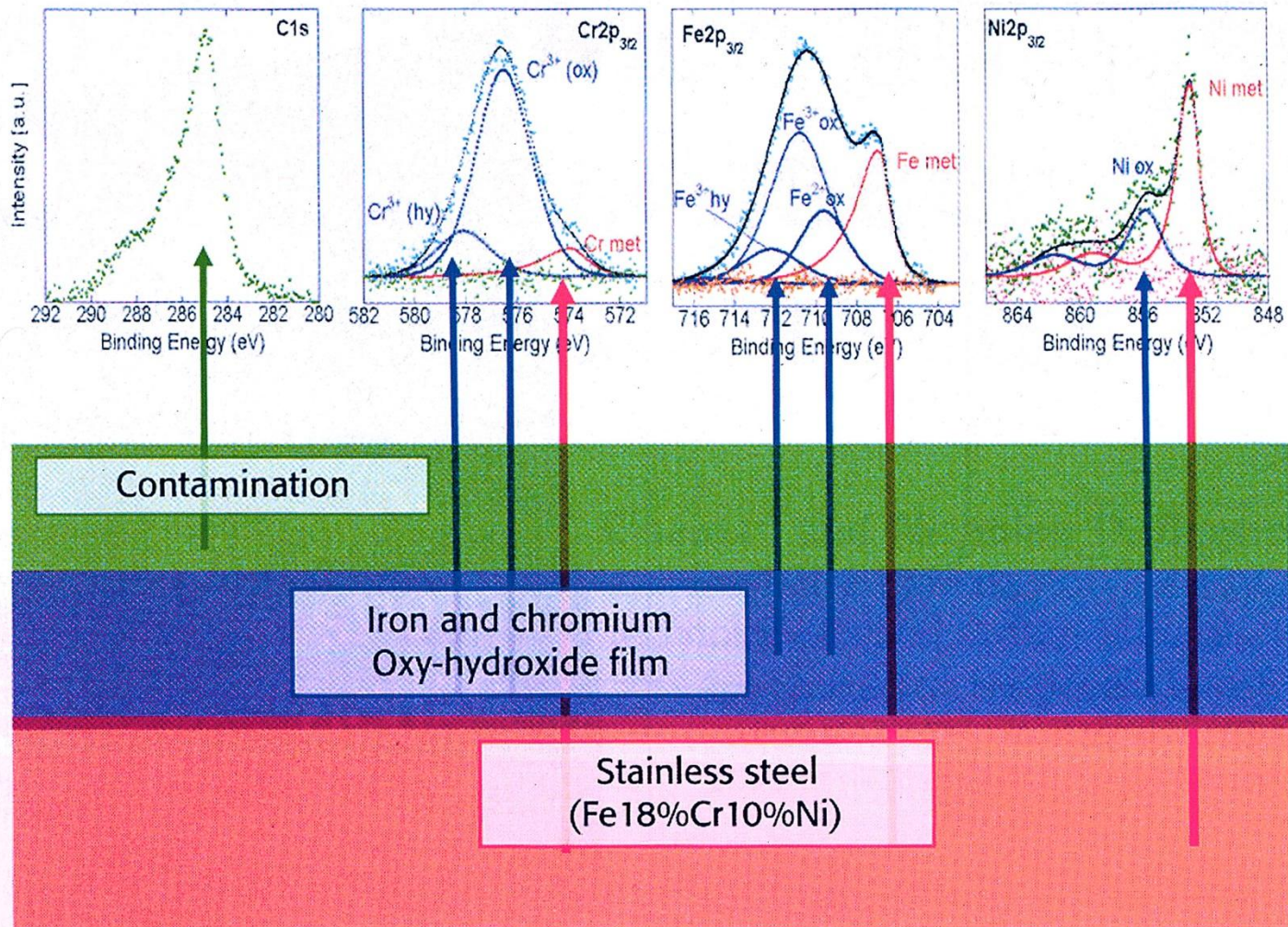


SPEKTRA – DATABÁZE DAT

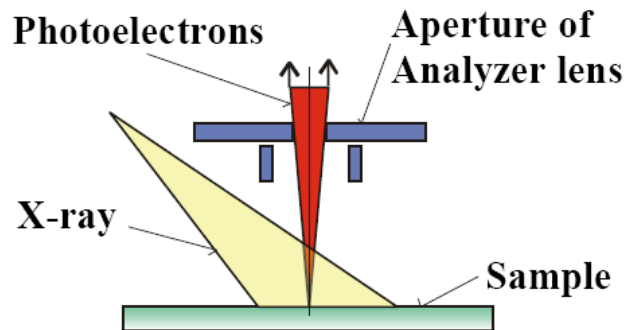
–NAPŘ. NIST – PRO VYBRANÉ LÁTKY



ANALÝZA TŘÍVRSTVÉHO POVRCHU

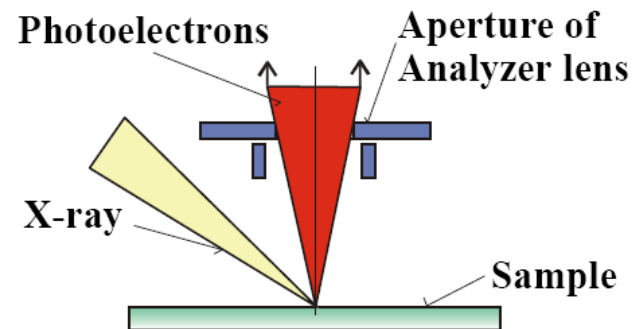


SMALL AREA ANALYSIS AND XPS IMAGING



Spot size determined by the analyser

Both monochromated and dual anode x-ray sources can be used



Spot size determined by the x-ray beam

XPS Imaging (1) Moving sample stage Techniques

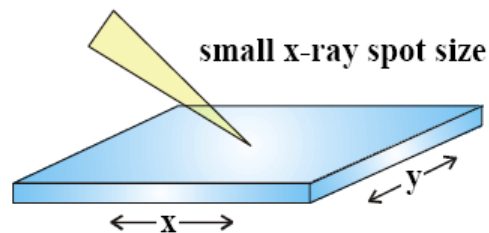


Image: x, y position versus photoelectron intensity

Resolution: $\sim 50\mu\text{m}$

(2) Use of scanning plates

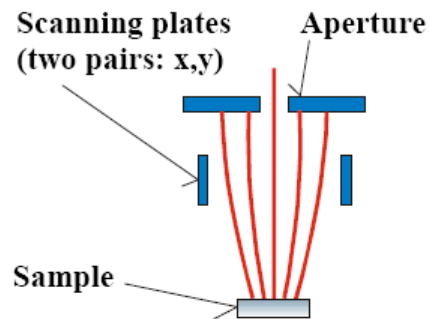
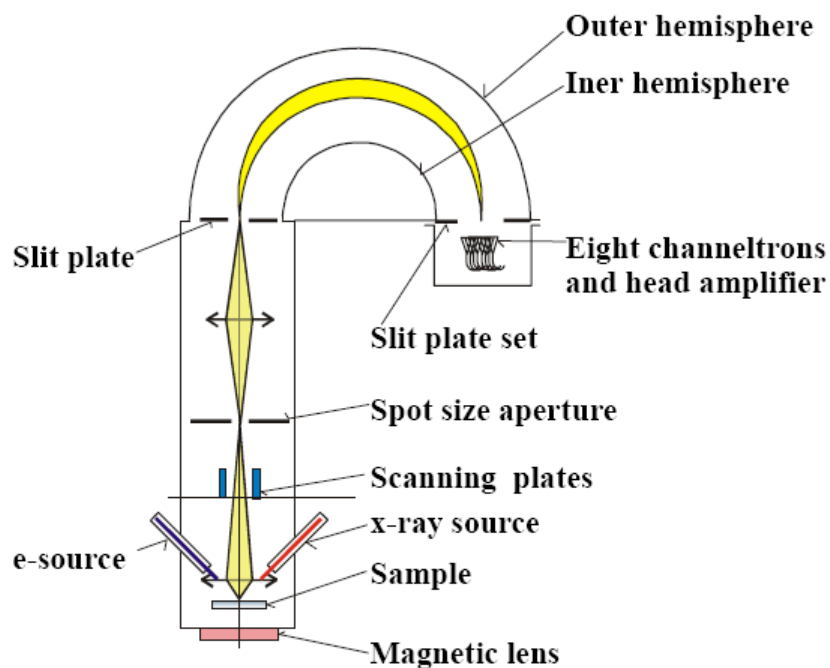
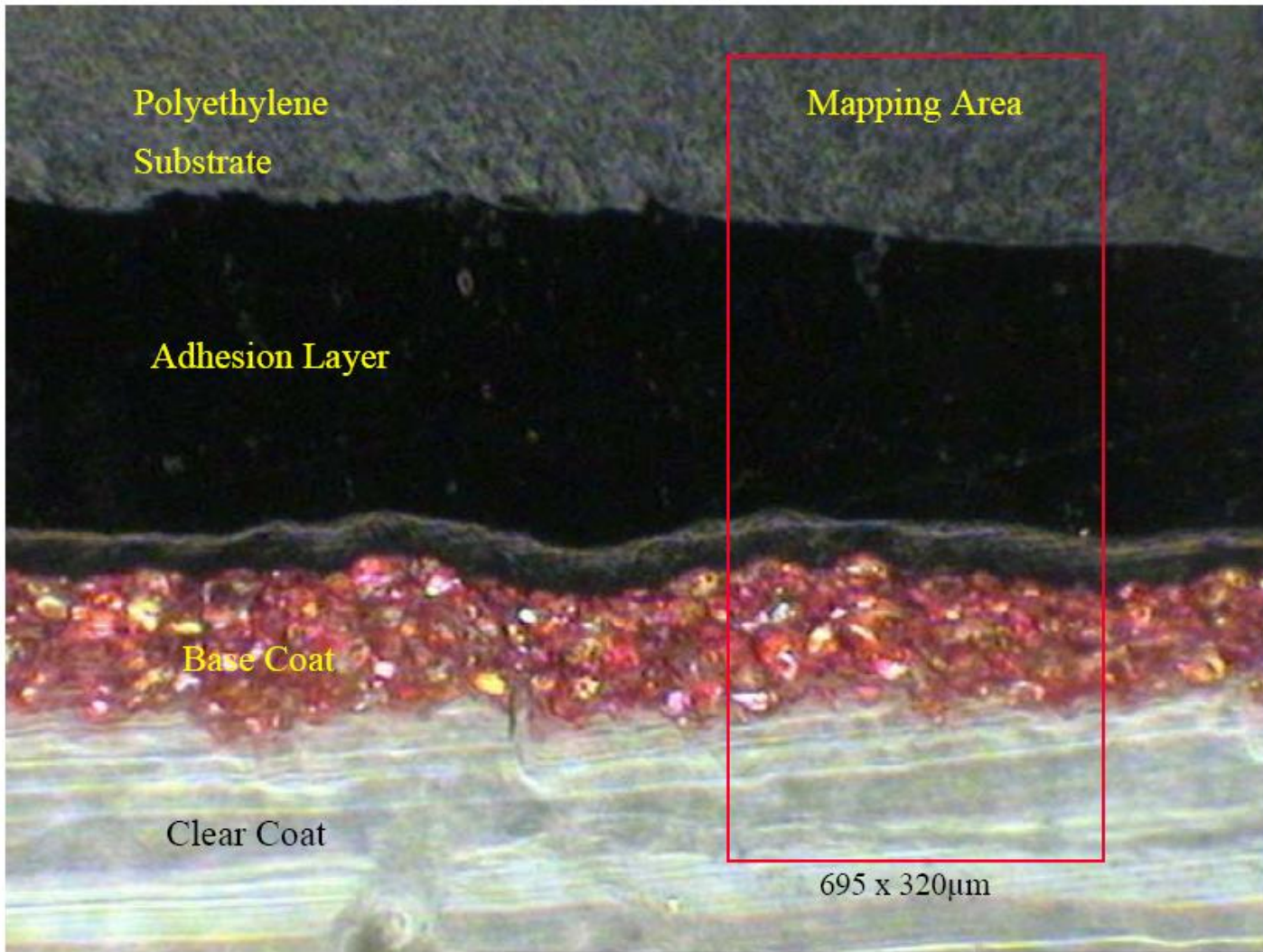


Image: Voltages V_x & V_y scanned:
Photointensity collected from different points in time sequence

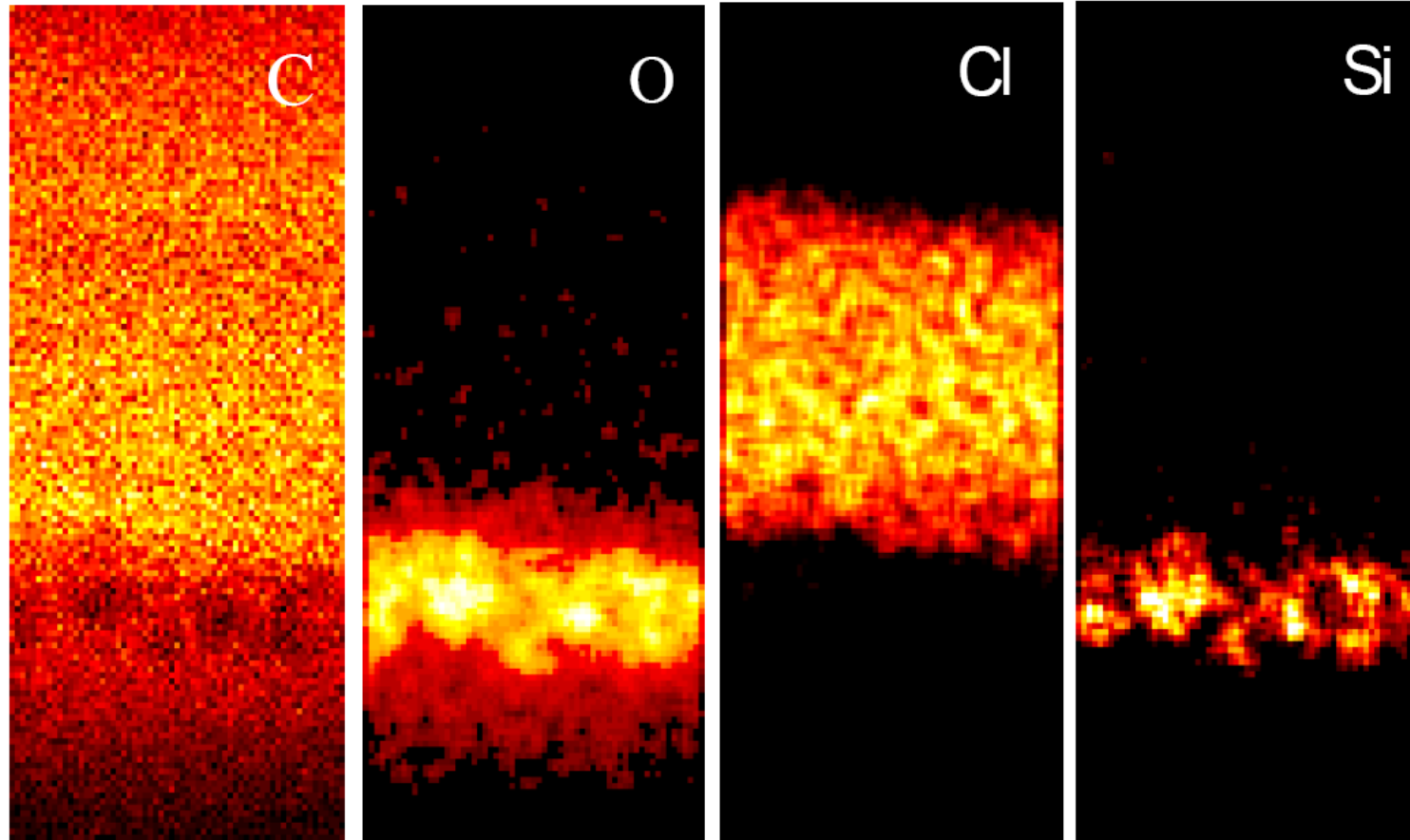
Resolution: $\sim 10\mu\text{m}$

XPS STUDY OF PAINT

SPS photograph of paint cross section

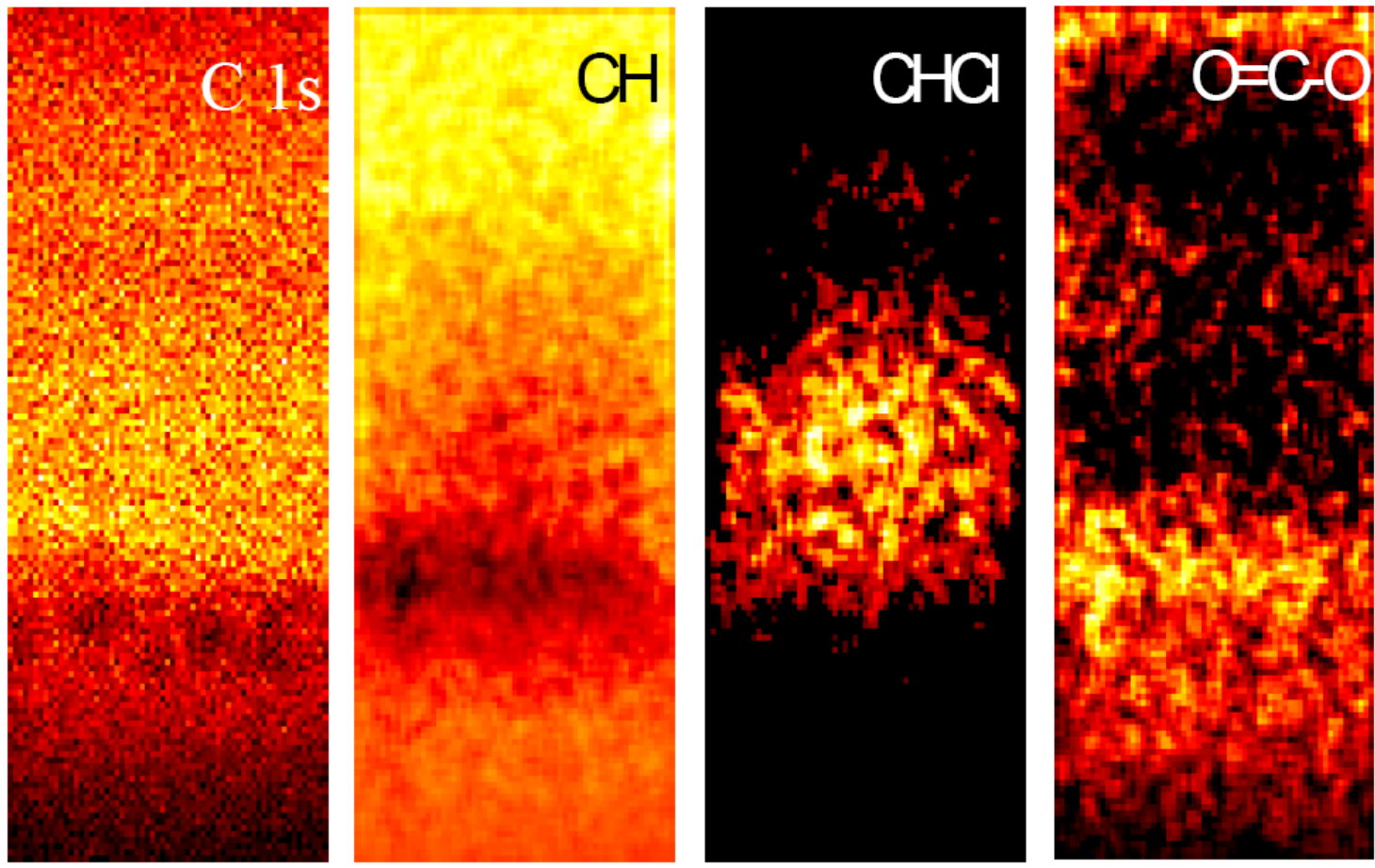


ELEMENTAL ESCA MAPS USING C 1S, O 1S, CL 2P AND SI 2P SIGNALS



695x320 μm

C 1s CHEMICAL STATE MAPS



695x320 μm

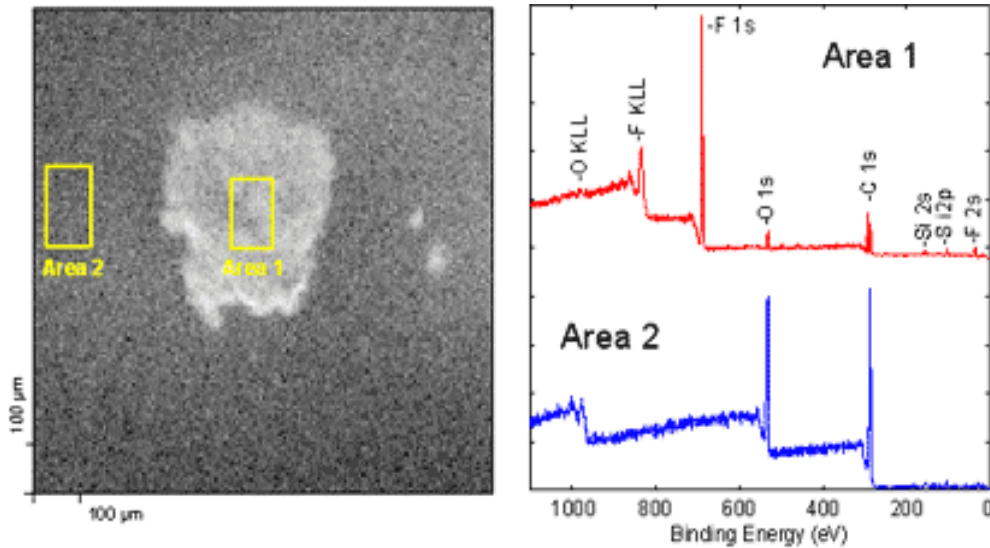
ULTRAFIALOVÁ FOTOELEKTRONOVÁ SPEKTROSKOPIE (UPS)

- ▶ K buzení spekter používá ultrafialové záření, které vyvolává *emisi valenčních elektronů*
- ▶ Spektrální píky leží v oblasti vazebných energií mezi 0 - 40 eV
- ▶ K interpretaci UPS spekter je nutné použít molekulové orbitaly
- ▶ Předností UPS je možnost zachytit vibrační strukturu energetických hladin valenčních elektronů
- ▶ Ve spektrech složitých molekul vzniká velké množství charakteristických pásů, které mohou sloužit jako “otisky prstů”, změřená spektra se srovnávají s databází spekter
- ▶ Hlavní význam UPS spočívá v možnosti přímého měření orbitálních ionizačních energií

ESCA

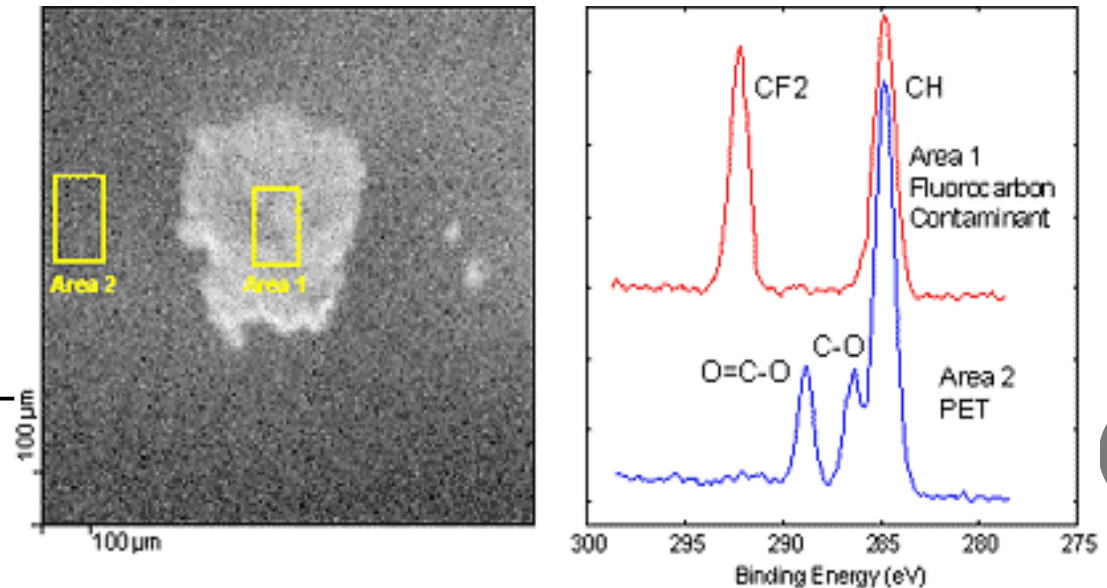
- Kvantitativní informace o prvkovém složení cca 2 až 10 atomových vrstev povrchu vzorku (cca 5 – 10 nm)
 - Plocha píků, citlivostní faktory, kalibrační závislosti
- V případě vysokého rozlišení detailní informace o oxidačním stavu, vazebných podmínkách, chemické struktuře (vliv uspořádání valenčních elektronů na vazebné energie vnitřních elektronů) - **chemické posuny**
- Technické a průmyslové aplikace, povrch vodičů i nevodičů
 - Polymery, skla, keramika
 - Katalýza
 - Koroze
 - Elektronika – polovodiče, magnetická media, dielektrické materiály
 - Povrchová úprava konstrukčních materiálů
 - Nanomateriály
 - Biokompatibilní materiály

ESCA -PŘÍKLAD



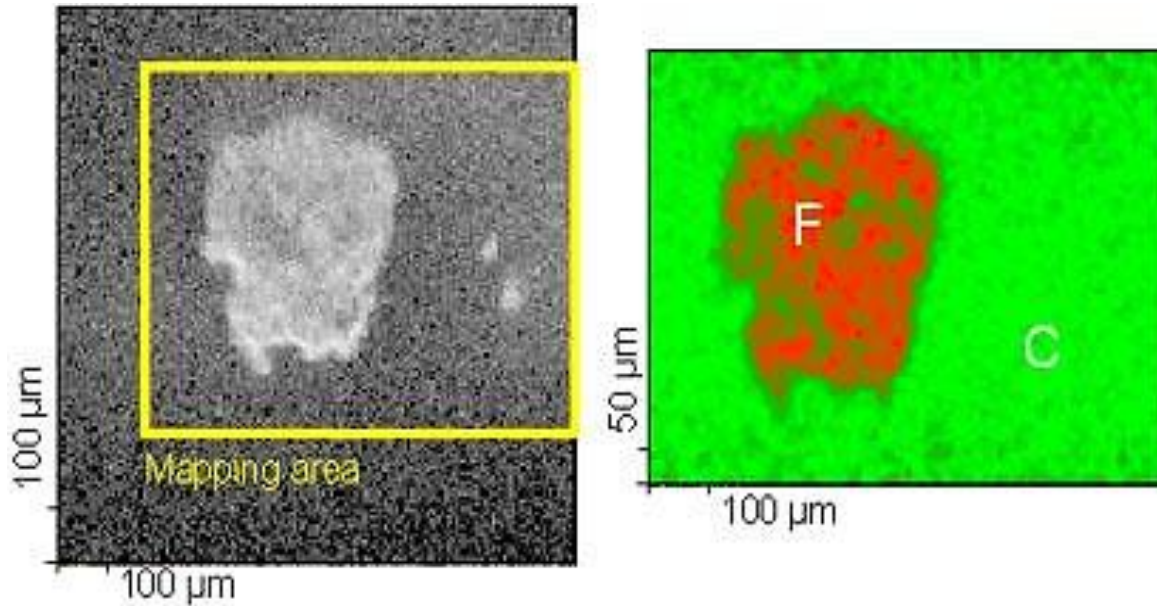
Celková spektra –
Přehled o prvkovém složení

Vysoce rozlišená spektra –
Oblast pro 1s AO uhlíku



ESCA - PŘÍKLAD

Kontaminace povrchu polymeru – přítomnost fluoru



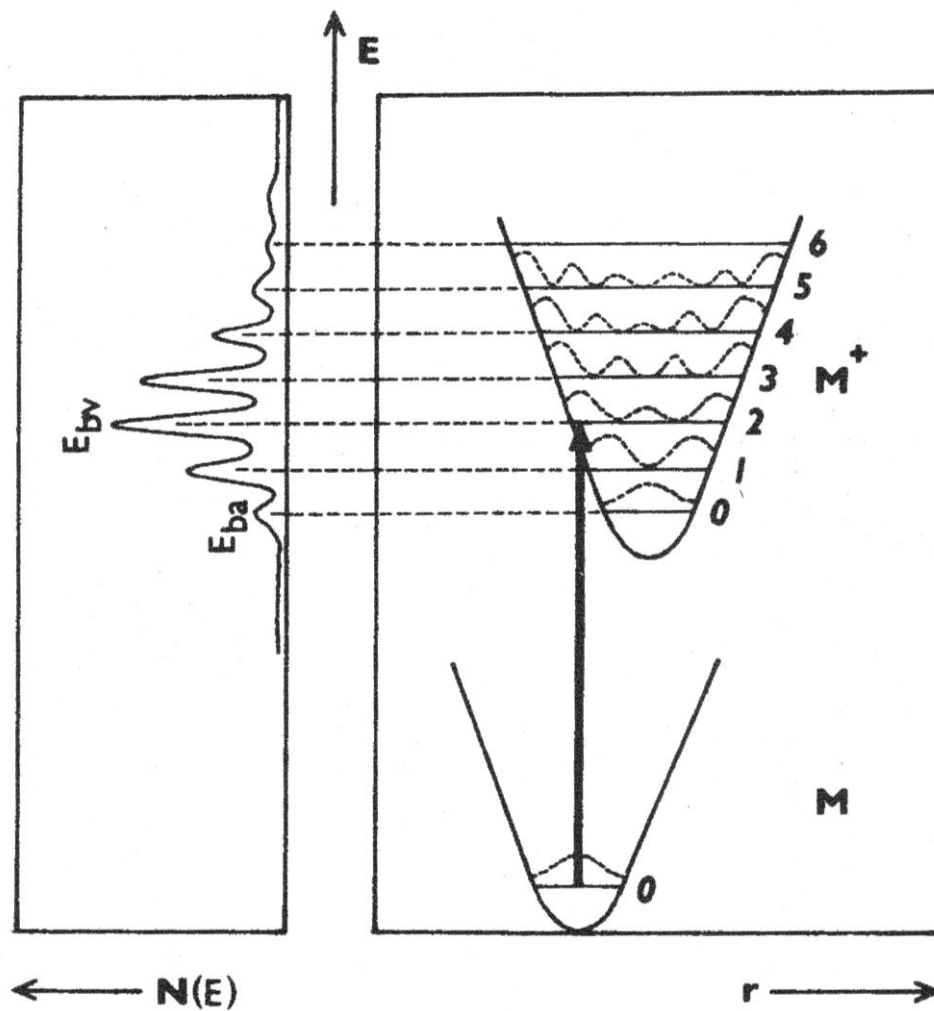
Podrobné plošné mapování vybrané oblasti

Překryté mapy - zeleně intenzita pásu uhlíku
- červeně intenzita pásu fluoru

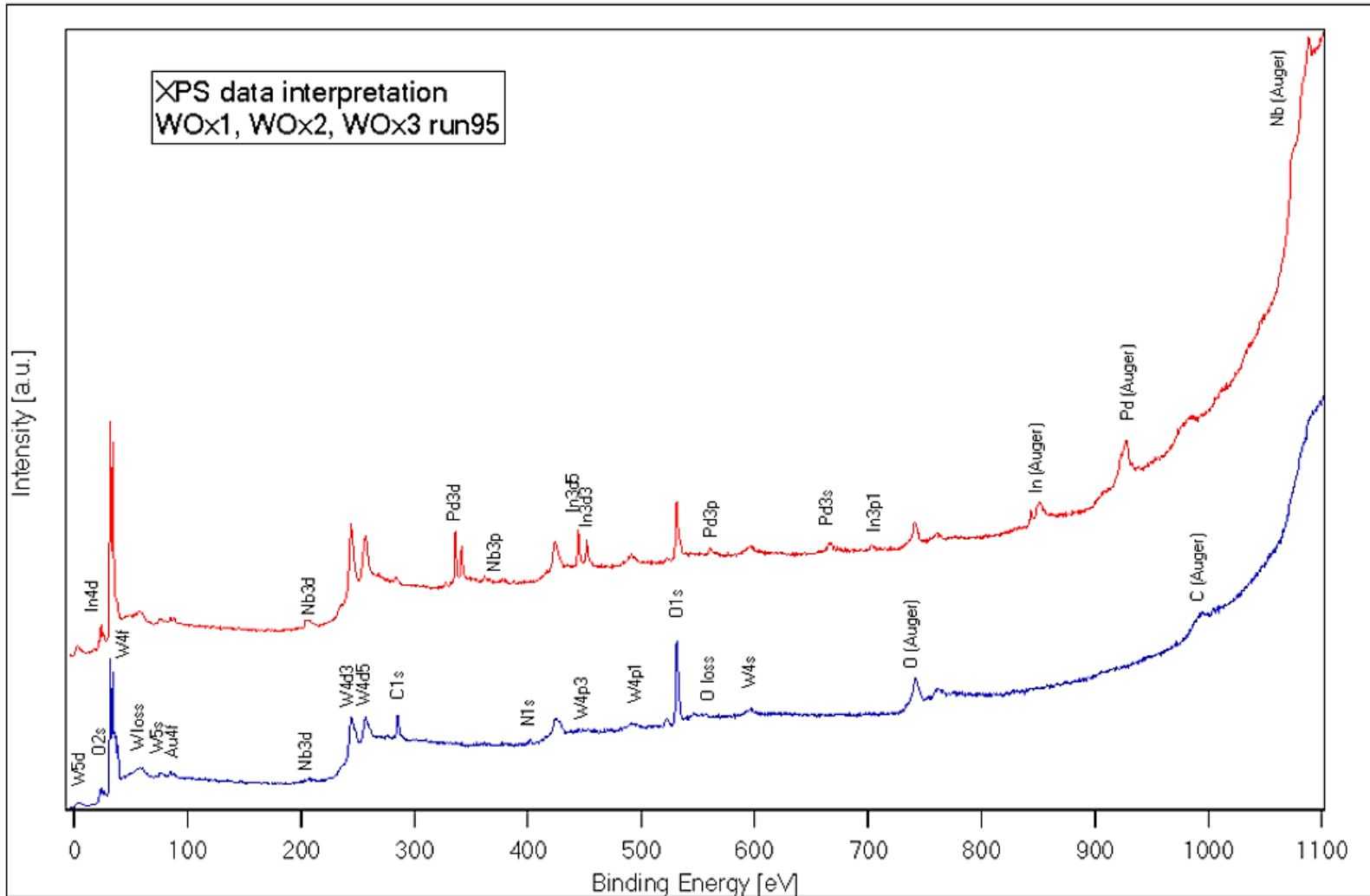
UPS

- Excitace He výbojkou, E_b 0 – 40 eV
- Interpretace:
 - Použití molekulových orbitalů
 - Rozlišení vibračních stavů: $E_b = E_I - (v+1/2)h\nu$;
 v = vibrační kvantové číslo, ν = frekvence vibrací
- Proti IR a Ramanovské spektrometrii:
 - Molekula je po emisi v excitovaném stavu
 - Doba pro PE je 10^{-15} s, doba vibrací $\approx 10^{-10} - 10^{-12}$ s \Rightarrow nedochází ke změně mezijaderných vzdáleností (Franck – Condon)
 - Neplatí výběrová pravidla optické spektrometrie

VZNIK VIBRAČNÍ STRUKTURY VE FOTOELEKTRONOVÉM SPEKTRU



FOTOELEKTRONOVÉ SPEKTRUM



XPS

- Atom se po emisi fotoelektronu nachází v nestabilním ionizovaném stavu, který vede k následnému procesu deexcitace, který může probíhat podle dvou konkurenčních mechanismů:
 - Fluorescence X – radiační proces, ve kterém je energie uvolněná při zaplnění fotodíry elektronem z energeticky vyšší hladiny vyzářena ve formě kvanta $h\nu$.
 - Augerův proces, ve kterém je uvolněná energie předána dalšímu elektronu. Tento proces je základem Augerovy elektronové spektroskopie

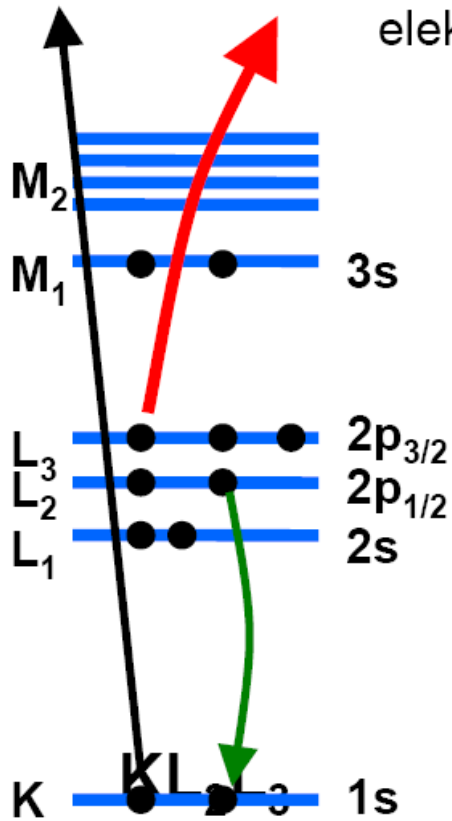
AUGEROVA ELEKTRONOVÁ SPEKTROSKOPIE

- ▶ Excitace vzorku se zde provádí pomocí *fotonů (X-AES)* nebo *elektronů (E-AES)*
- ▶ Při dodání dostatečně vysoké energie vzorku dojde k vytržení elektronu z některé vnitřní hladiny a k okamžitému zaplnění vakance elektronem z hladiny vyšší
- ▶ Přebytečná energie je buď uvolněna emisí fotonu nebo je předána dalšímu elektronu, který může být rovněž emitován (dvojnásobná ionizace atomu), obvykle ze stejné slupky jako elektron, který zaplnil vakanci
- ▶ Pravděpodobnost emise rentgenového záření nebo Augerových elektronů závisí na atomovém čísle sledovaných prvků. Augerova spektroskopie bývá využívána zejména pro lehké atomy. *Augerovo spektrum* je registrováno jako závislost proudu Augerových elektronů na jejich kinetické energii

AUGERŮV JEV

Sekundární elektron

Augerův elektron



E-AES – excitace pomocí elektronů
X-AES – excitace pomocí RTG

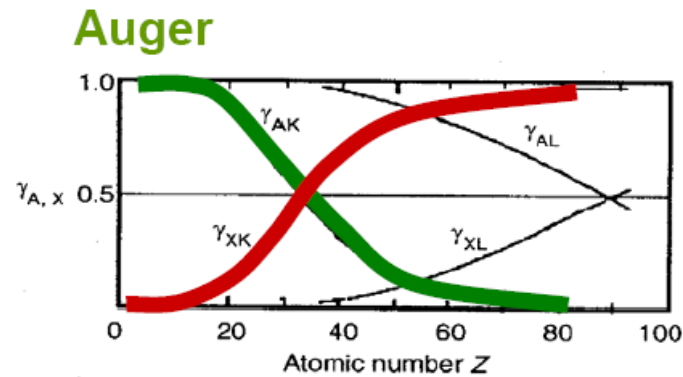
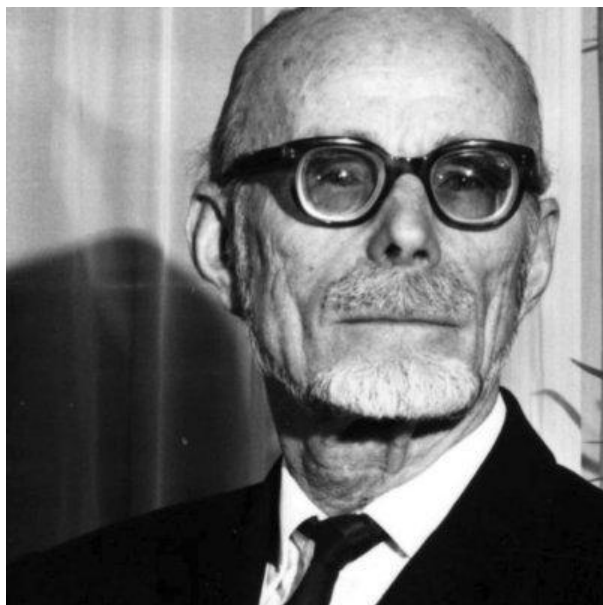


Figure 4.6. Emission probability of an Auger electron (A) or photon (X)

**Emise fotonu
 (rtg fluorescence)**

AUGERŮV JEV

Jev Augerových elektronů objeven
1923 - Lise Meitner
1925 - Pierre Victor Auger



AUGEROVO SPEKTRUM

- ▶ Kinetická energie Augerova elektronu uvolněného ze slupky L je dána vztahem:

$$E_{\text{kin}} = (E_{\text{K}} - E_{\text{L}}) - E_{\text{L}} - C;$$

$(E_{\text{K}} - E_{\text{L}})$ - rozdíl vazebných energií slupek, mezi kterými došlo k přechodu elektronu, E_{L} - vazebná energie slupky L, z níž byl Augerův elektron uvolněn

- ▶ Energie Augerových elektronů je přímo úměrná atomovému číslu prvku, intenzita píků je úměrná počtu přítomných atomů (kvantitativní analýza)
- ▶ Augerova spektroskopie je velice citlivá metoda pro studium povrchů pevných látek. Rastrovací Augerova mikrosonda poskytuje obraz plošného rozdělení sledovaného prvku.

AES TERMINOLOGIE

- V Augerově spektroskopii byla zavedena konvence označování elektronových hladin shodně s konvencí používanou pro záření X. Proto popis energetických hladin v XPS a AES není shodný. Pro snazší orientaci jsou proto obě konvence porovnány v následující tabulce:

AES	K	L ₁	L ₂	L ₃	M ₁	M ₂	M ₃	M ₄	M ₅	N ₁ ...
XPS	1s	2s	2p _{1/2}	2p _{3/2}	3s	3p _{1/2}	3p _{3/2}	3d _{3/2}	3d _{5/2}	4s...

EXCITACE AES

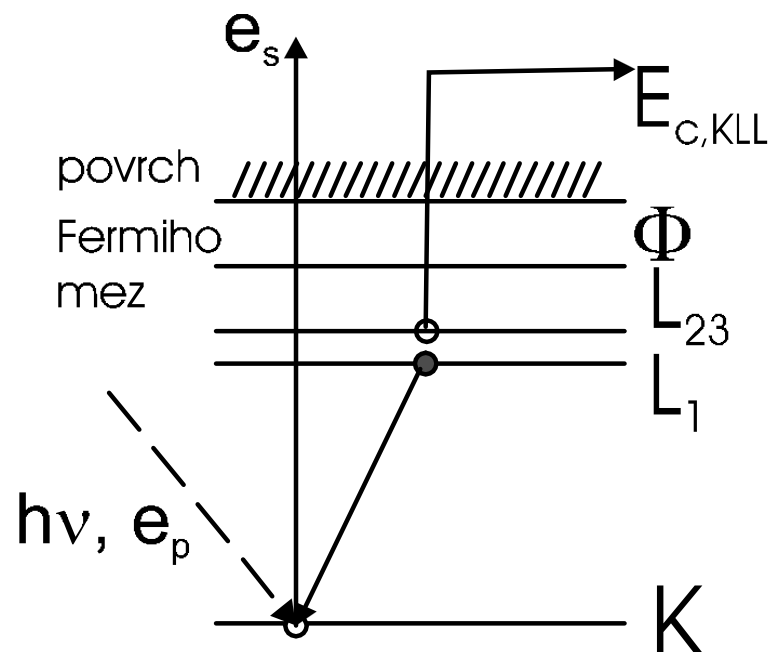
- **E-AES** – excitace pomocí elektronů – vyšší úroveň signálu i pozadí
- **X-AES** – excitace pomocí RTG fotonů - menší riziko poškození povrchu
 - *není nutné monochromatické záření*
- Obecně uvolnění sekundárního elektronu – celkově dvojnásobná ionizace atomu, nejčastěji uvolnění Augerova elektronu ze stejné slupky odkud byla zaplněna vakance
- Využíváno spíš pro lehčí prvky
- Augerovo spektrum je registrováno jako závislost proudu Augerových elektronů na jejich kinetické energii

EMISE AUGEROVA ELEKTRONU

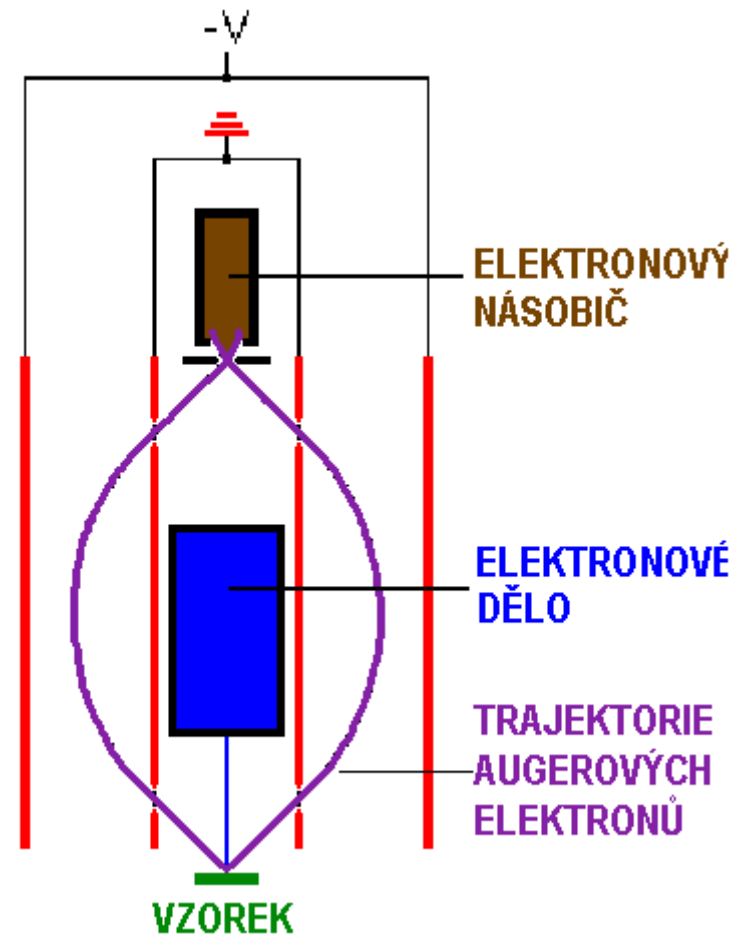
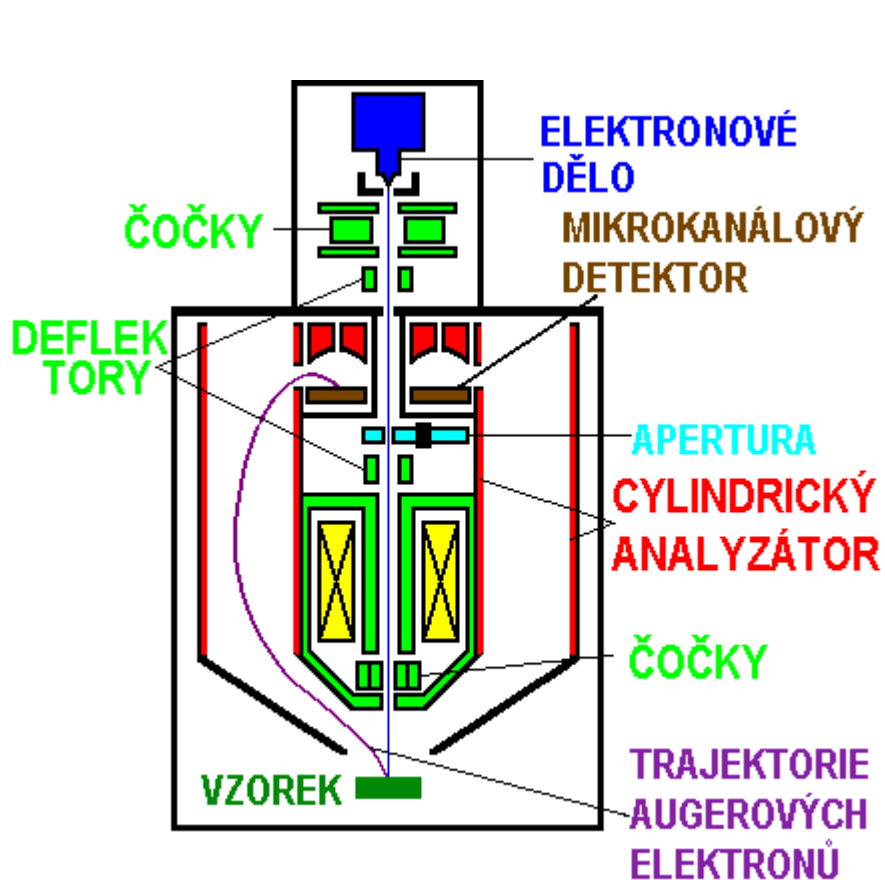
Nejdříve se vytvoří díra emisí fotoelektronu nebo sekundárního elektronu z vnitřní hladiny, např. K. Ta je potom zaplněna elektronem z vyšší hladiny, na obr. 4 z hladiny L_1 . Uvolněná energie $E_K - E_{L1}$ je předána dalšímu elektronu, zde na hladině L_{23} (Hladiny L_2 a L_3 jsou často tak blízké, že jsou v Augerově spektroskopii nerozlišitelné). Tento elektron nesoucí označení podle elektronových hladin zahrnutých v daném Augerově procesu „ KL_1L_{23} “ je potom emitován do vakua s kinetickou energií

$$E_{KLL} = E_b(K) - E_b(L_1) - E_b(L_{23}) - \Phi_o$$

Podobně jako ve spektroskopii XPS je nutno do přesného výpočtu zahrnout relaxační energie. Zde je ovšem situace složitější o to, že v průběhu procesu vznikají, na rozdíl od procesu fotoionizace, dvě díry. Obecně lze říci, že AES, jakožto tříhladinový proces, je méně užívaná pro studium chemického stavu atomů, v neposlední řadě i pro to, že přirozená šířka Augerových linií je širší než v případě XPS.

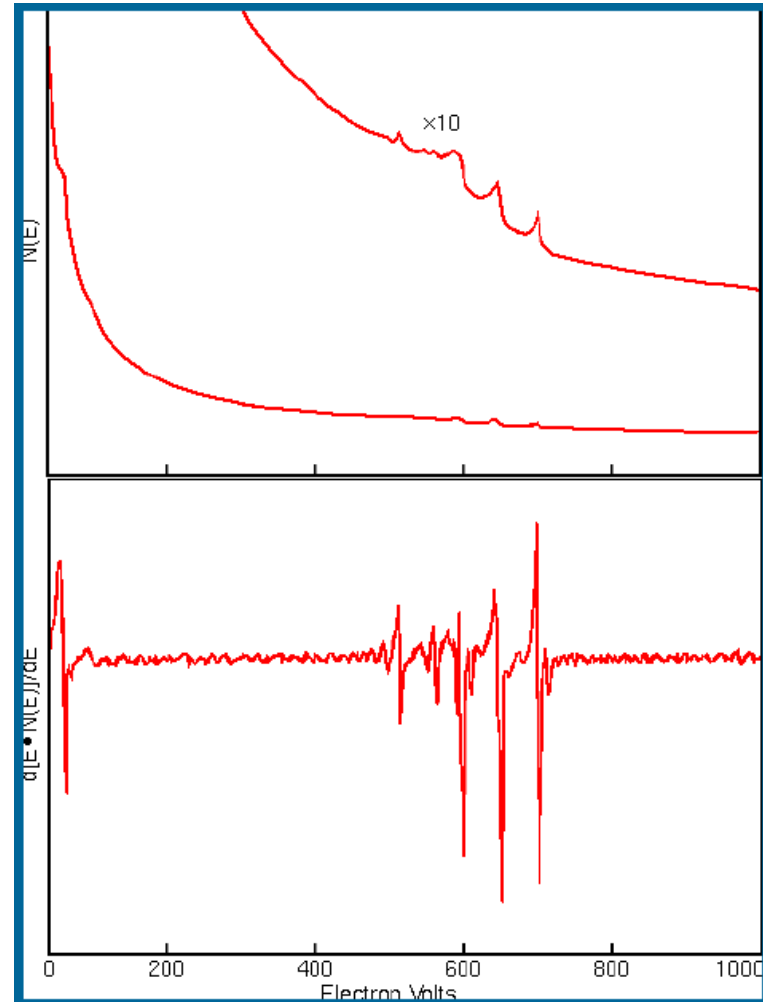


INSTRUMENTACE – AUGEROVA SPEKTROSKOPIE / MIKROSONDA – DETEKCE ANALOGICKÁ JAKO PRO ESCA



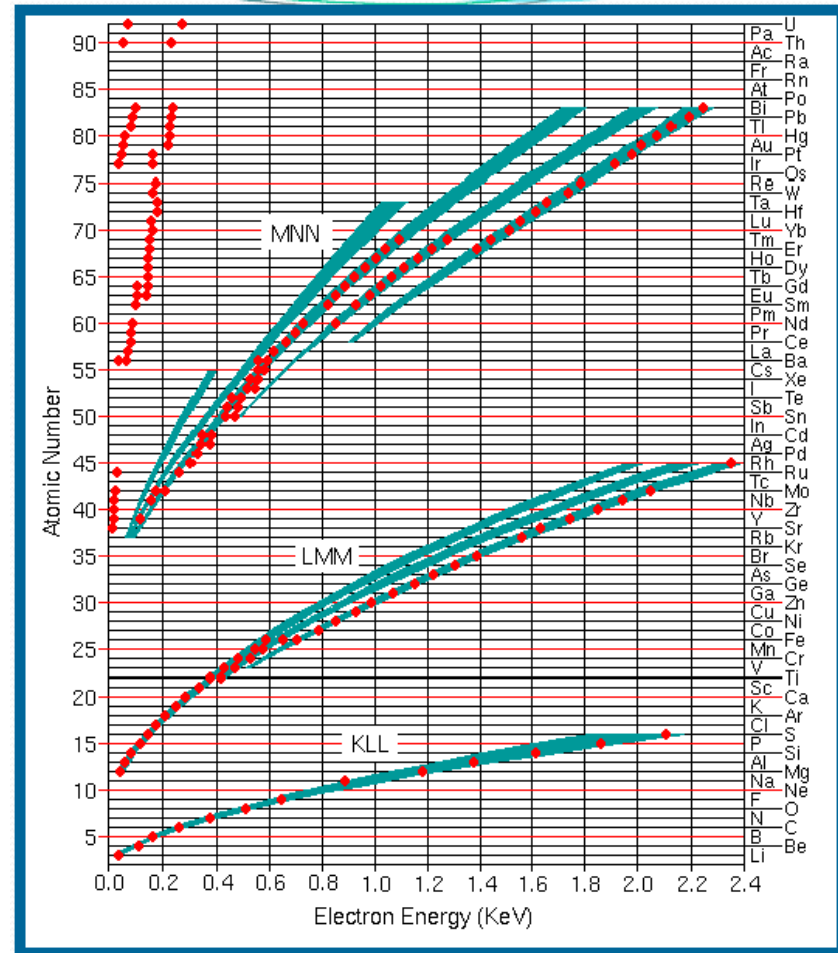
AUGEROVA ELEKTRONOVÁ SPEKTRA (~ 20 – 2000 eV)

- vysoká úroveň pozadí od fotoelektronů
- přirozená šíře linií větší než v případě XPS
- méně detailní informace o chemickém stavu
- výnos spekter první derivace
 - korekce průběhu základní linie
 - přesnější určení poloh pásů
 - problematická kvantitativní informace



SPEKTRA AES

- intenzivní KLL/KVV přechody
 - $Z = 3 - 14$
- LMM přechody
 - $Z = 14 - 40$
- MNN přechody
 - $Z = 40 - 79$
- Coster-Kronigovy přechody typu L_iL_jX , M_iM_jX , kde X označuje některou vyšší hladinu
 - těžší prvky
- super-Coster-Kronigovy přechody, kdy všechny tři elektrony jsou v hladině o témže hlavním kvantovém čísle, např. $M_iM_jM_k$
 - těžké prvky



AES - AUGER ELECTRON SPECTROSCOPY

SAM – SCANNING AUGER MICROSCOPY

- Silné stránky
 - Velmi malé plochy (desítky nm), mapování
 - Extrémně tenká povrchová vrstva – od cca 2 nm
 - Možnost hloubkového profilu
 - Široká škála prvků – Li -U
- Slabé stránky
 - Nutné použití standardů pro spolehlivou kvantifikaci
 - Vzorky musí snést vysoké vakuum
 - Horší mez stanovitelnosti – nad úrovní 0,1 at. %, spíš okolo 1 %
 - Nutné speciální postupy pro nevodivé vzorky

ANALYTICKÉ VYUŽITÍ

- Energie AE je přímo úměrná atomovému číslu prvků, získané spektrum může tedy sloužit k **identifikaci prvků ve vzorku** (poloha píků je srovnána s tabelovanými hodnotami pro jednotlivé prvky).
- Poloha píků není ovlivňována typem molekuly, do níž je daný atom vázán, nedochází tedy k chemickému posunu.
- Intenzita píků je úměrná **počtu přítomných atomů** (kvantitativní analýza). Přesnost stanovení je pouze asi 10% (uplatňuje se také difrakce elektronů a další jevy)

POUŽITÍ AES

- studium chemického složení povrchu (s) vzorku (obvykle 0 – 3 nm, závisí na materiálu)
- lze v zásadě stanovit všechny prvky s výjimkou H a He, patří k nejcitlivějším metodám, hlavně kvalitativní analýza
- v kombinaci s dalším e^- či iontovým dělem - studium hloubkových profilů složení a analýza tenkých vrstev
- chemická analýza povrchů s vysokou laterální rozlišovací schopností – kompoziční změny lze sledovat na plochách > 100 nm
- studium fázových rozhraní i v lomu

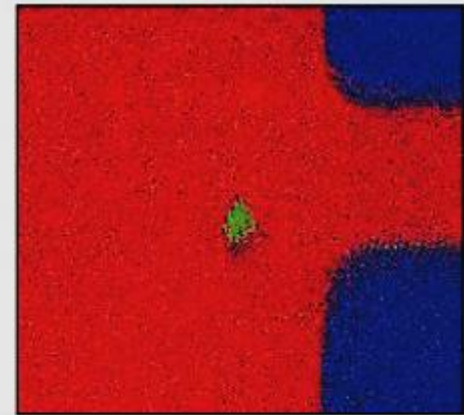
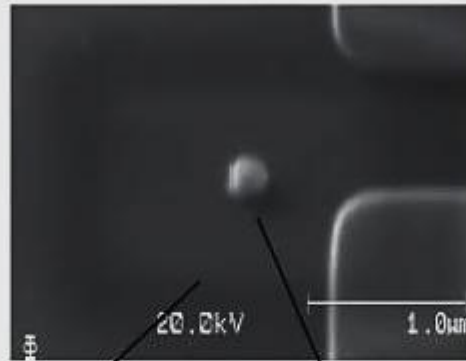
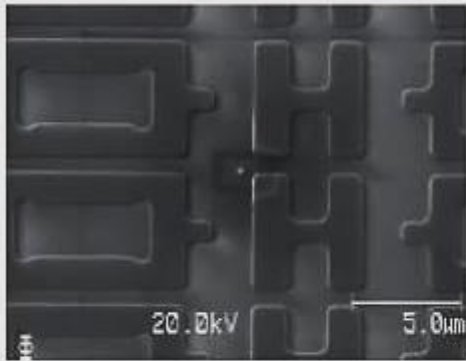
RASTROVACÍ AUGEROVA MIKROSKOPIE

- Rastrování Augerových spekter je umožněno excitací elektronovými paprsky, které lze snadno fokusovat na malý geometricky průřez při zachování potřebné intenzity.
- Komerční aparatury pro SAM dosahují typických hodnot proudu 10^{-6} - 10^{-8} A při průměrech stopy primárního paprsku na vzorku 10^{-6} - 10^{-8} m. Rastrovací plocha má tvar obdélníka nebo čtverce, při čemž počet bodů v jedné řádce se volí v celistvých mocninách 2, např. 128, 256, 512, 1024 atd., není to však pravidlem. Emitované Augerovy elektrony jsou analyzovány v CMA analyzátoru s modulovanou transmisní energií.
- Vzhledem k nízkému výtěžku Augerových elektronů je třeba akumulovat signál z každého bodu tak dlouho, až získáme odezvu s uspokojivým poměrem signálu k šumu.

SPOJENÍ SAM S RASTROVACÍ ELEKTRONOVOU MIKROSKOPIÍ A MIKROSONDOU

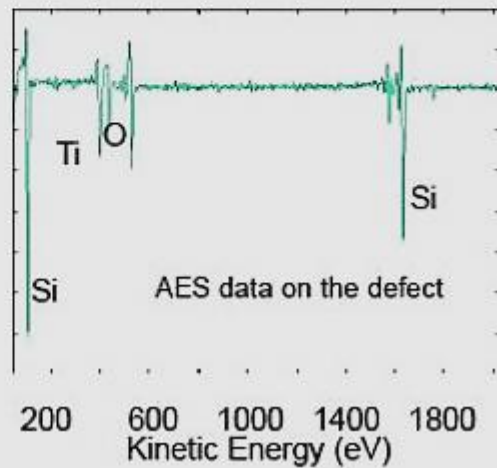
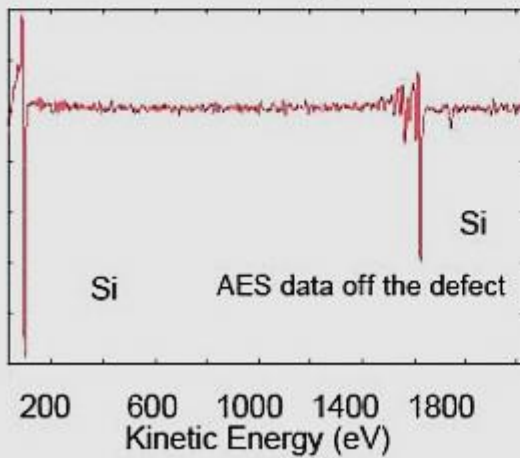
- V důsledku konkurenční emise fotonů rentgenového záření při excitaci Augerových elektronů lze při studiu SAM detekovat i toto rentgenové záření. Spojení metody SAM s elektronovou mikrosondou je výhodné, neboť obě techniky se doplňují v různé citlivosti vůči lehkým a těžkým prvkům a také v různé informační hloubce analýzy. Metoda SAM pracuje s informační hloubkou řádu 10^0 nm. Elektronová mikrosonda však pracuje (podle hodnoty primární energie), s informační hloubkou 10^2 - 10^3 nm. U elektronové mikrosondy je totiž informační hloubka určena pouze střední volnou dráhou rychlých excitačních elektronů, poněvadž vzorek je pro fotony rentgenového záření zpravidla dobře transparentní.
- Rastrovací Augerova mikrosonda se velmi často kombinuje i s rastrovací elektronovou mikroskopií, při které se na displeji registrují pomalé sekundární elektrony, které nesou informaci o morfologii studovaného povrchu. Zobrazení vzorku v sekundárních elektronech pak umožňuje vybrat zajímavé oblasti v povrchu k následné chemické analýze metodou SAM.

SAM MAPOVÁNÍ

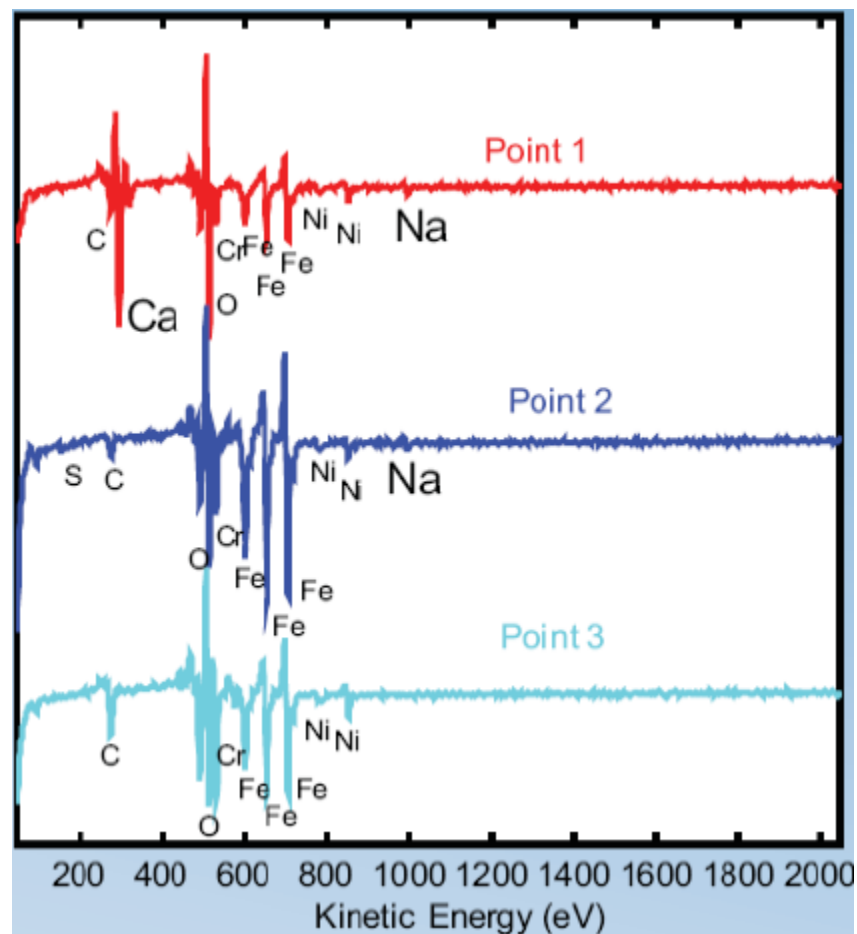
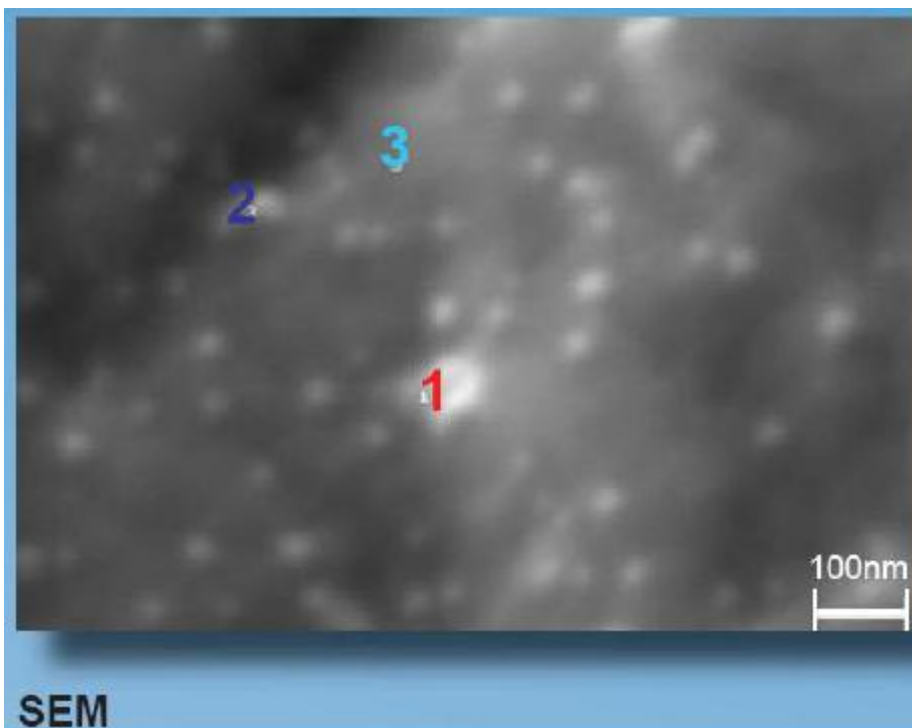


Secondary electron micrograph at low magnification (left) and at high magnification (right).

AES Elemental Map: Titanium (Green), Elemental Silicon (Red) and Silicon Nitride (Blue).



AES – KOROZE NEREZOVÉ OCELI



APLIKACE AES

- **Analýza prvkového složení nano-oblasti**
 - Metalurgické hranice zrn a srážecí analýza
 - Defekty při zpracování polovodičů
 - Defekty při zpracování magnetických hlav
 - Koroze kovů a magnetických médií
 - Studia adheze a tribologie
 - Keramická zrna
- **Analýza tenkých filmů** (profilování hloubky filmů)
 - Tenké filmy polovodičů a pojidlo vycpávek
 - Tenké filmy magnetických disků
 - Solární články a tenké filmy

PENINGOVA IONIZAČNÍ ELEKTRONOVÁ SPEKTROSKOPIE (PIES)

- ▶ Metoda PIES je založena na studiu energetických spekter elektronů, které jsou uvolněny při nepružných srážkách molekul vzorku s excitovaným atomem (nejčastěji He^{*})



- ▶ Při analýze musí být dodržena podmínka, že excitační energie předem dodaná atomům He musí být větší než ionizační energie molekul AB
- ▶ Vedle analýzy energetických spekter uvolněných elektronů lze rovněž analyzovat vznikající ionty (AB⁺ a další), jež mohou být v základním nebo excitovaném stavu
- ▶ Metoda PIES poskytuje doplňující informace k údajům poskytovaným metodou UPS (povaha elektronového stavu vznikajícího iontu, mechanismus kolizního procesu)
- ▶ Peningova ionizační elektronová spektroskopie se používá pro látky v plynném nebo pevném skupenství. Metoda PIES nalézá využití zejména při řešení teoretických otázek srážkových a ionizačních procesů a při studiu procesů adsorpce

A decorative vertical bar on the left side of the slide, consisting of several thin vertical lines of varying shades of gray and a series of dark gray circles of different sizes arranged in a descending staircase pattern from top to bottom.

EMISE ELEKTRONŮ VYVOLANÁ TUNELOVÝM JEVEM

TUNELOVÝ JEV

- ▶ Při vložení silného elektrického pole $10^9 - 10^{10}$ V/m mezi hrotovou katodu (poloměr hrotu 10^2 nm) a polokulovou anodu dochází k emisi elektronů z katody (tunelový jev). Za přítomnosti homogenního elektrického pole se průběh potenciální energie elektronu v okolí hrotu deformuje za vzniku bariery (v nepřítomnosti pole je konstantní). Přes vzniklý potenciálový val nelze běžně elektrony do vakua vypudit ani při vysoké intenzitě vloženého pole. Uplatňuje se zde ale tunelový efekt umožňující elektronům projít potenciálovým valem.
- ▶ Energie elektronů při průchodu bariérou je konstantní a rovná se energii elektronů v látce. Počet elektronů, které projdou bariérou, je úměrný počtu elektronů na dané elektronové hladině v látce a pravděpodobnosti tunelového jevu:

$$I_E = S_E \cdot p_E$$

I_E - proud elektronů o energii E; S_E - počet elektronů na dané elektronové hladině (hustota stavu); p_E - pravděpodobnost tunelového jevu

AUTOEMISNÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE A SPEKTROSKOPIE

- ▶ Metoda využívající emise elektronů vyvolané tunelovým jevem
- ▶ Při **autoemisní elektronové mikroskopii** se sleduje geometrické rozdělení elektronů z emitující katody
- ▶ Při **autoemisní elektronové spektroskopii** se sleduje energetické spektrum elektronů emitovaných z hrotové katody
- ▶ Uvedenou metodou lze studovat elektronové stavy atomů ve velmi tenké (téměř monomolekulární) povrchové vrstvě
- ▶ Metodu lze použít rovněž pro **studium adsorpce** na povrchu pevných látek

SPEKTROSKOPIE NEPRUŽNÉHO ELEKTRONOVÉHO TUNELOVÁNÍ

- ▶ Při *nepružném* tunelování dochází při průchodu elektronu vrstvou adsorbovaných molekul k ovlivnění jejich vibračních stavů (*elektron ztrácí část své energie*)
- ▶ Energetickou analýzou prošlých elektronů lze vyhodnotit uvedené interakce a sledovat *vibrační* stavy (př. rotační stavy) adsorbovaných molekul
- ▶ Metoda umožňuje proměřovat pásy aktivní v infračerveném i v Ramanově spektru

A decorative vertical bar on the left side of the slide, consisting of several vertical lines of varying shades of gray and a series of dark gray circles of different sizes arranged in a descending staircase pattern.

ZMĚNY V PAPRSKU ELEKTRONŮ PŘI INTERAKCI S ANALYZOVANOU LÁTKOU

INTERAKCE ELEKTRONŮ S LÁTKOU

- Spektroskopie energetických ztrát elektronů ELS, EELS (energy loss spectroscopy)
 - Spektroskopie ionizačních energetických ztrát (ILS)
 - Vnitřní hladiny
 - Plazmony
 - Spektroskopie malých energetických ztrát elektronů (LELS) - vibrační stavy
- Difrakce pomalých elektronů
- Spektrometrie prahových potenciálů
 - Prahová spektrometrie kvazielasticky odražených elektronů (DAPS)
 - Prahová spektrometrie Augerových elektronů (AEAPS – Auger electron appearance potential spectrometry)
 - Prahová spektrometrie měkkého RTG záření (SXAPS)

ROZPTYL ELEKTRONŮ

- ▶ Studován je rozptyl elektronů, k němuž dochází při neelastických srážkách elektronů s molekulami plynů nebo s povrchem pevných látek
- ▶ Při neelastických srážkách dochází k excitaci elektronových a vibračních stavů molekul:

$$E_p = E_r + \Delta E$$

E_p - energie primárního elektronového svazku

E_r - energie rozptýleného elektronového paprsku

ΔE - energie potřebná pro excitaci energetických stavů vzorku

SPEKTROSKOPIE ENERGETICKÝCH ZTRÁT ELEKTRONŮ (ELS)

- ▶ Rozptyl elektronů je základem metody *spektroskopie energetických ztrát elektronů*
- ▶ Mechanismus interakce elektronů s látkou je jiný než mechanismus absorpce fotonů - platí zde jiná výběrová pravidla - možnost sledovat *přechody zakázané v optické spektrometrii*
- ▶ Metodu lze použít pro studium povrchů pevných látek nebo pro studium plynů
- ▶ Energetické ztráty elektronů lze měřit při průchodu elektronů tenkou folií vzorku nebo při odrazu elektronů od povrchu vzorku
- ▶ Experimentálně zjištěné hodnoty ΔE odpovídají excitacím vibračních přechodů, excitacím valenčních (případně vnitřních) elektronů do vakantních hladin nebo excitacím plasmonů (kolektivních kmitů elektronového plynu v krystalové mříži)
- ▶ Příkladem uplatnění uvedených metod může být studium mechanismu povrchové adsorpce nebo výzkum katalyzátorů

DIFRAKCE POMALÝCH ELEKTRONŮ

- ▶ Difrakce pomalých elektronů povrchy pevných látek je *analogií difrakce rentgenových paprsků* na krystalové mřížce
- ▶ Elektronová tryska poskytuje svazek elektronů s energií od několika desítek do 1000 eV
- ▶ Dopadající elektrony jsou rozptylovány povrchovými vrstvami vzorku elasticky (bez výměny energie, asi 5%) i neelasticky (s výměnou energie)
- ▶ Na detektor jsou přiváděny pouze elasticky rozptýlené elektrony
- ▶ Měření se provádí za vysokého vakua, aby studovaný povrch nebyl znečištěn adsorpcí molekul okolních plynů. Ze získaných difrakčních obrazců lze určit hodnoty parametrů krystalové mřížky

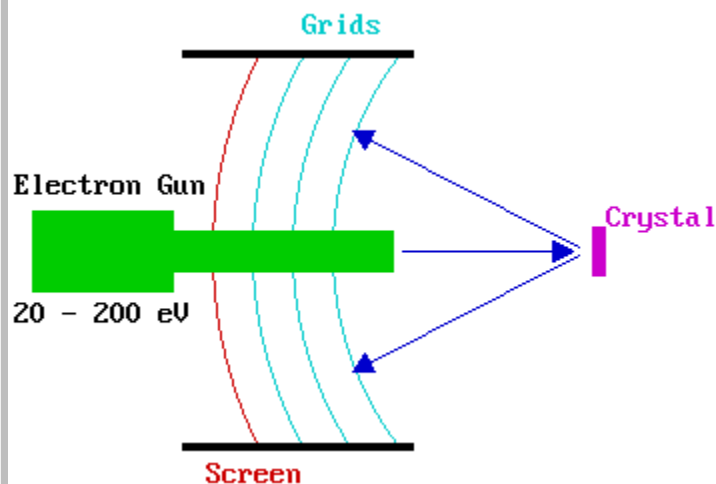
LEED

LOW ENERGY ELECTRON DIFFRACTION

- 1924: náhodný objev Davisson a Kunsman během studia emise elektronů z Ni
- 1927: Davisson and Germer našli difrakční maxima:
 - $n\lambda = D \sin\phi$
- 1934: Fluorescenční stínítko (Ehrenburg)
- 1960: UHV technologie

E ~ 30 – 500 eV

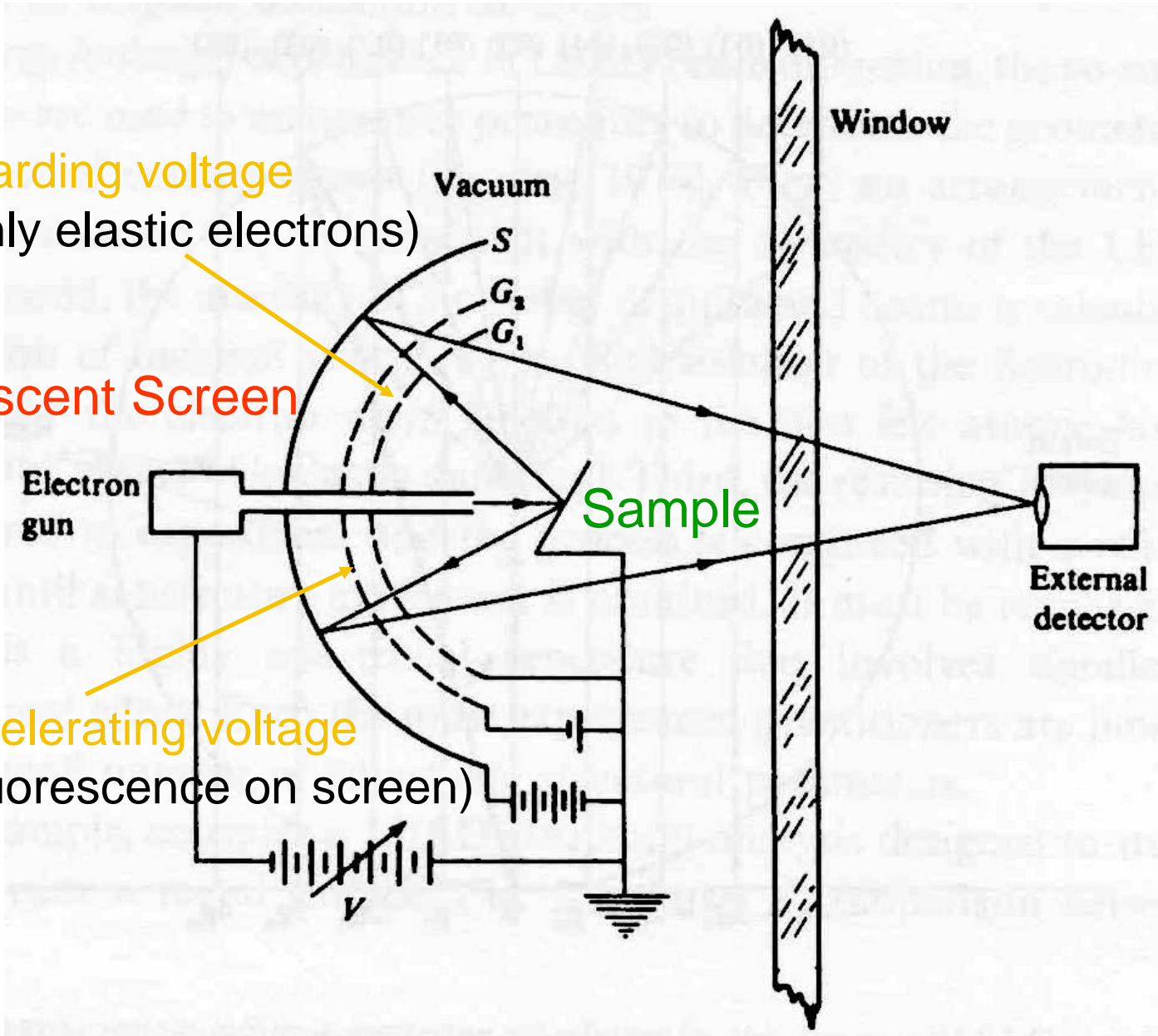
2012 prof. Otruba



Mřížky –

1. Přímá dráha elektronů
- 2, 3 Filtrace energií (záporný potenciál vůči vzorku)
- 4 Stínění pole kolektoru

Zdroj elektronů, držák vzorku, registrace – vše v UHV Detekce - W pokrytý Ni, 80% průchodnost



Grid 1: retarding voltage
(selects only elastic electrons)

Fluorescent Screen

Grid 2: accelerating voltage
(creates fluorescence on screen)

DIFRAKCE ELEKTRONŮ V PLYNECH

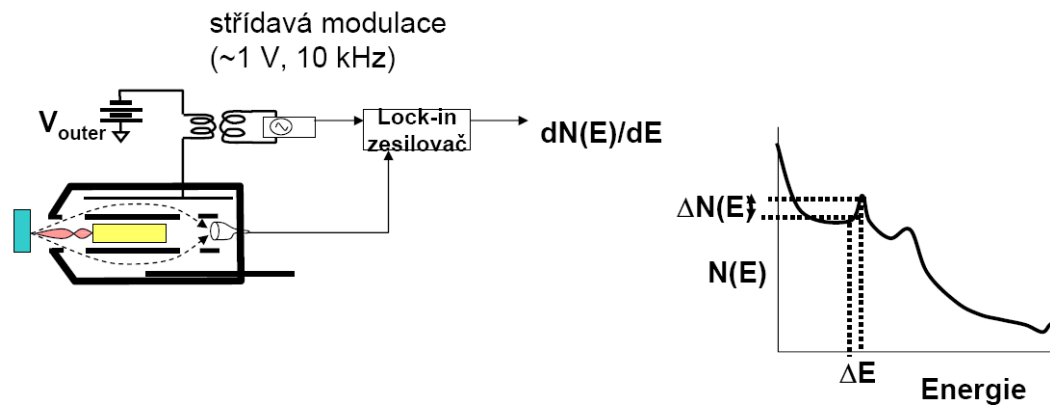
- ▶ Difrakce elektronů v plynech je vedle mikrovlnné a infračervené spektrometrie jednou z hlavních metod *určování molekulové geometrie*
- ▶ Elektrony jsou emitovány z elektronové trysky, po urychlení a zaostření dopadají kolmo na vzorek molekul zkoumaného plynu vyletujícího z plynové trysky
- ▶ Následně je elektronový svazek difraktován a registrován (na fotografické desce)
- ▶ Metoda umožňuje měřit délky chemických vazeb s přesností na několik desetin pm, úhly s přesností na 1 až 2 stupně, někdy i lepší

MĚŘENÍ

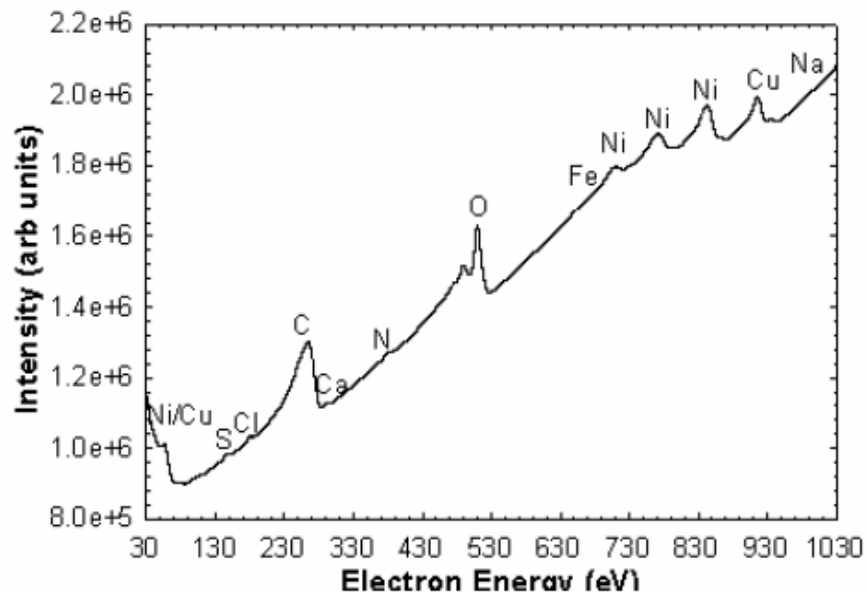
- Přímé spektrum – proud nebo počet pulsů za jednotku času
- Derivované spektrum – první derivace (někdy i druhá derivace) signálu, v případě analyzátoru s brzdícím polem získáme přímé spektrum



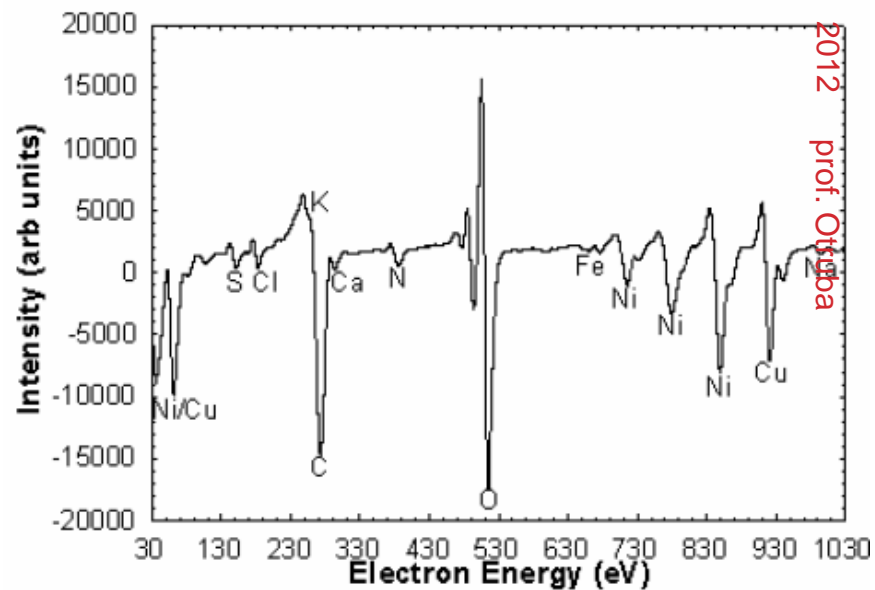
- Derivované spektrum – první derivace (někdy i druhá derivace) signálu, v případě analyzátoru s brzdícím polem získáme přímé spektrum



MĚŘENÍ



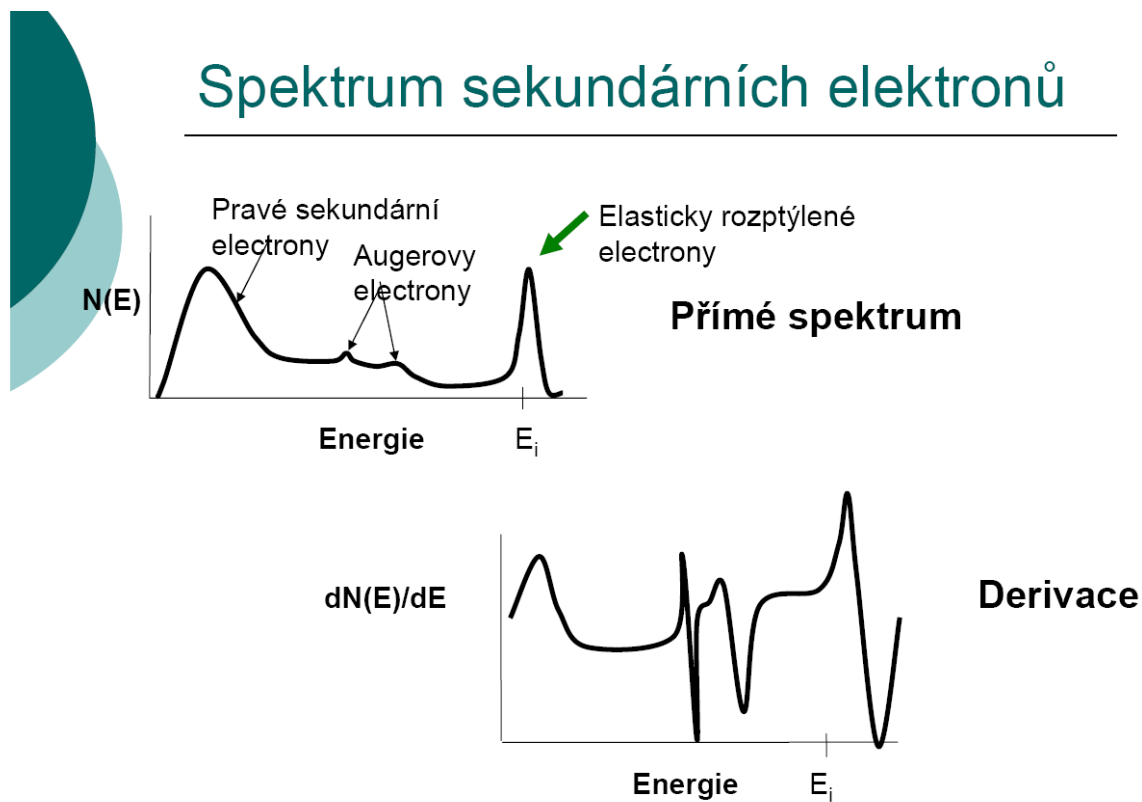
Přímé spektrum



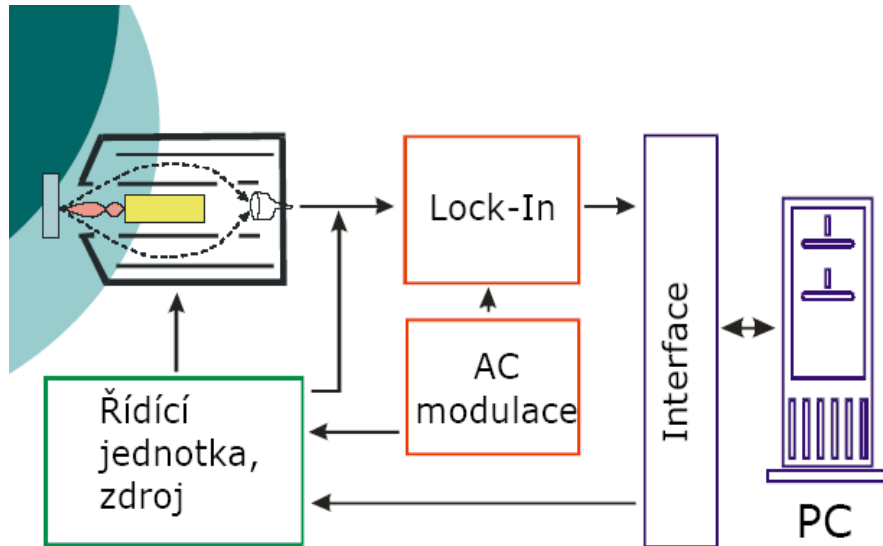
Derivované spektrum

2012 prof. Otava

SPEKTRUM SEKUNDÁRNÍCH ELEKTRONŮ



MĚŘENÍ



Detektor

- násobič
- kanálek (channeltron)
- pole kanálků
- kanálková destička (channelplate)

Elektronika analyzátoru

- potřebná řídicí a napájecí napětí
- komunikace s počítačem
- Snímání signálu z detektoru

PC a interface(převodníky, čítače, komunikační karty)

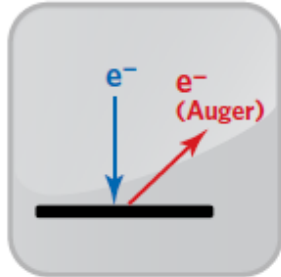
- komunikace s řídicí jednotkou analyzátoru
- generování řídicích příkazů nebo signálů
- akumulace dat, jejich záznam a zobrazení

ZPRACOVÁNÍ SPEKTER

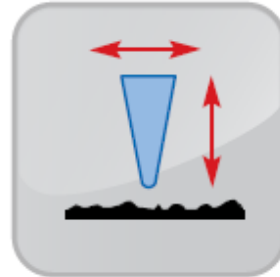
- Jednoúčelové programy pro snímání spekter – SPECTRA, SPEC SLAB, EIS
- Víceúčelové programy – tabulkové procesory – Excel, Origin, Igor, MatLab, IDL, Mathematica
- Jednoúčelové programy pro zpracování spekter – CasaXPS, XPSpeak, FITT

THE MATERIALS CHARACTERIZATION 1

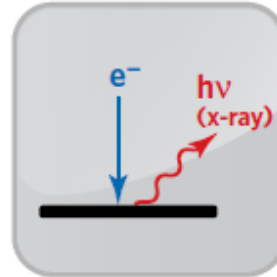
Auger



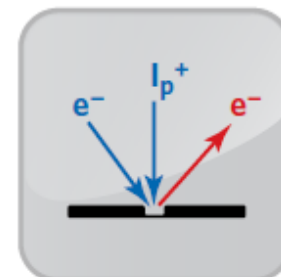
AFM



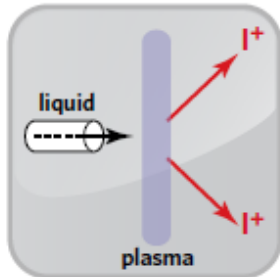
EDS



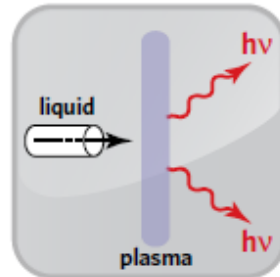
FIB



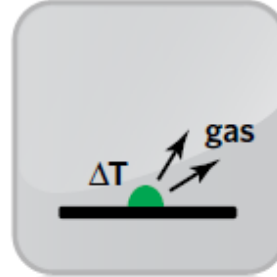
ICP-MS



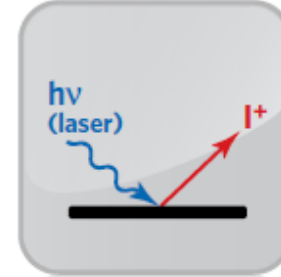
ICP-OES



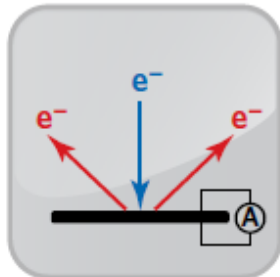
IGA



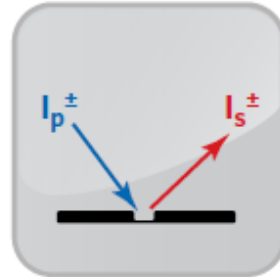
LA-ICPMS



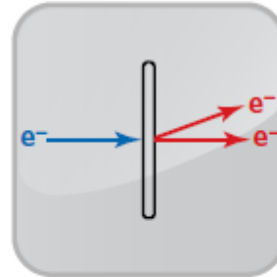
SEM, EBSD, EBIC



SIMS



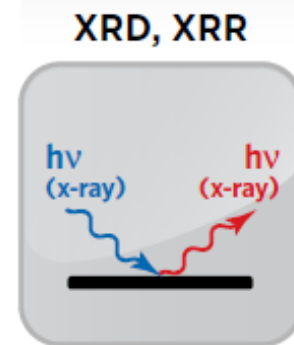
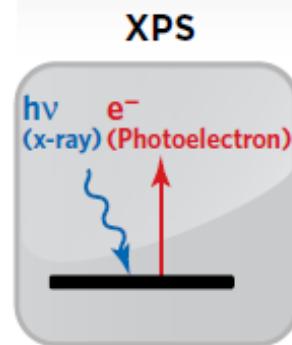
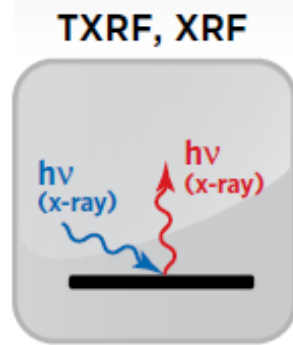
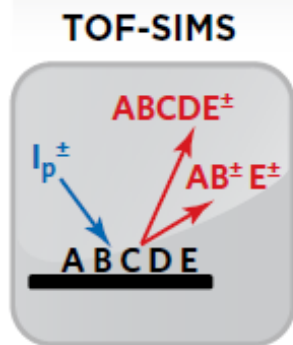
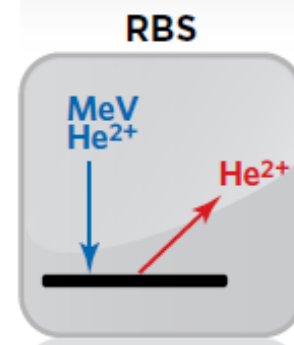
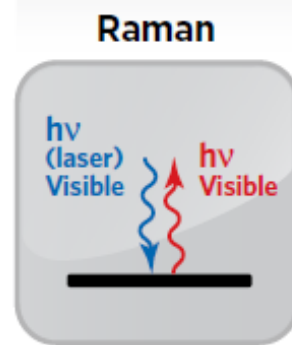
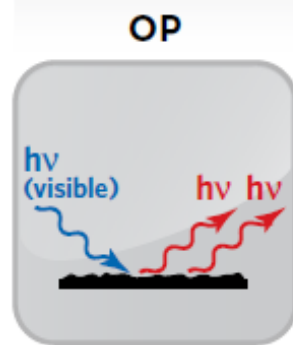
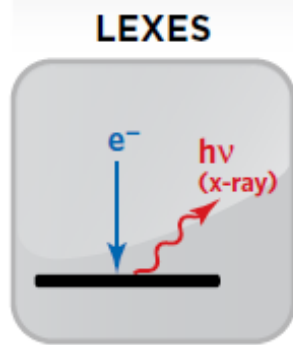
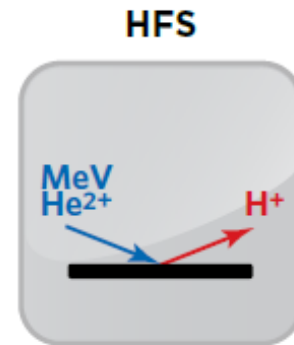
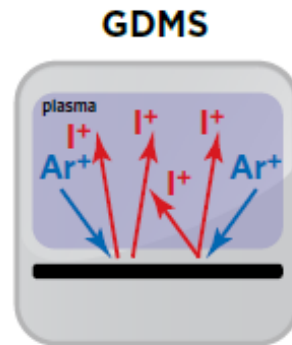
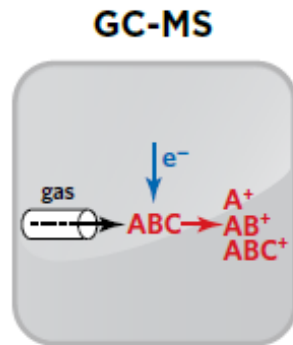
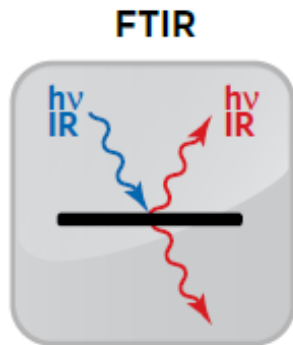
TEM



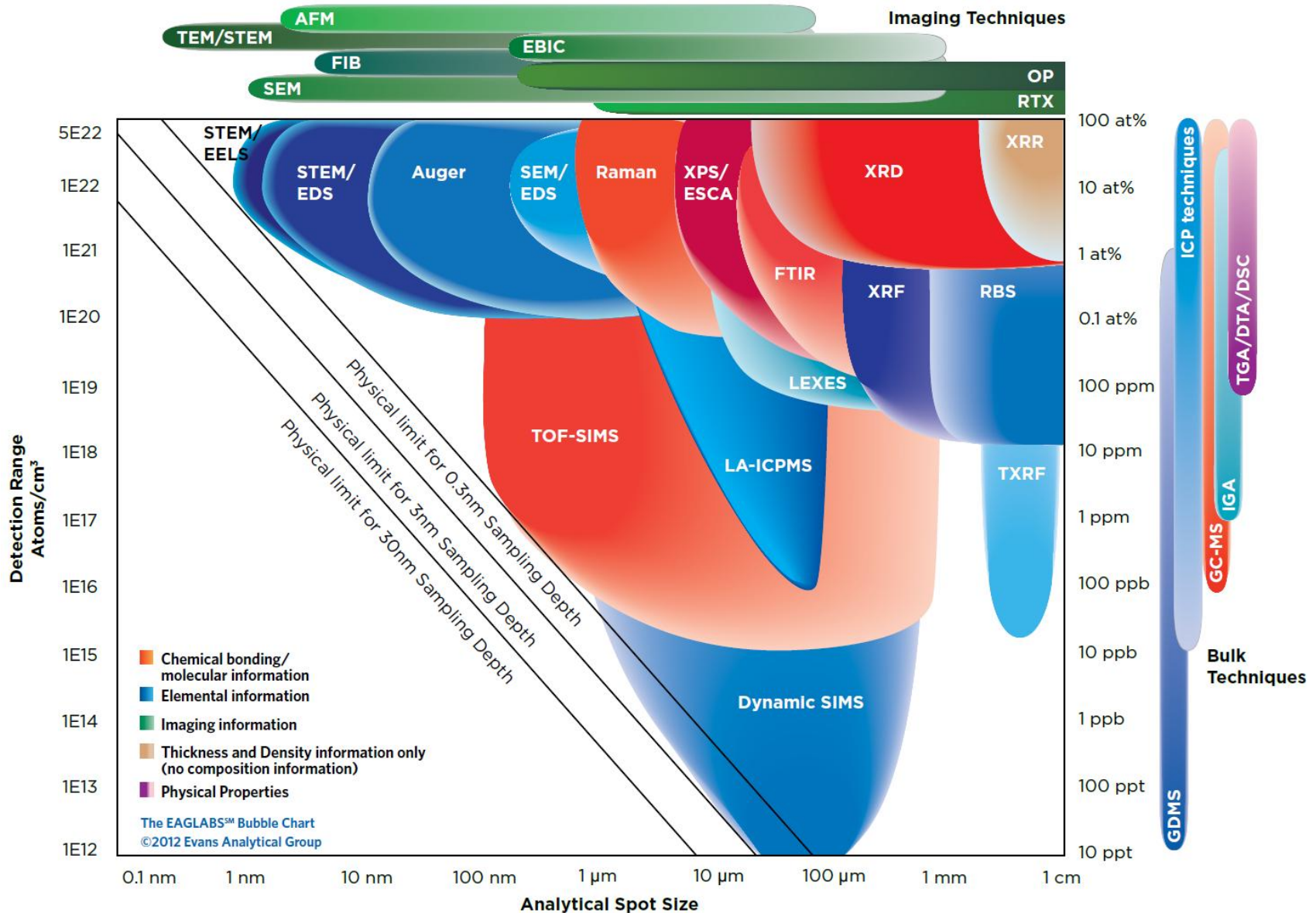
TGA, DTA, DSC



THE MATERIALS CHARACTERIZATION 2

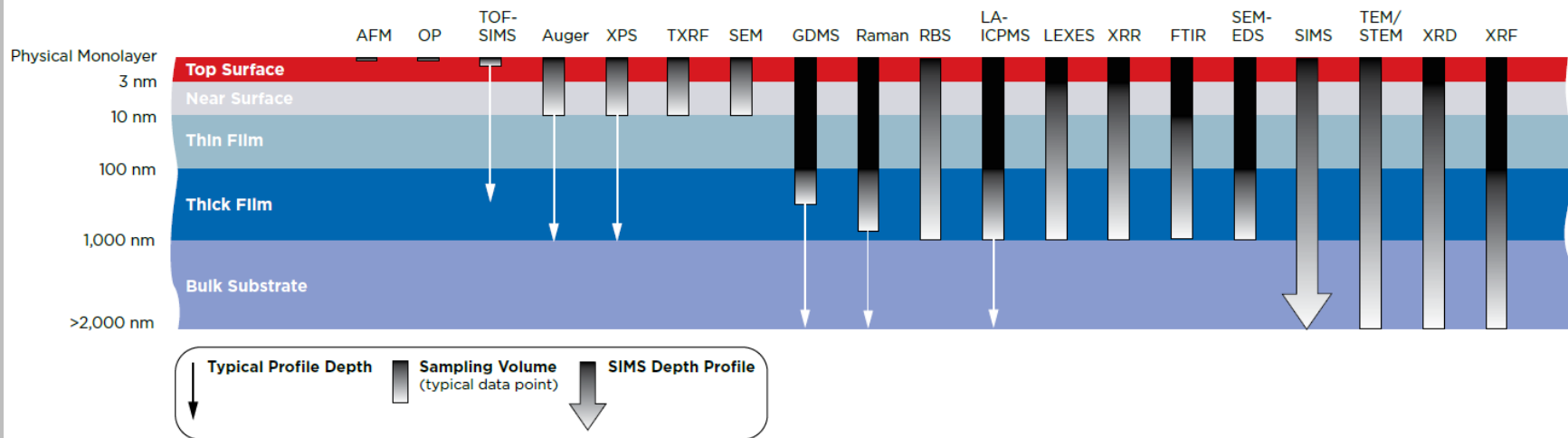


ANALYTICAL RESOLUTION VERSUS DETECTION



TYPICAL ANALYSIS DEPTHS FOR TECHNIQUES

2012 prof. Otruba



PŘEHLED ANALYTICKÝCH METOD 1

Analytical Technique	Typical Applications	Signal Detected	Elements Detected	Organic Information	Detection Limits	Depth Resolution	Imaging/ Mapping	Lateral Resolution (Probe Size)
AFM/SPM	Surface imaging with near atomic resolution	Atomic scale roughness	-	-	-	0.01 nm	Yes	1.5 - 5 nm
FE Auger	Elemental surface analysis, microanalysis, micro-area depth profiling	Auger electrons from near-surface atoms	Li - U	-	0.1 - 1 at%	2 - 6 nm	Yes	<15 nm
FIB	Cross sections - especially Cu, resist, defects Thin sections for STEM/TEM	Secondary and backscattered electrons Secondary ions	B - U (EDS mode)	-	0.1 - 1 at%		Yes	>3 nm with SEM > 7 nm with FIB
FTIR	Identification of polymers, plastics, contaminants, organic films, fibers, and liquids	Infrared absorption	Molecular chemical identification	Molecular groups	0.1 - 100 ppm	-	No	15 microns
GC/MS GCMS	Identification and quantification of trace organic compounds	Molecular/characteristic fragment ions	Molecular ions	-	400 ng (full scan) 10 ng (out gassing)	-	-	-
HFS	Hydrogen in thin films (Quantitative)	Forward scattered hydrogen atoms	H, D	-	0.01 at%	50 nm	No	2 mm x 10 mm
Raman	Identification of organics and inorganics	Raman scattering	Molecular chemical identification	Molecular groups -	as low as 0.1 wt%	Confocal mode 1-2 μ m	Yes	1 μ m
RBS	Quantitative thin film composition and thickness	Backscattered He atoms	Li - U	-	~5 at% (Z<20) ~0.1 at% (20<Z<70) ~0.005 at% (Z>70)	2 - 20 nm	Yes	2 mm

PŘEHLED ANALYTICKÝCH METOD 2

Analytical Technique	Typical Applications	Signal Detected	Elements Detected	Organic Information	Detection Limits	Depth Resolution	Imaging/ Mapping	Lateral Resolution (Probe Size)
AFM/SPM	Surface imaging with near atomic resolution	Atomic scale roughness	-	-	-	0.01 nm	Yes	1.5 - 5 nm
FE Auger	Elemental surface analysis, microanalysis, micro-area depth profiling	Auger electrons from near-surface atoms	Li - U	-	0.1 - 1 at%	2 - 6 nm	Yes	<15 nm
FIB	Cross sections - especially Cu, resist, defects Thin sections for STEM/TEM	Secondary and backscattered electrons Secondary ions	B - U (EDS mode)	-	0.1 - 1 at%		Yes	>3 nm with SEM > 7 nm with FIB
FTIR	Identification of polymers, plastics, contaminants, organic films, fibers, and liquids	Infrared absorption	Molecular chemical identification	Molecular groups	0.1 - 100 ppm	-	No	15 microns
GC/MS GCMS	Identification and quantification of trace organic compounds	Molecular/characteristic fragment ions	Molecular ions	-	400 ng (full scan) 10 ng (out gassing)	-	-	-
HFS	Hydrogen in thin films (Quantitative)	Forward scattered hydrogen atoms	H, D	-	0.01 at%	50 nm	No	2 mm x 10 mm
Raman	Identification of organics and inorganics	Raman scattering	Molecular chemical identification	Molecular groups -	as low as 0.1 wt%	Confocal mode 1-2 μ m	Yes	1 μ m
RBS	Quantitative thin film composition and thickness	Backscattered He atoms	Li - U	-	~5 at% (Z<20) ~0.1 at% (20<Z<70) ~0.005 at% (Z>70)	2 - 20 nm	Yes	2 mm