



# **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



**EXPERIMENTÁLNÍ  
USPOŘÁDÁNÍ A  
INSTRUMENTACE**

# VZORKY PRO ES

- Plynné
  - 0,001 Pa
  - Paprsky plynu
  - Supersonická expanze
- Tuhé
  - Tablety
  - Práškové (zalisování v In folii)
  - Iontové odprašování ( $\text{Ar}^+$ ,  $\text{He}^+$ ) – čištění povrchu
    - $\text{Ar}^+$   $E_{\text{kin}} = 10^4$  eV,  $I = 10^{-6}$  A/mm<sup>2</sup>; 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
  - $\text{Ar}^+$ ,  $\text{He}^+$ ,  $\text{O}_2^+$ ,  $I=10^{-6}\text{A}$ ,  $E_0=10-10^4$  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  $\Delta E_{\text{FWHM}} < 0,1\text{eV}$

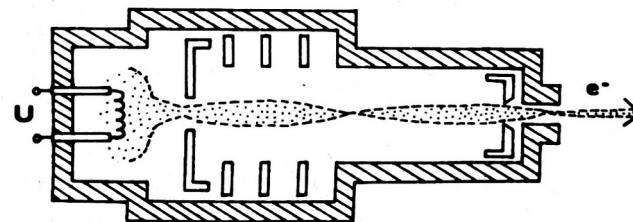
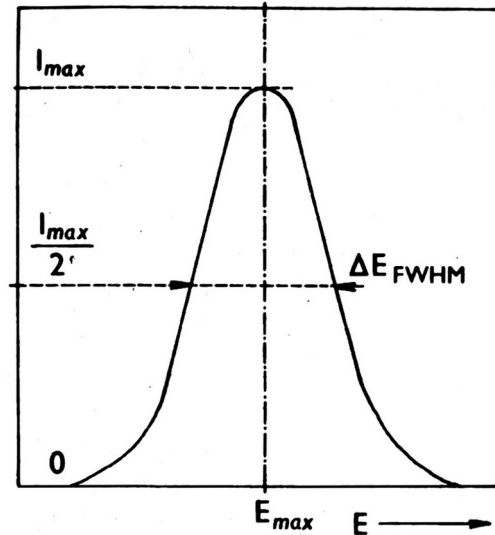
# TERMOEMISNÍ ZDROJ

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

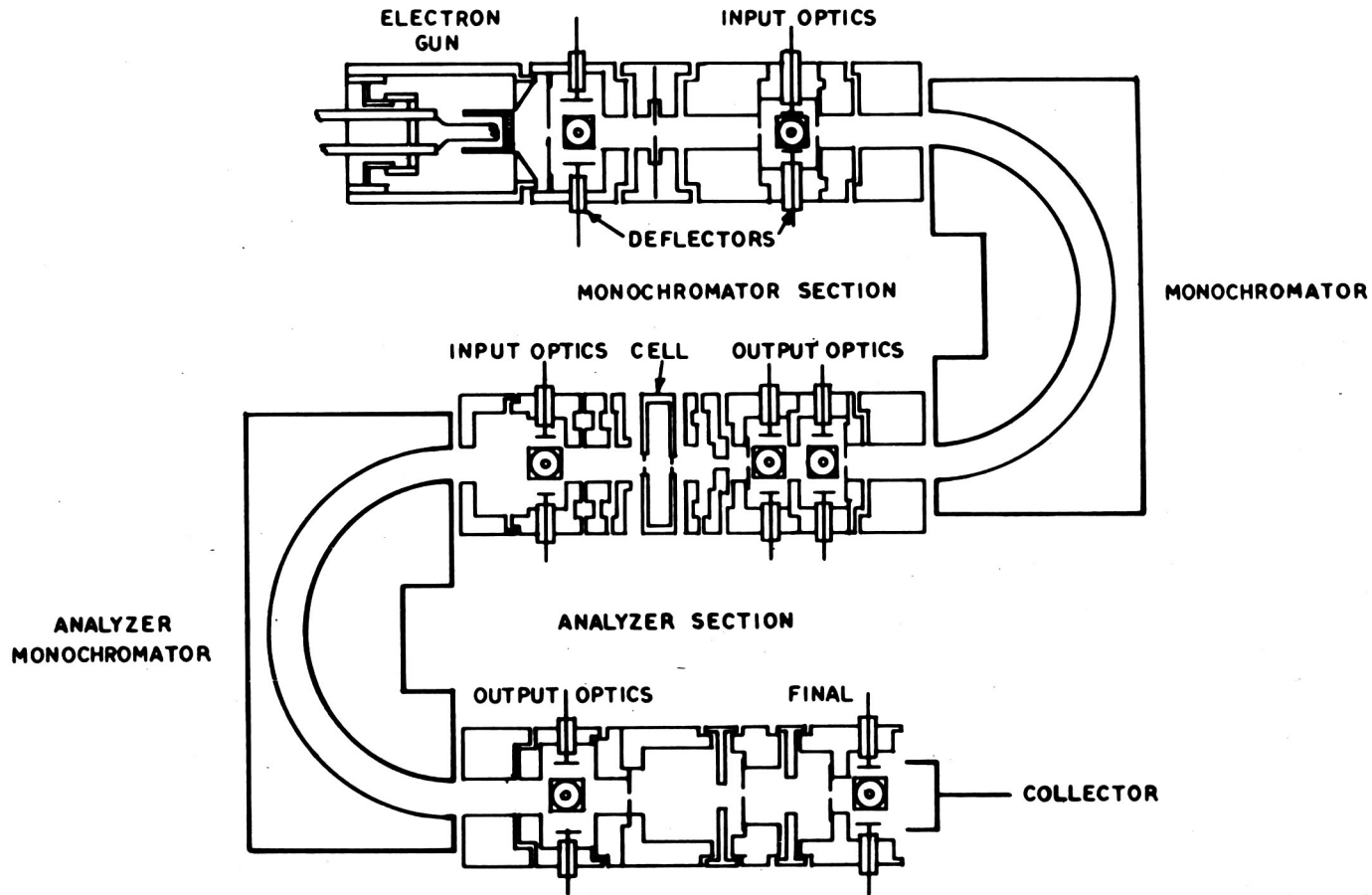
kde  $\Phi_t$  je termoemisní výstupní práce materiálu katody a  $A$  je konstanta závislá na materiálu katody.

- Termoelektrony mají statistické rozdělení energie, popsané pomocí spektrální šířky  $\Delta E_{FWHM}$ . 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  $n=0,71 \cdot p \cdot N_{av} \cdot t(\pi \cdot R \cdot T \cdot M)^{-1/2}$
    - 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.

# 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

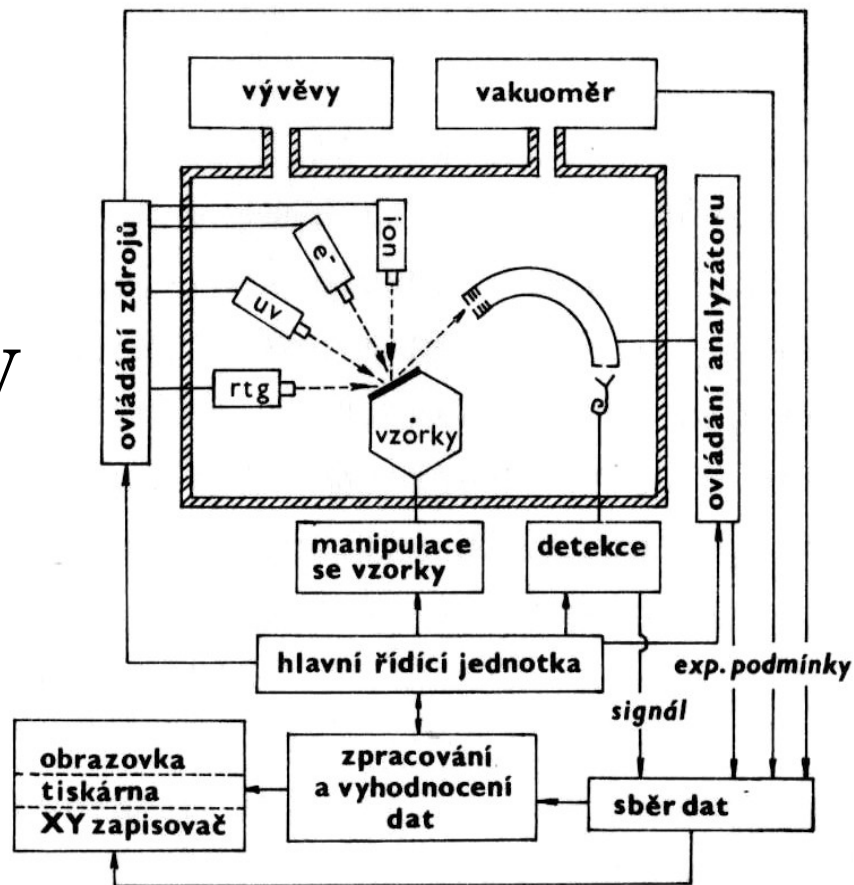
# MĚŘENÍ TLAKU PLYNU PŘI ULTRAVYSOKÉM VAKUU

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

# INSTRUMENTÁLNÍ VYBAVENÍ

Primární zdroj:

- RTG záření Al, Mg  $K\alpha$
- Elektrony 50 – 5000 eV
- UV záření He výboj
- Synchronové záření  
40 – 1000 eV



# ANALYZÁTORY ELEKTRONŮ

- ▶ Analyzátory slouží k rozkladu (disperzi) proudu elektronů podle hodnot jejich *kinetické energie* (nejčastěji se používají elektrostatické analyzátory). 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:
- ▶ 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  $\Omega$ . 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  $\Delta E_{\text{FWHM}}/E_t$ , kde  $E_t$  je tzv. transmisní energie, což je maximum energetického profilu elektronového paprsku.

# ELEKTROSTATICKÉ ANALYZÁTORY

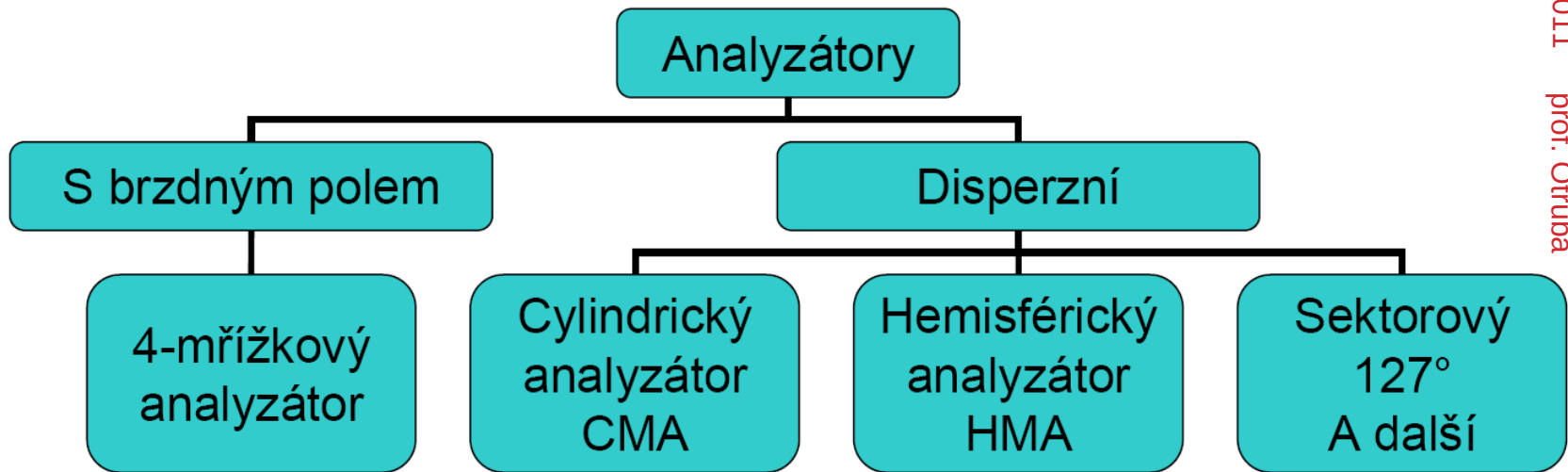
- Paprsek je rovnoběžný s  $\mathbf{E}$ : je ovlivňována pouze rychlost elektronů (*analyzátory s brzdícím polem*)
- Paprsek je kolmý k  $\mathbf{E}$ : je ovlivňován pouze směrově, nikoliv rychlostně (*ohybové analyzátory*)
- Paprsek svírá s  $\mathbf{E}$  obecný úhel: je ovlivňován rychlostně i směrově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

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

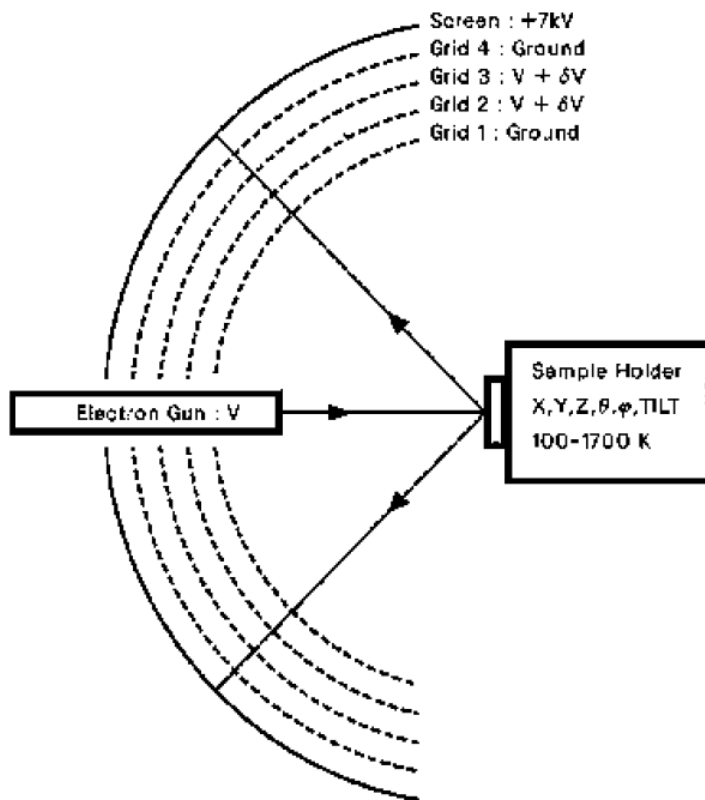
# MÉNĚ ROZŠÍŘENÉ ANALYZÁTORY

- Time of flight (TOF)
  - Analýza pulzních svazků (velmi malá rychlost elektronů)
- Magnetické analyzátory ()
  - Vysoké rozlišení, drahé
- Wienův filtr  
( )
  - $\Delta E$  až 0,001 eV
  - Analýza rychlých elektronů

# ANALYZÁTORY



# ČTYŘMŘÍŽKOVÝ ANALYZÁTOR



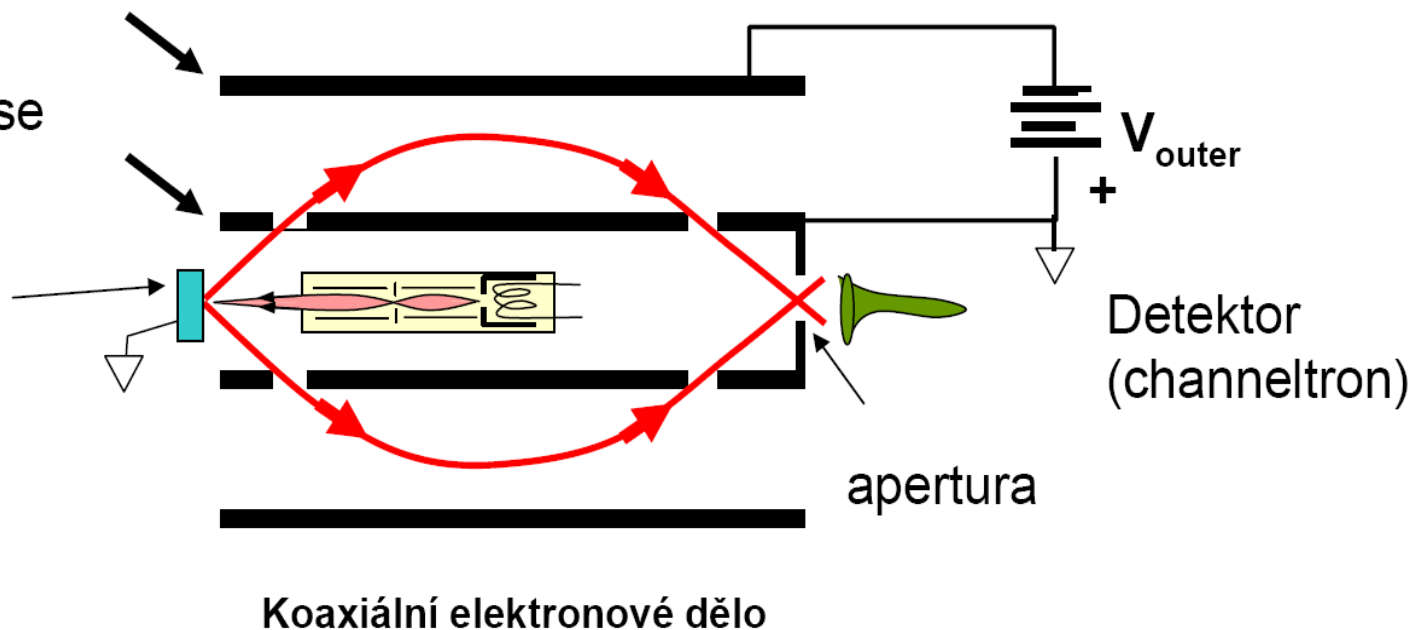
LEED – difrakce  
nízkoenergetických  
elektronů  
AES – Augerova  
spektroskopie

# CYLINDRICKÝ ANALYZÁTOR (CMA)

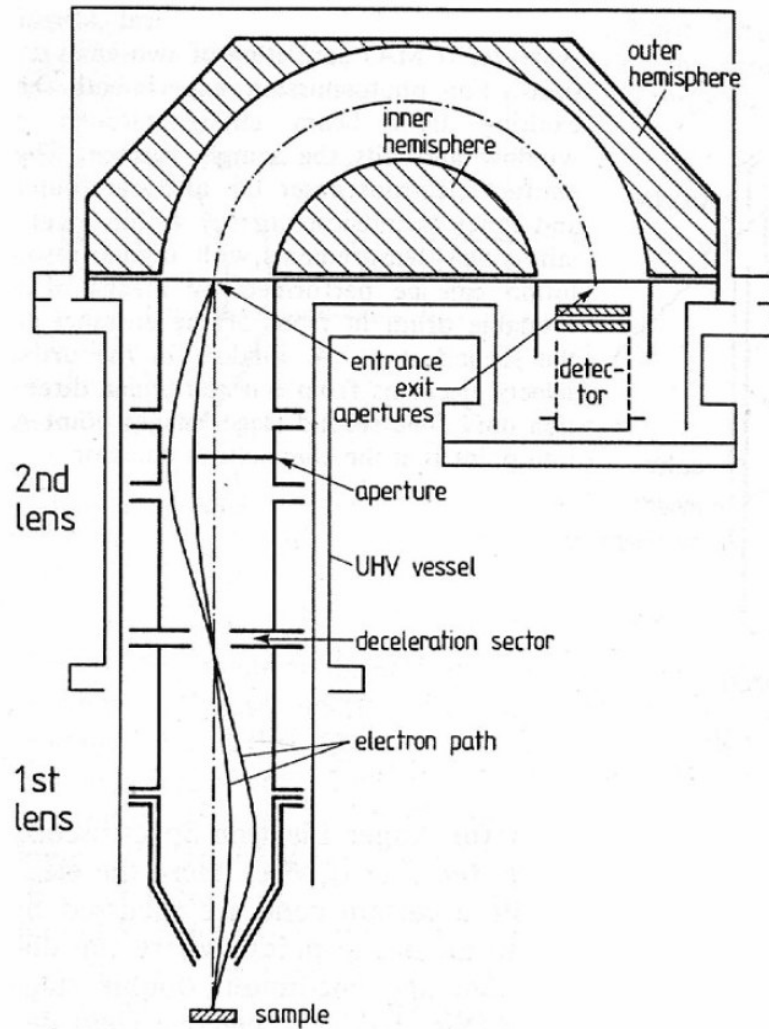
Vnější válec

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).





**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 ( $\gamma$ -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:

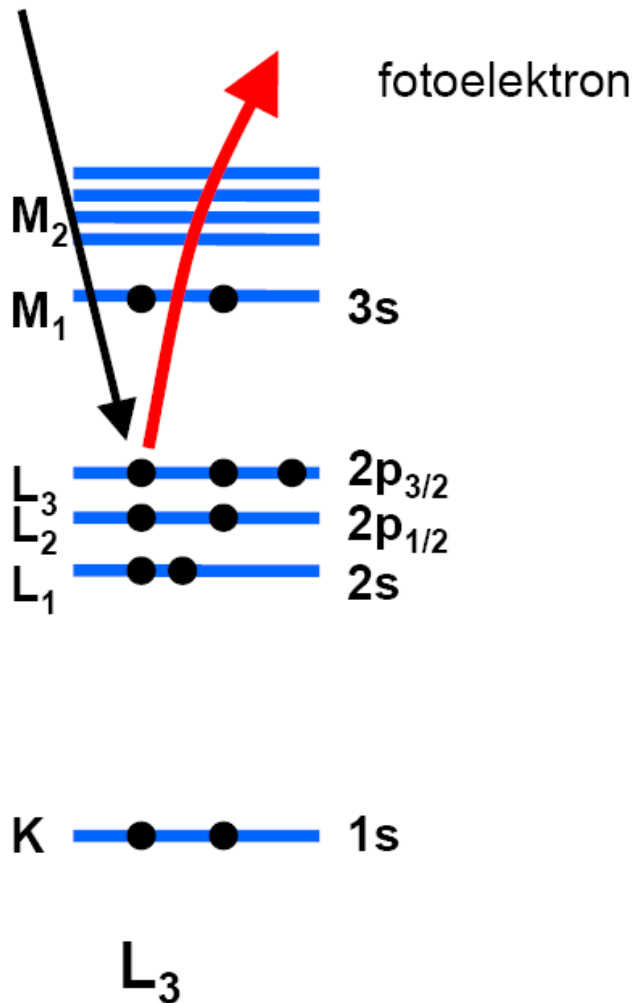
$$h \cdot \nu = E_b + E_{kin} + C$$

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

Foton



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

BE vazebná energie

$h\nu$  energie fotonu

KE kinetická energie

$E_f$  energie konečného stavu

$E_i$  energie počátečního stavu

# RENTGENOVÁ FOTOELEKTRONOVÁ SPEKTROSKOPIE (XPS)

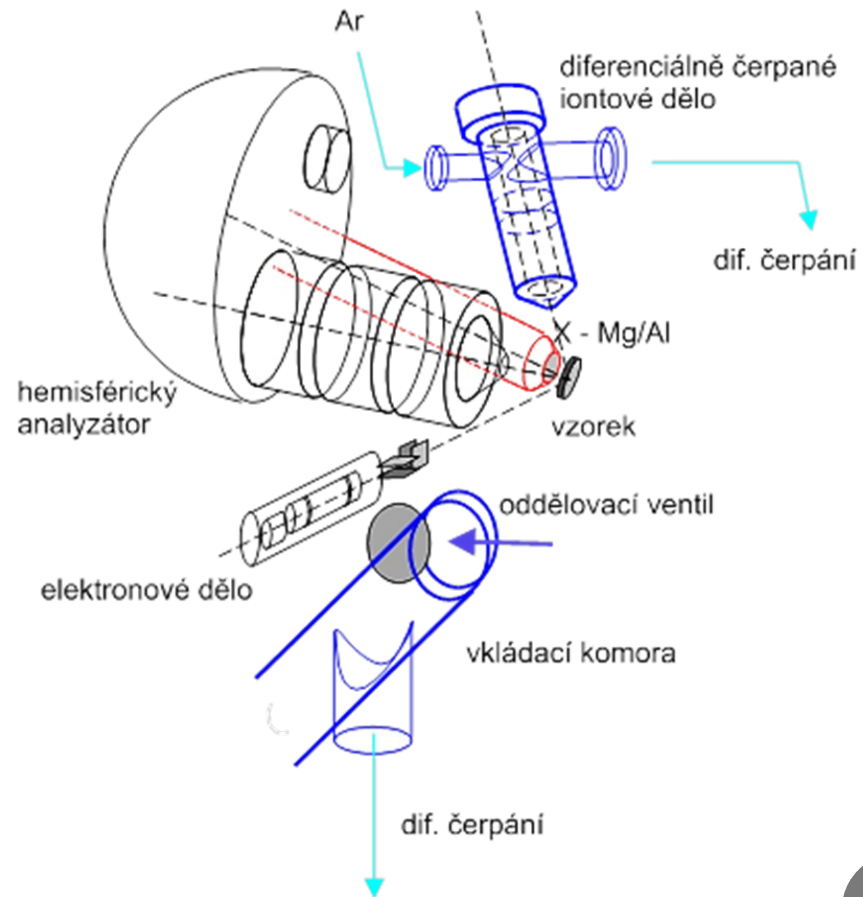
- ▶ Metoda XPS může být využita pro *kvalitativní, kvantitativní i strukturní analýzu*
- ▶ Rentgenové záření má vysokou energii, vede tudíž k *emisi vnitřních elektronů* atomů
- ▶ Excitovány jsou zde elektrony s vazebnými energiemi 0 až 1500 eV. Vazebné energie vnitřních elektronů jsou charakteristické 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 polaritavy 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 analyzátory 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



# 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

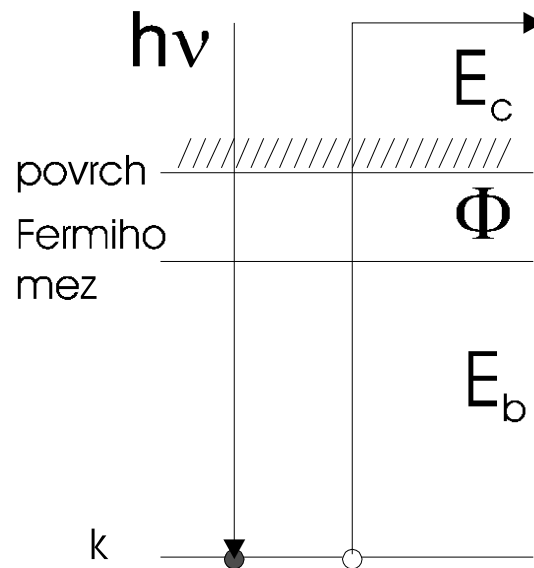
$$h\nu = E_b(k) + \Phi + E_c \quad (1)$$

kde  $E_b(k)$  představuje vazebnou energii hladiny  $k$  vztaženou k Fermiho mezi vzorku,  $\Phi$  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

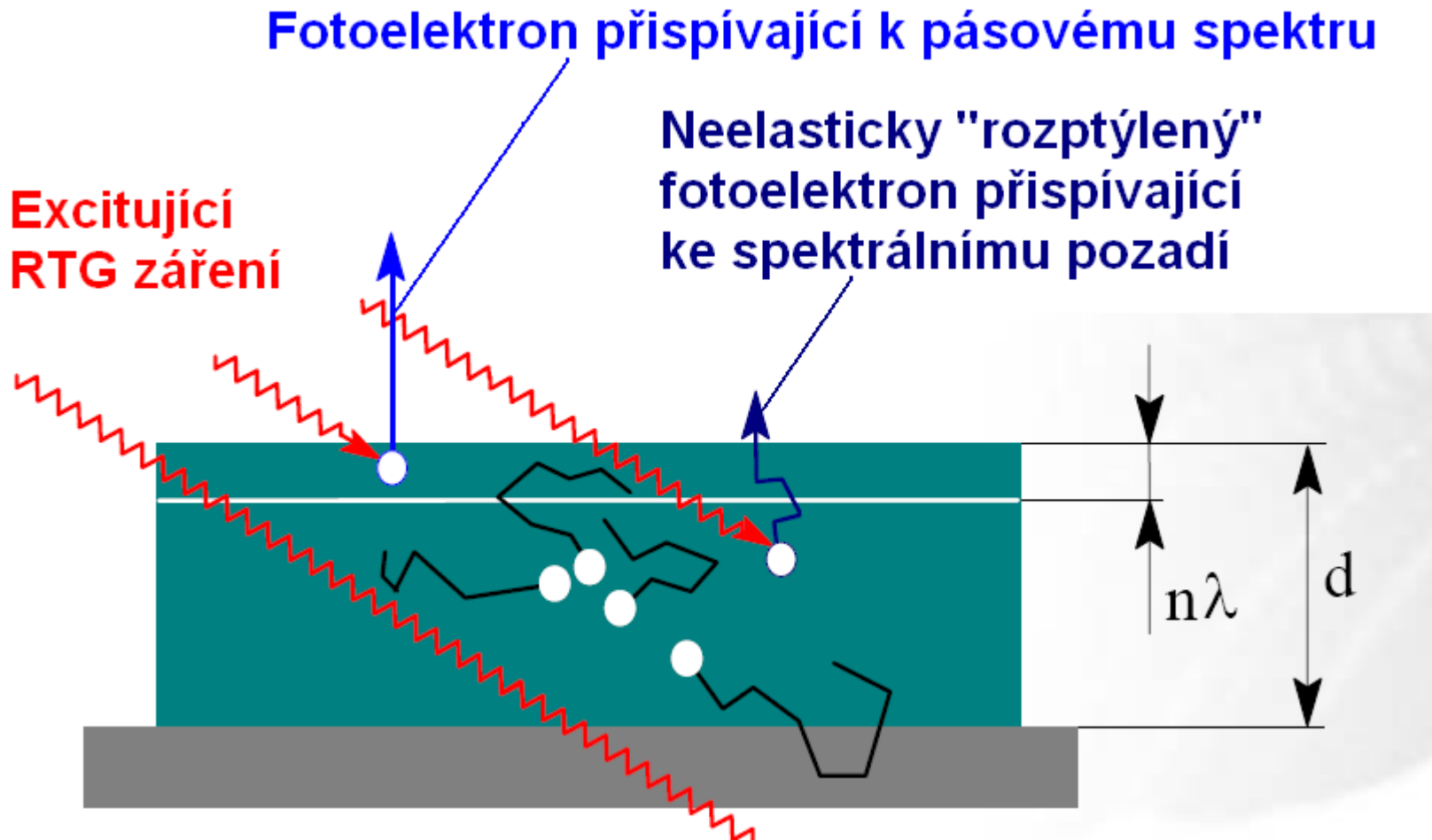
$$E = h\nu - E_b(k) - \Phi_s. \quad (2)$$

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.





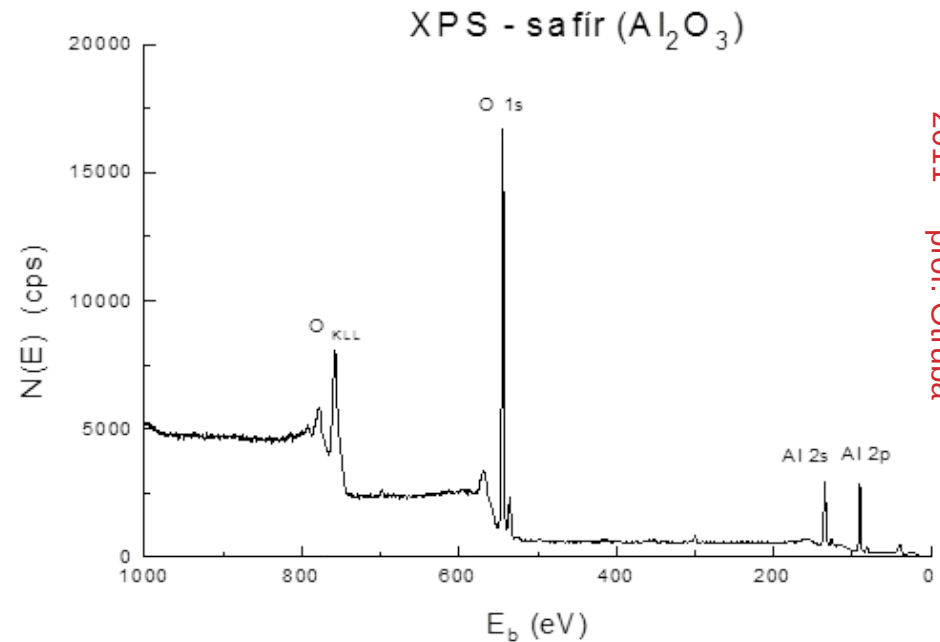
# OTÁZKA HLOUBKY ANALYZOVANÉ VRSTVY



Signál s hloubkou materiálu exponenciálně klesá  
Cca 95 % informací z hloubky cca  $3\lambda$

# 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

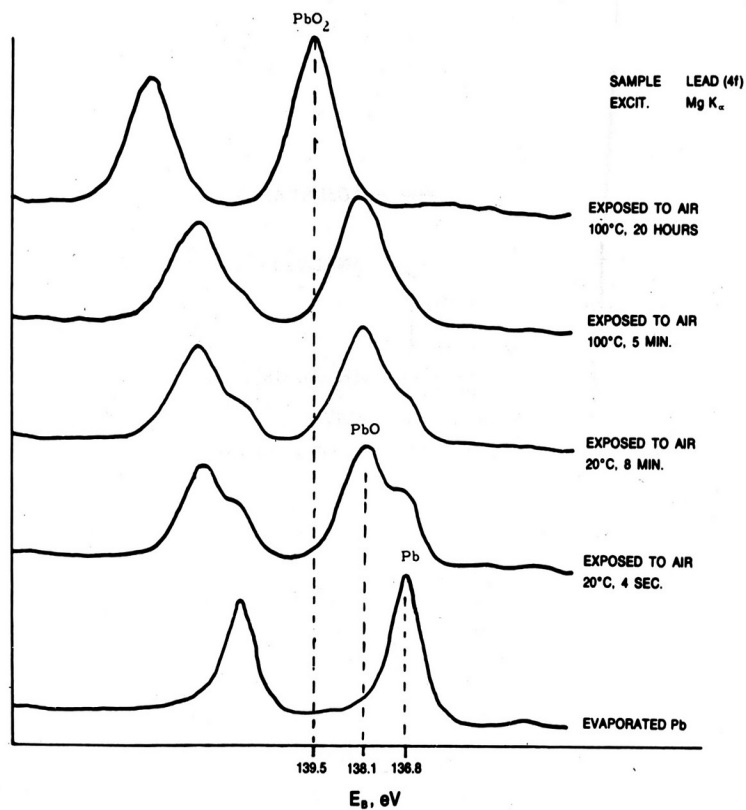
Posuvy  $E_b$  N1s ( $E_b = 398 - 408$  eV)

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

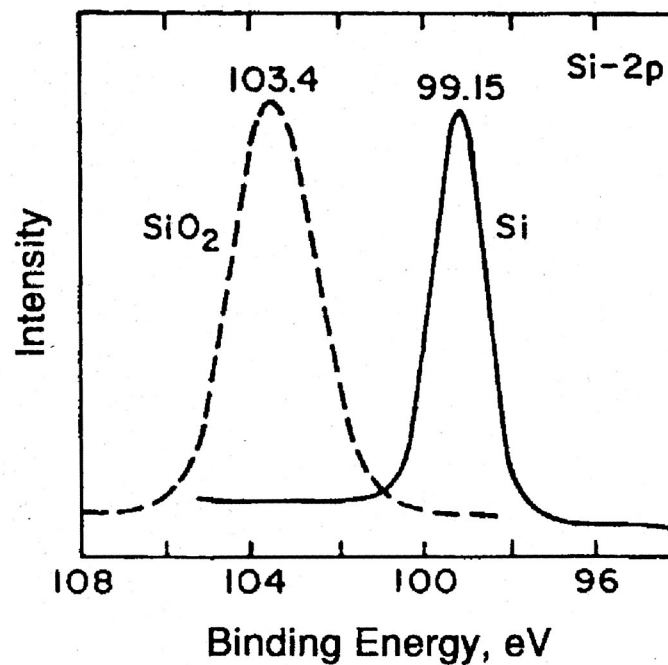
Aplikace: stanovení oxidačního čísla, polaritv vazeb (obdoba NMR, NQR, Mössbauer), spinové stavy komplexů přechodových kovů pro Li až Np (rozdíl od NMR)

# XPS POVRCHŮ

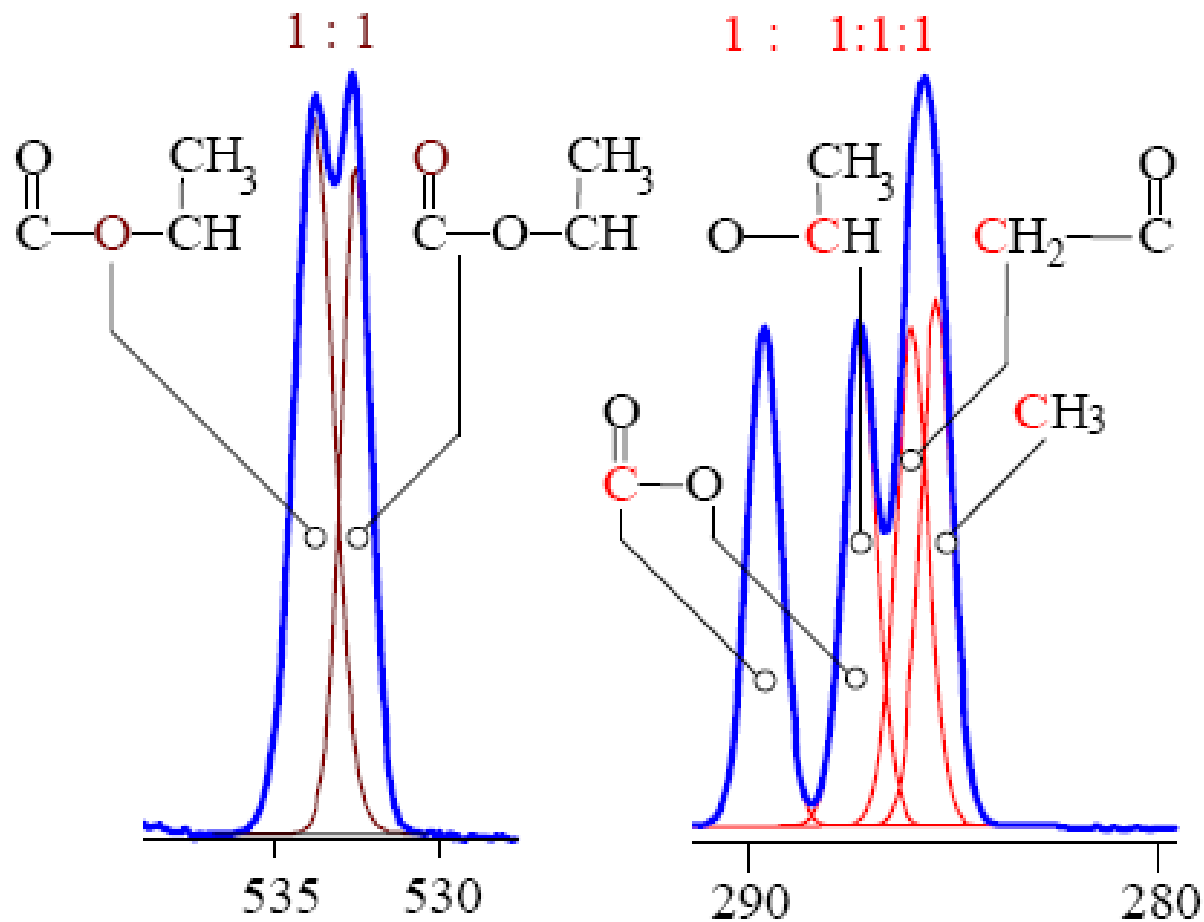
## Pb 4f Průběh oxidace



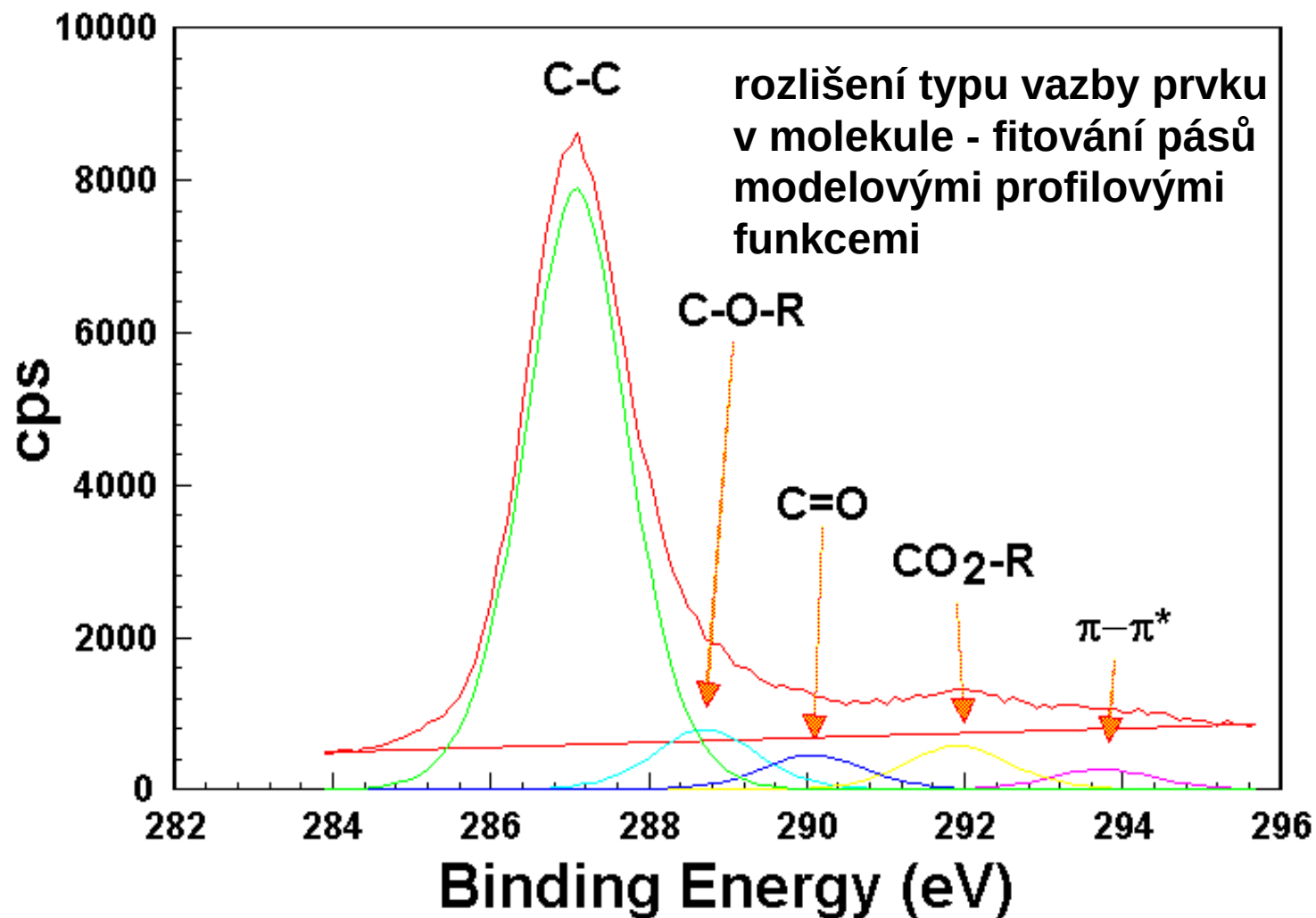
## Si 2p chemický posuv Si-SiO<sub>2</sub>



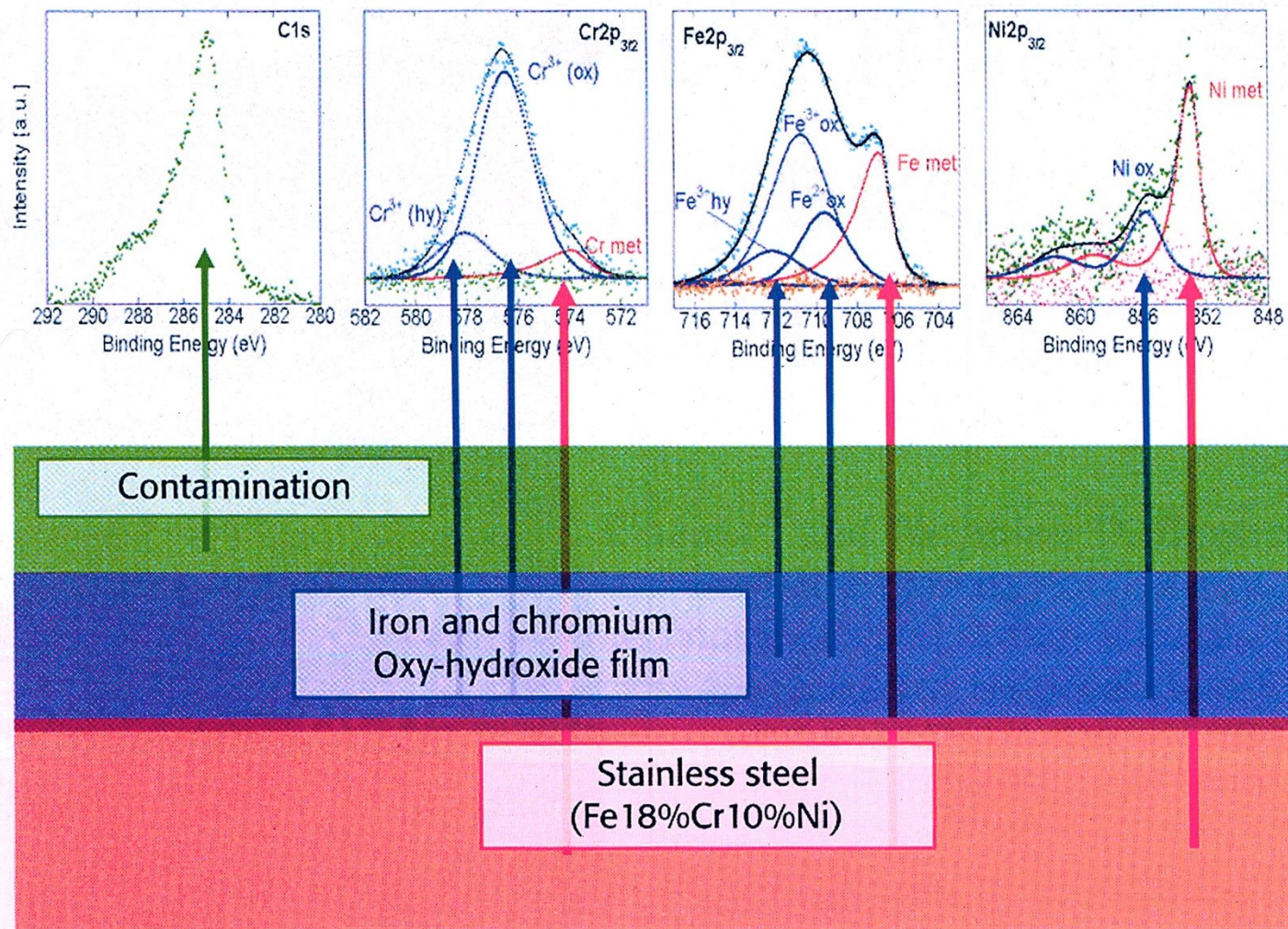
# XPS ROZLIŠENÍ VAZEBNÉHO STAVU



# SPEKTRA – DATABÁZE DAT –NAPŘ. NIST – PRO VYBRANÉ LÁTKY

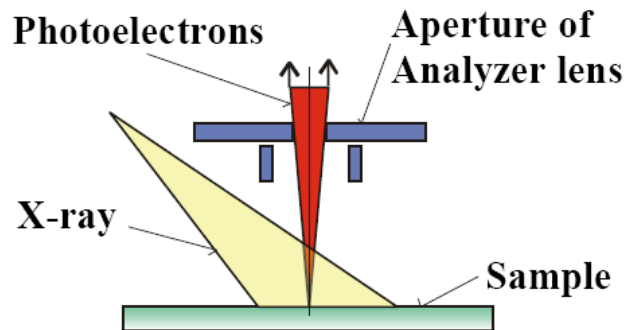


# ANALÝZA TŘÍVRSTVÉHO POVRCHU



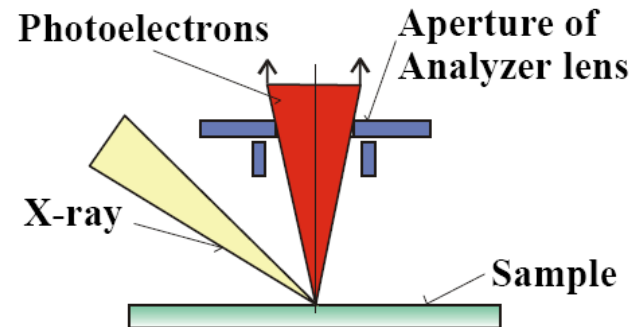


# SMALL AREA ANALYSIS AND XPS IMAGING



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

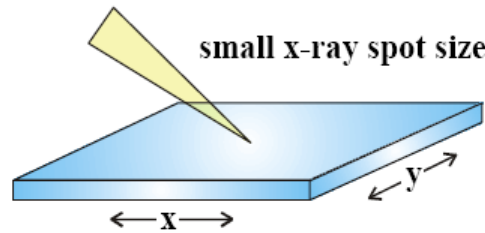


Image:  $x, y$  position versus photoelectron intensity

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

## (2) Use of scanning plates

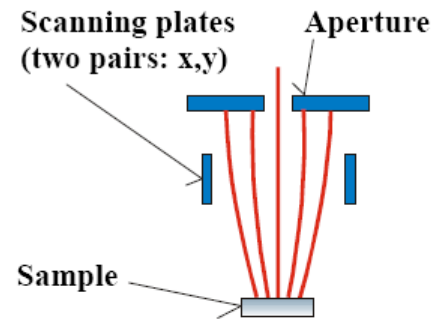
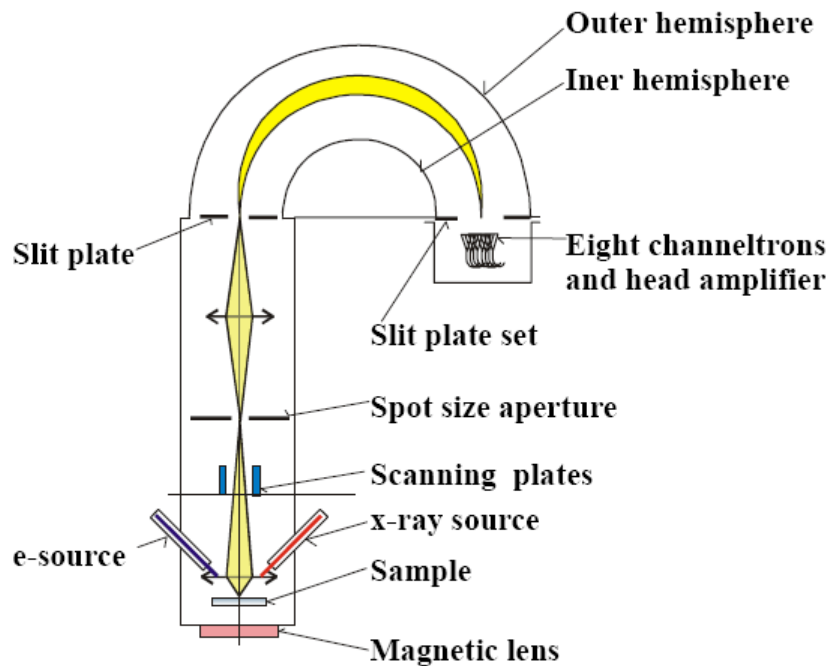
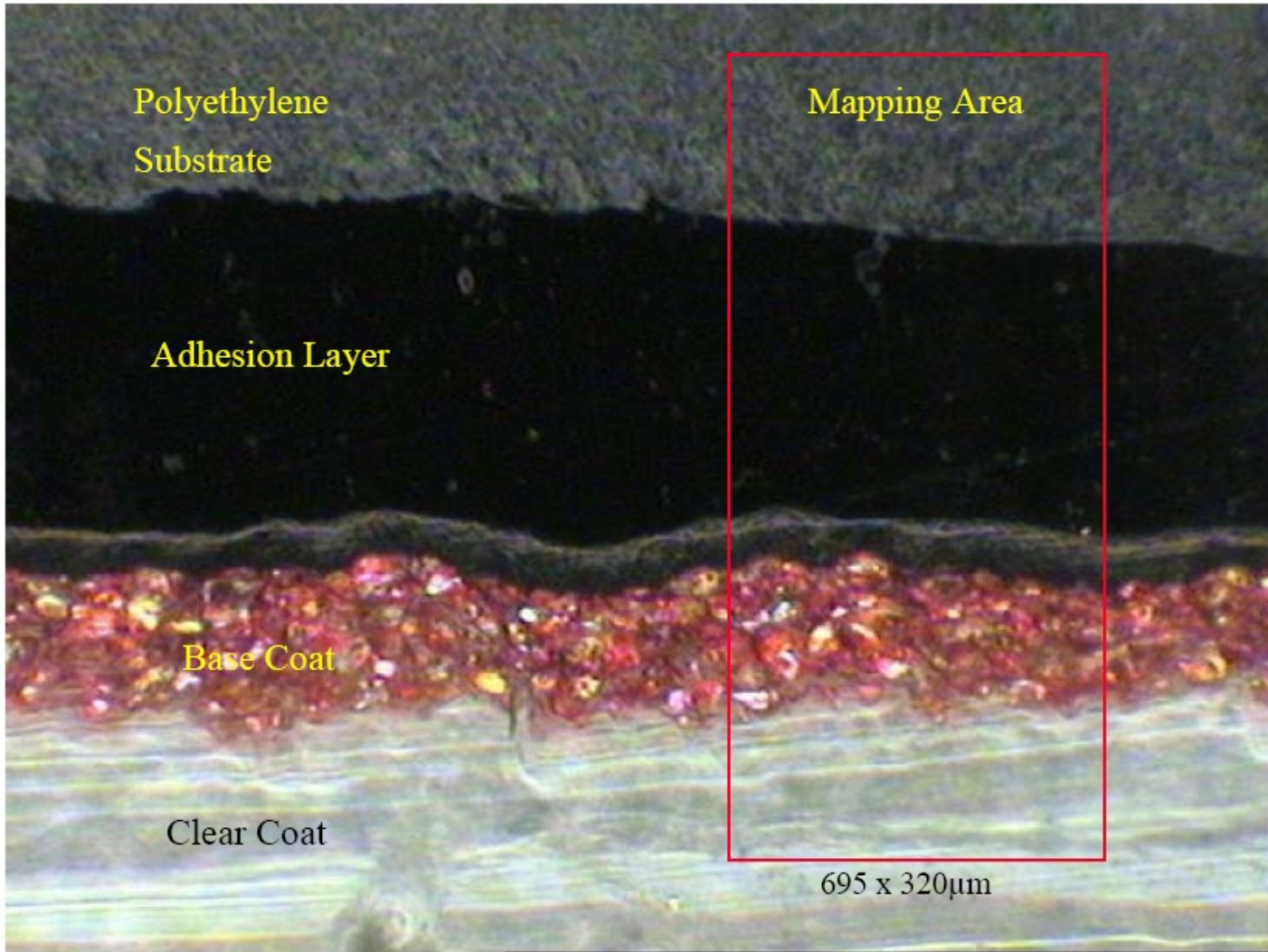


Image: Voltages  $V_x$  &  $V_y$  scanned:  
Photointensity collected from different points in time sequence

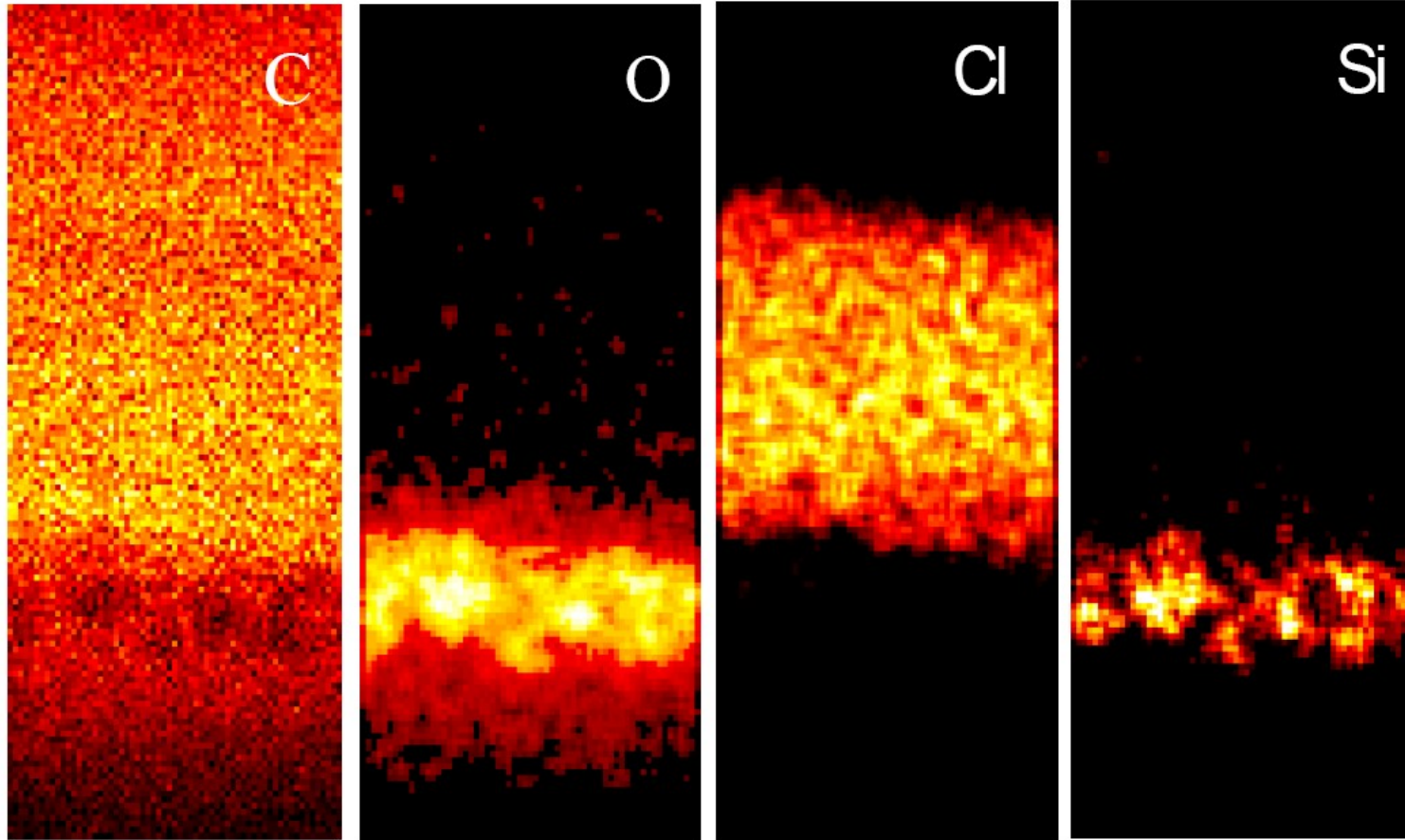
Resolution:  $\sim 10\mu\text{m}$

# XPS STUDY OF PAINT

SPS photograph of paint cross section

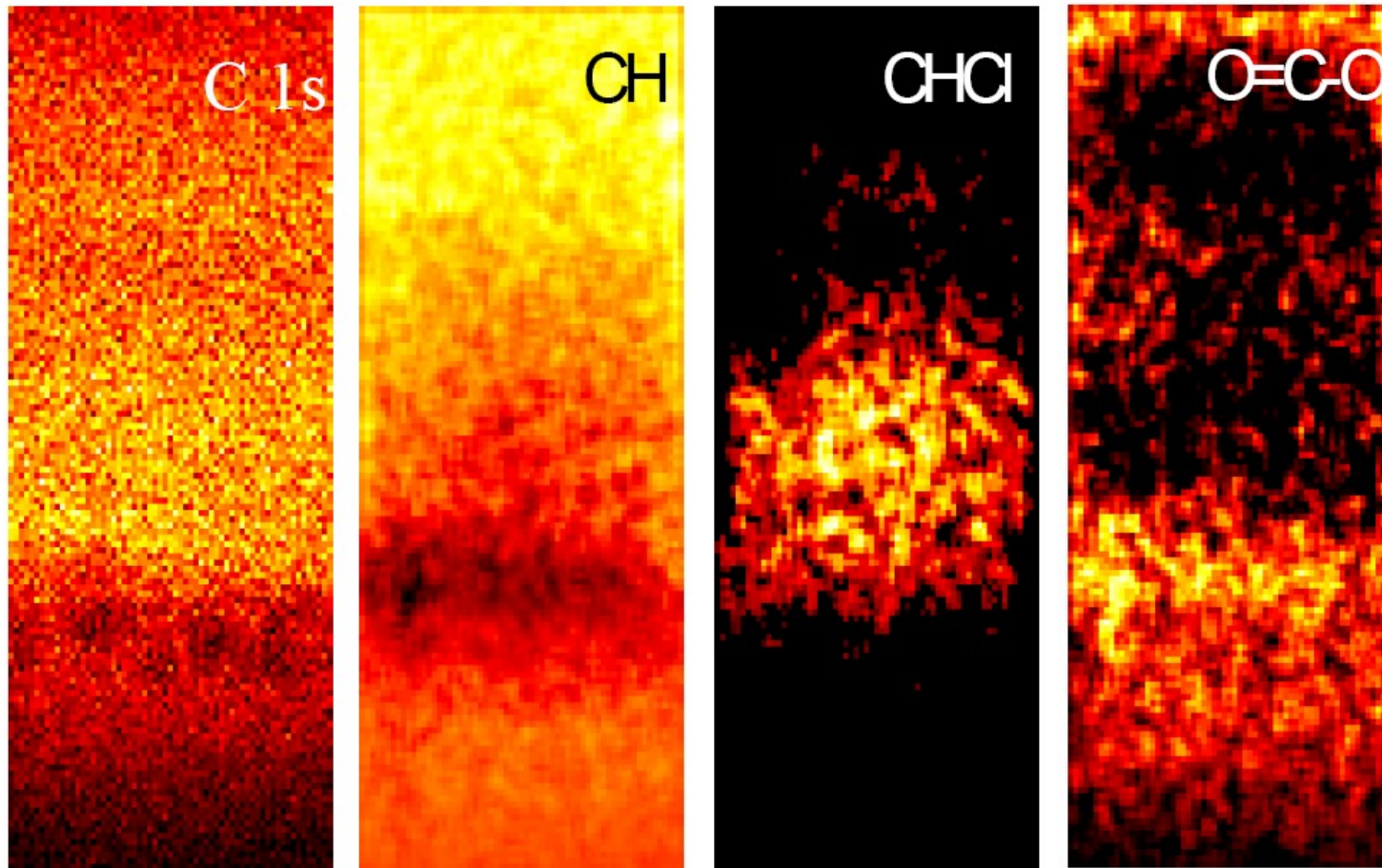


# ELEMENTAL ESCA MAPS USING C 1S, O 1S, CL 2P AND SI 2P SIGNALS



695x320  $\mu\text{m}$

# C 1S CHEMICAL STATE MAPS



695x320  $\mu\text{m}$

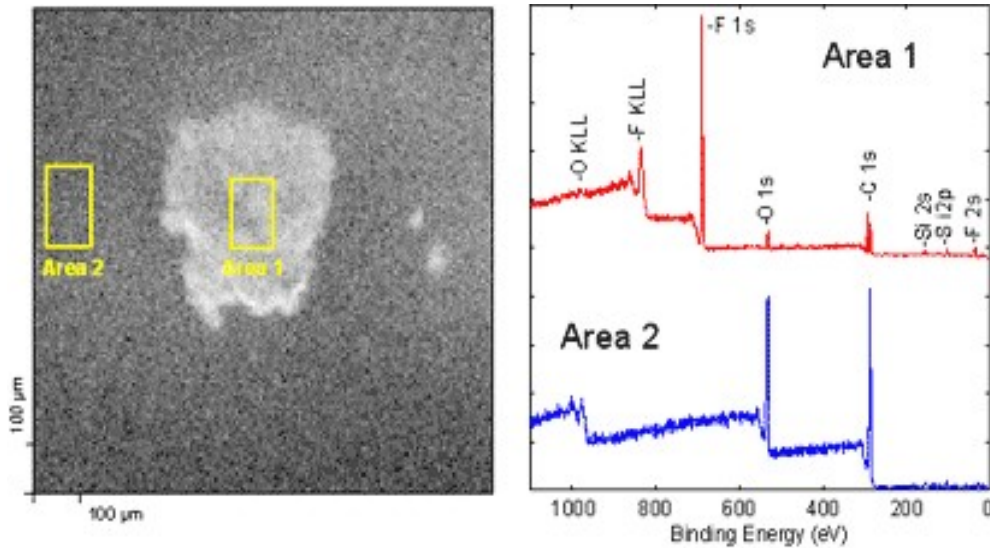
# ULTRAFIALOVÁ FOTOELEKTRONOVÁ SPEKTROSKOPIE (UPS)

- ▶ 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

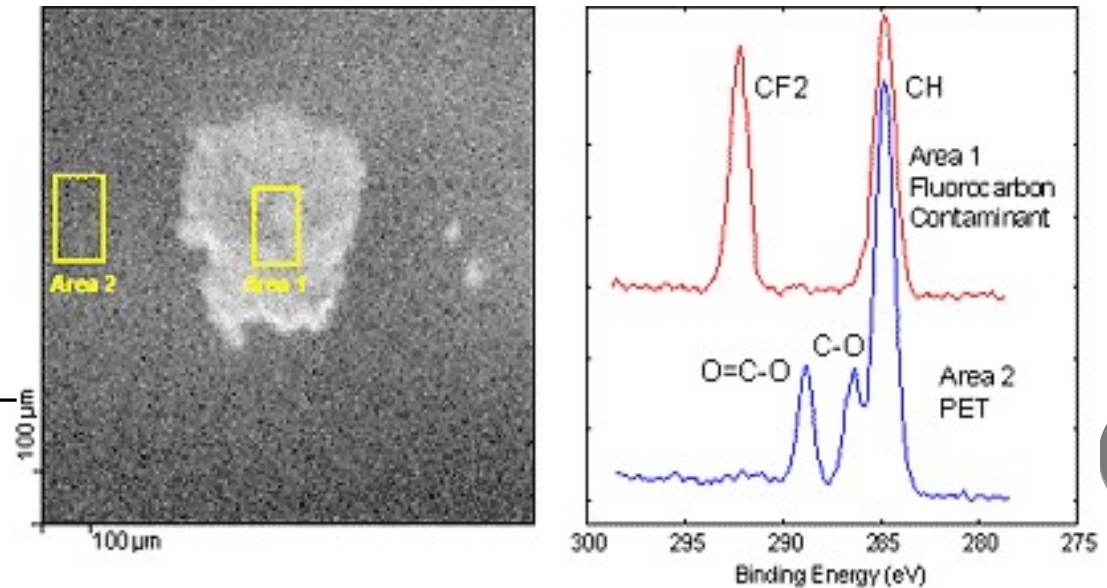
- Kvantitativní informace o prvkovém složení cca 2 až 10 atomových vrstev povrchu vzorku (cca 5 – 10 nm)
  - Plocha píků, citlivostní faktory, kalibrační závislosti
- V případě vysokého rozlišení detailní informace o oxidačním stavu, vazebných podmínkách, chemické struktuře (vliv uspořádání valenčních 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

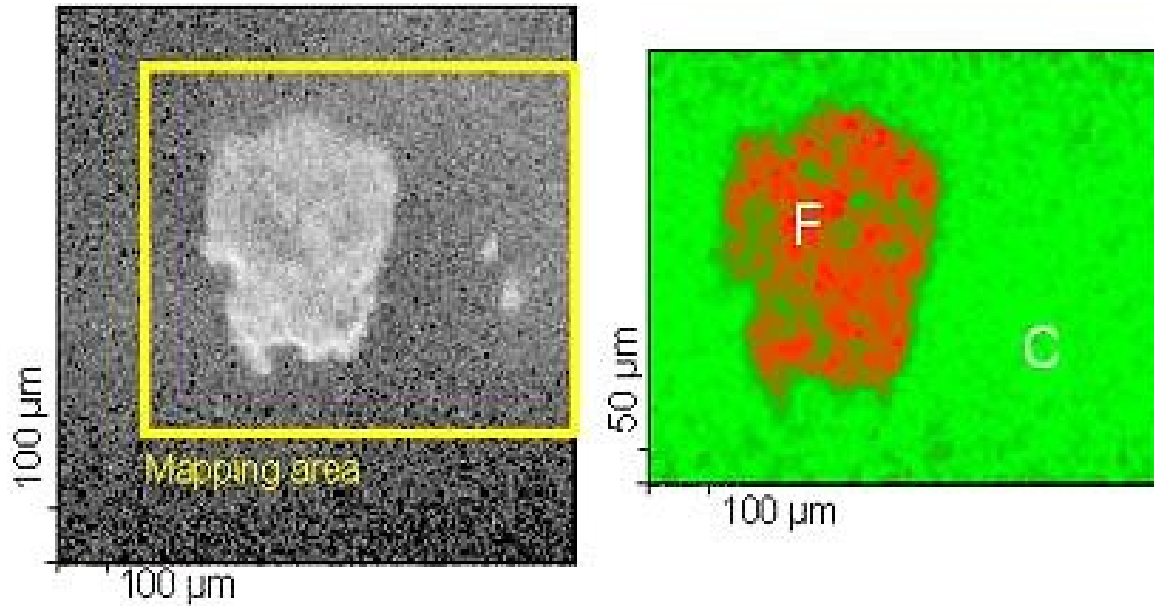
Vysoce rozlišená spektra –  
Oblast pro 1s AO uhlíku





# ESCA -PŘÍKLAD

Kontaminace povrchu polymeru – přítomnost fluoru



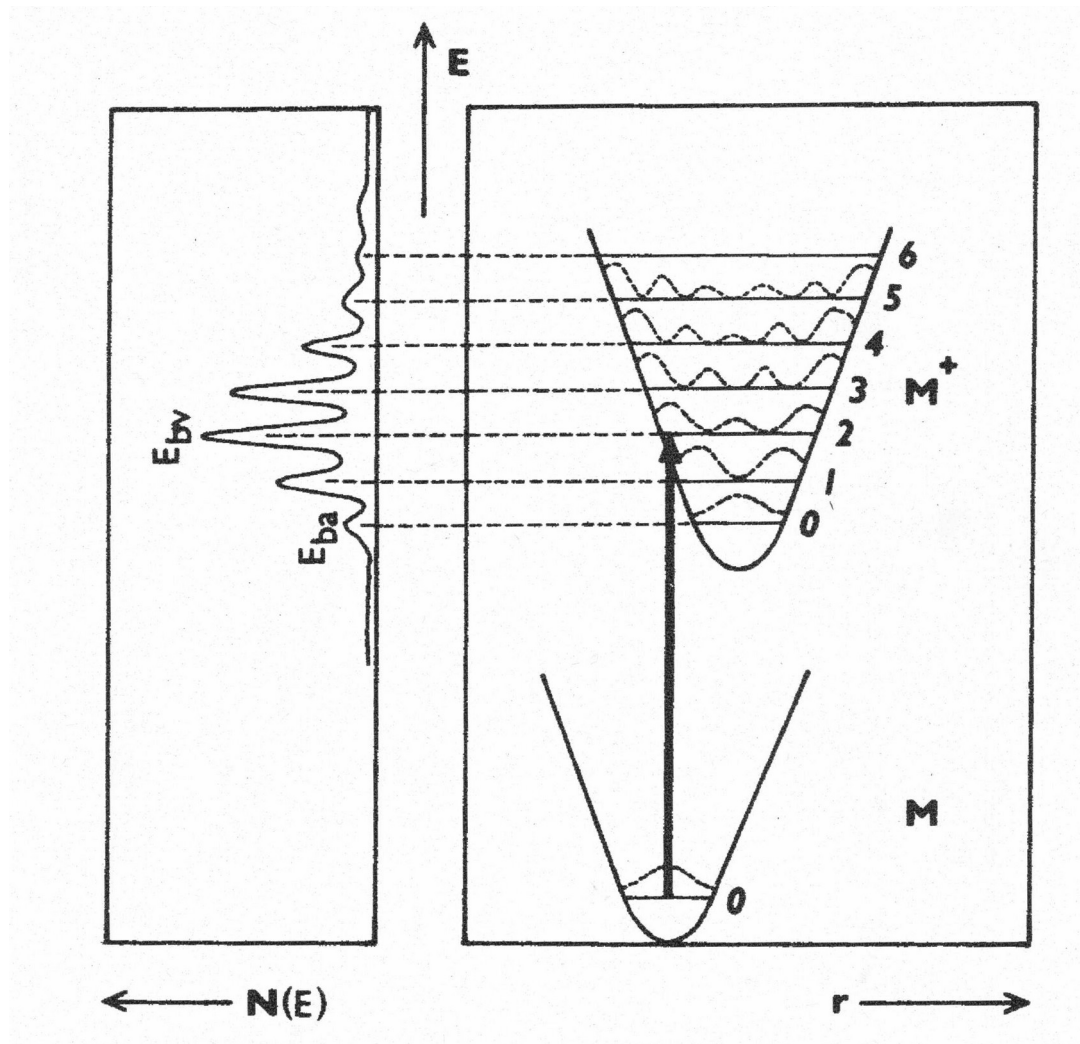
Podrobné plošné  
mapování vybrané  
oblasti

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

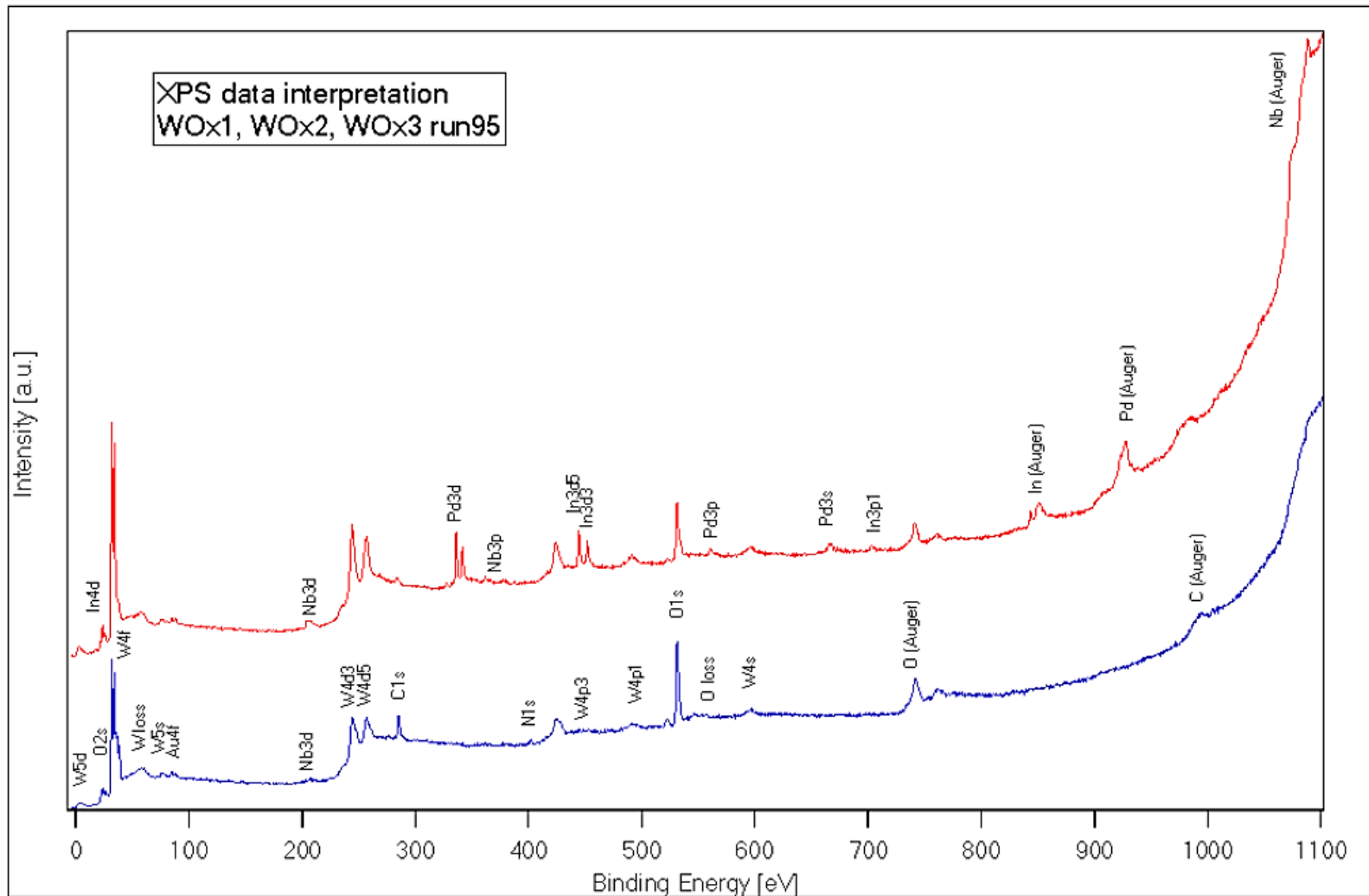
# UPS

- 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 ,  $\nu$  = 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

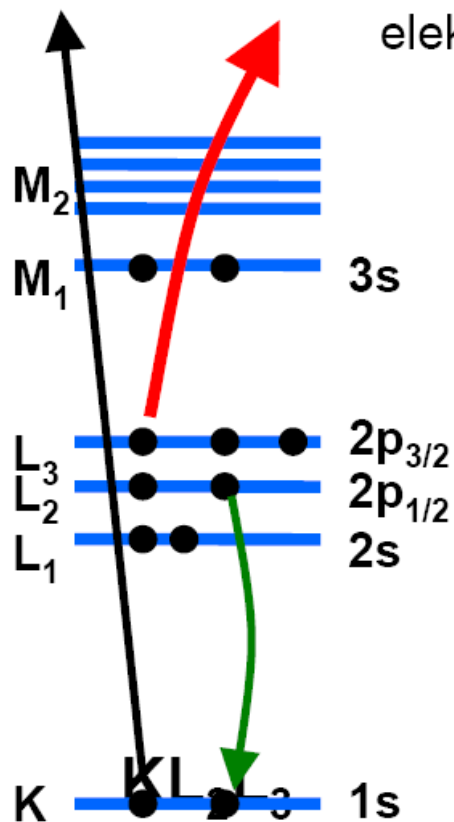
# AUGEROVA ELEKTRONOVÁ SPEKTROSKOPIE

- ▶ 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

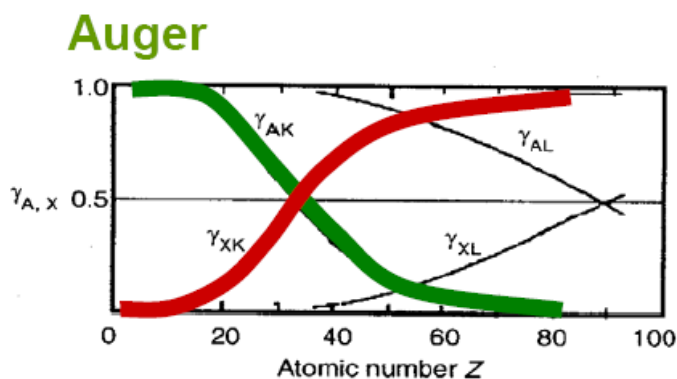
# AUGERŮV JEV

Sekundární elektron

Augerův elektron



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

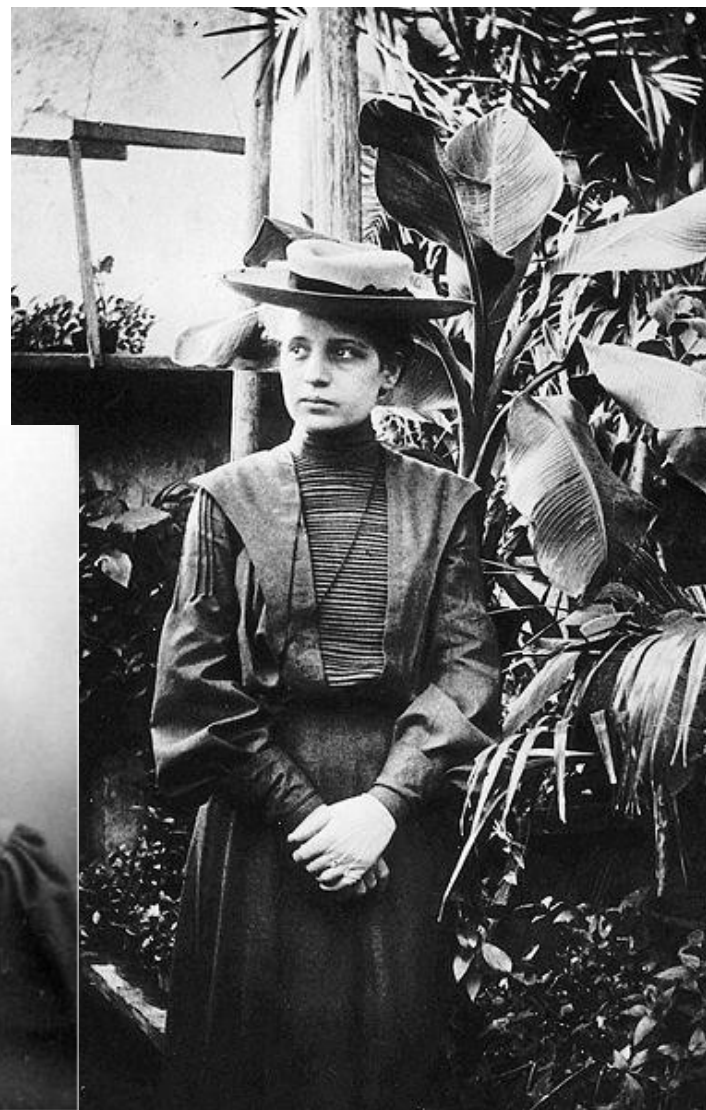
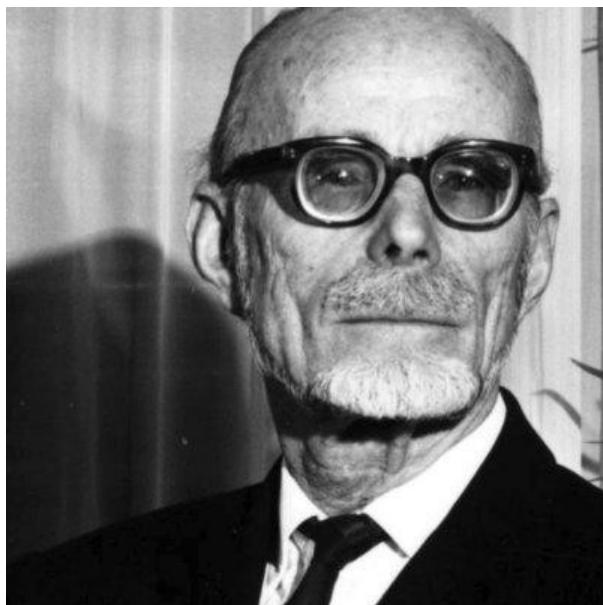


**Figure 4.6.** Emission probability of an Auger electron (A) or photon (X)

**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,  $E_{\text{L}}$  - 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 <sub>1</sub>	L <sub>2</sub>	L <sub>3</sub>	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	M <sub>3</sub>	M <sub>4</sub>	M <sub>5</sub>	N <sub>1...</sub>
XPS	1s	2s	2p <sub>1/2</sub>	2p <sub>3/2</sub>	3s	3p <sub>1/2</sub>	3p <sub>3/2</sub>	3d <sub>3/2</sub>	3d <sub>5/2</sub>	4s...

# EXCITACE AES

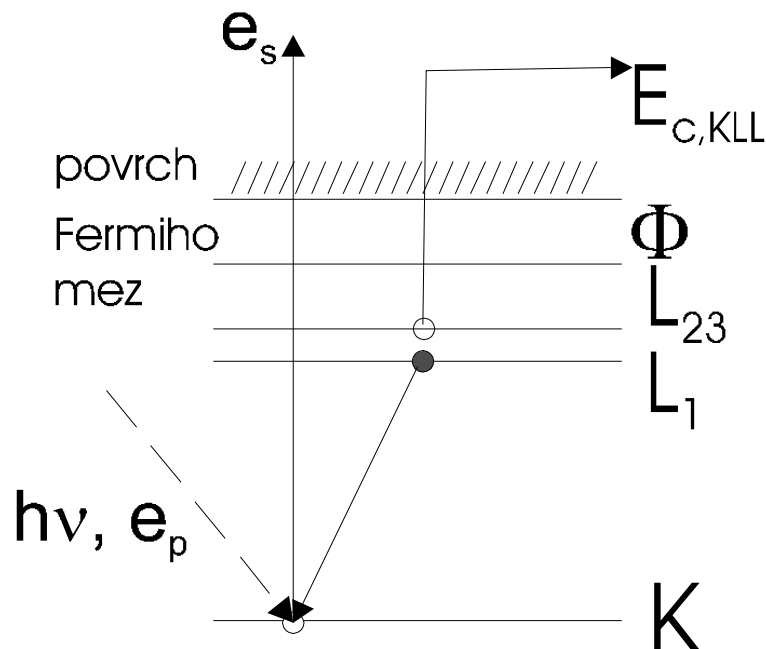
- **E-AES** – excitace pomocí elektronů – vyšší úroveň signálu i pozadí
- **X-AES** – excitace pomocí RTG fotonů - menší riziko poškození povrchu
  - *není nutné monochromatické záření*
- Obecně uvolnění sekundárního elektronu – celkově dvojnásobná ionizace atomu, nejčastěji uvolnění Augerova elektronu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

# EMISE AUGEROVA ELEKTRONU

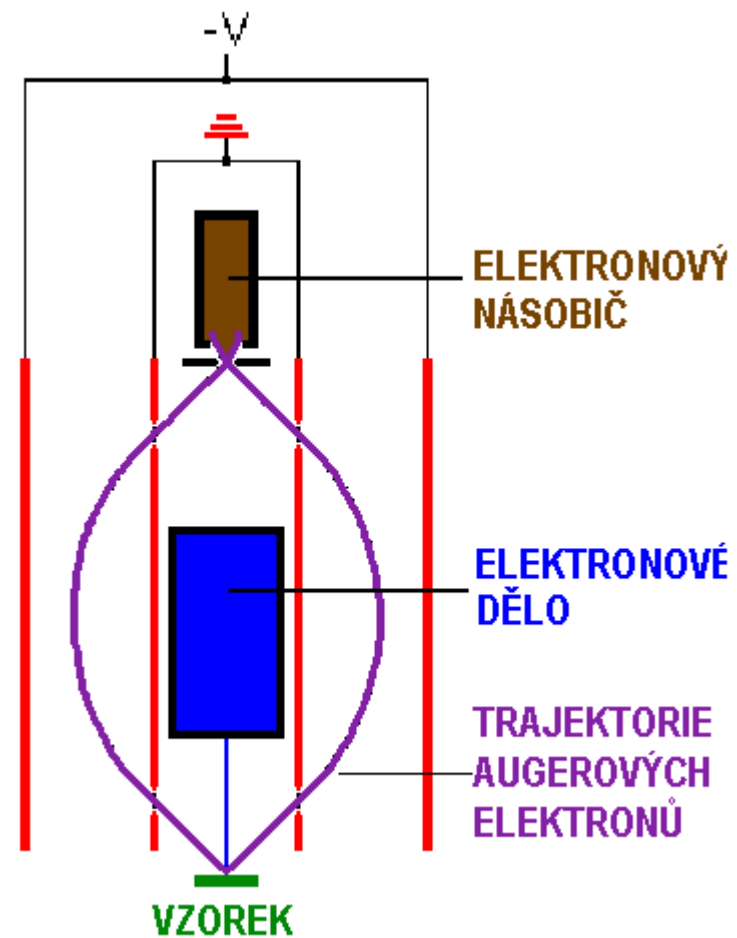
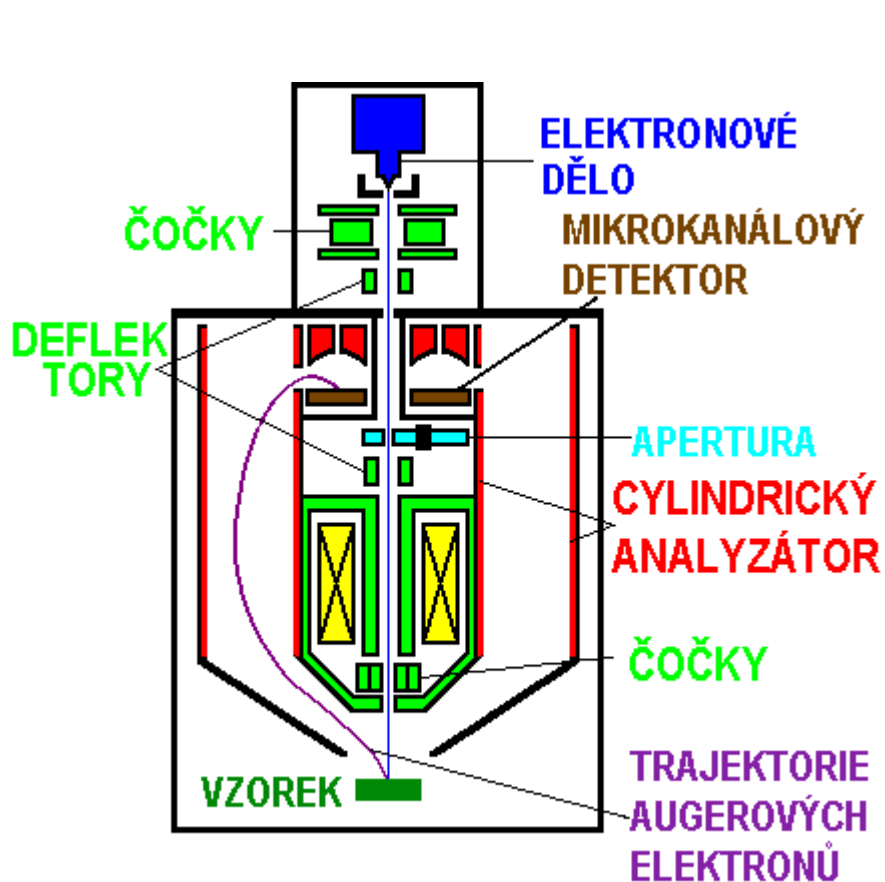
Nejdříve se vytvoří díra emisí fotoelektronu nebo sekundárního elektronu z vnitřní hladiny, např. K. Ta je potom zaplněna elektronem z vyšší hladiny, na obr. 4 z hladiny  $L_1$ . Uvolněná energie  $E_K - E_{L_1}$  je předána dalšímu elektronu, zde na hladině  $L_{23}$  (Hladiny  $L_2$  a  $L_3$  jsou 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



# 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

# 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\*)  
$$AB + He^* \rightarrow AB^+ + e^- + He$$
- ▶ 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<sup>+</sup> 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



**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 barierou je konstantní a rovná se energii elektronů v látce. Počet elektronů, které projdou barierou, 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);  $p_E$  - pravdě-podobnost 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



**ZMĚNY V PAPERSKU  
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

$\Delta E$  - 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  $\Delta E$  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



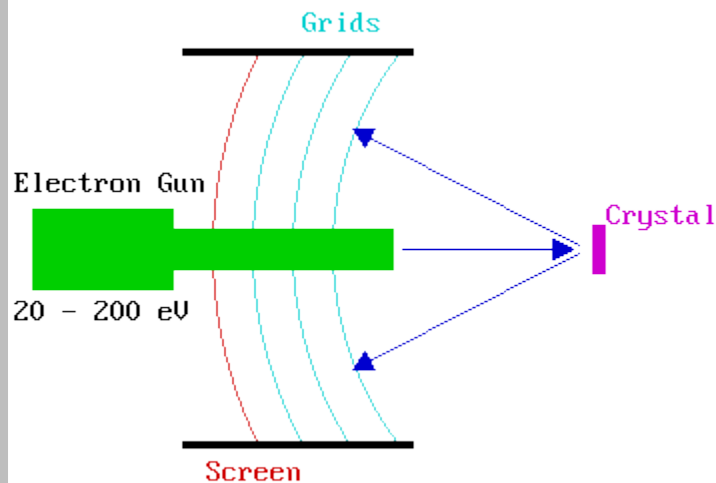
# LEED

## 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

$E \sim 30 - 500 \text{ eV}$

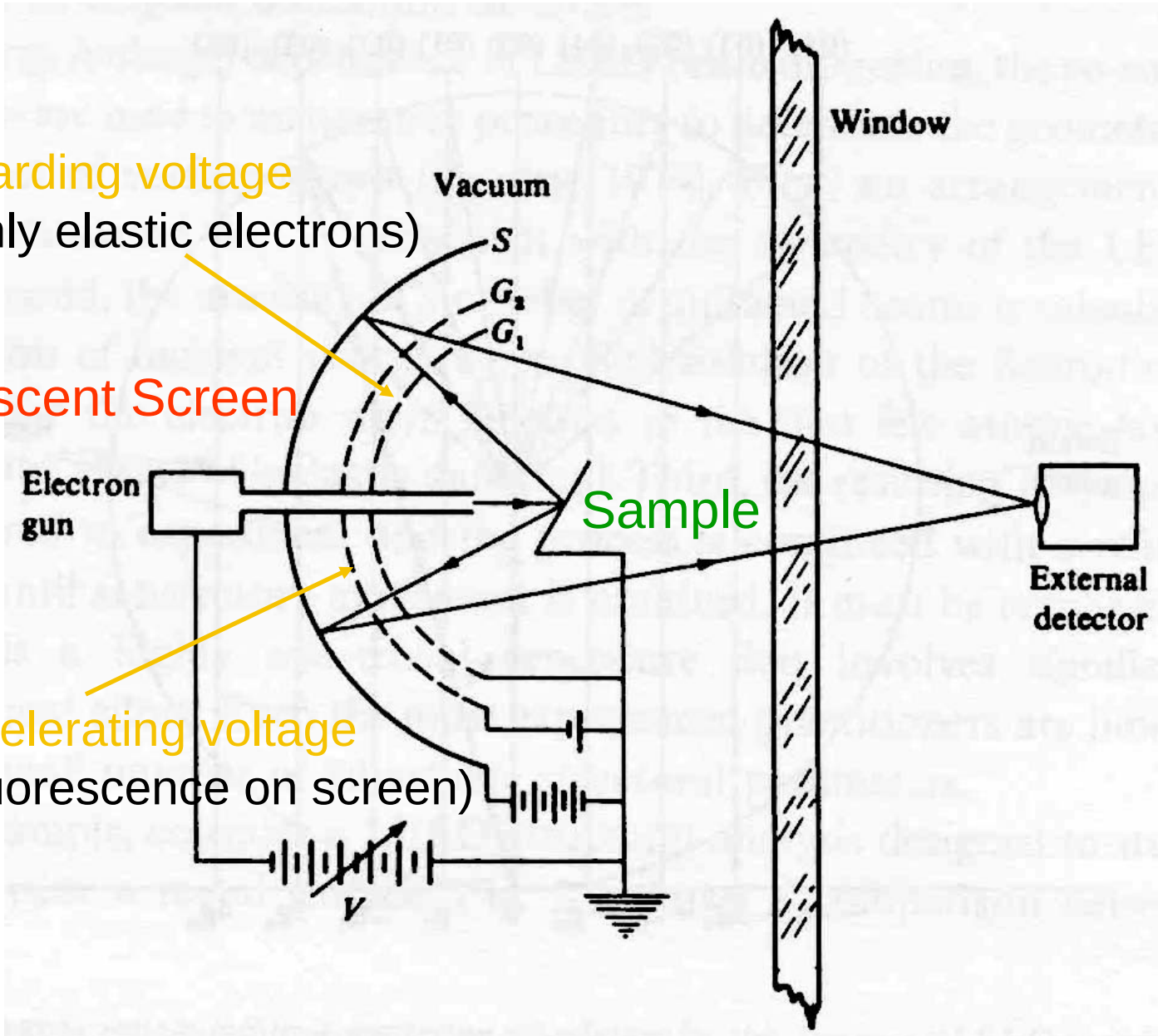
2011 prof. Otruba



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

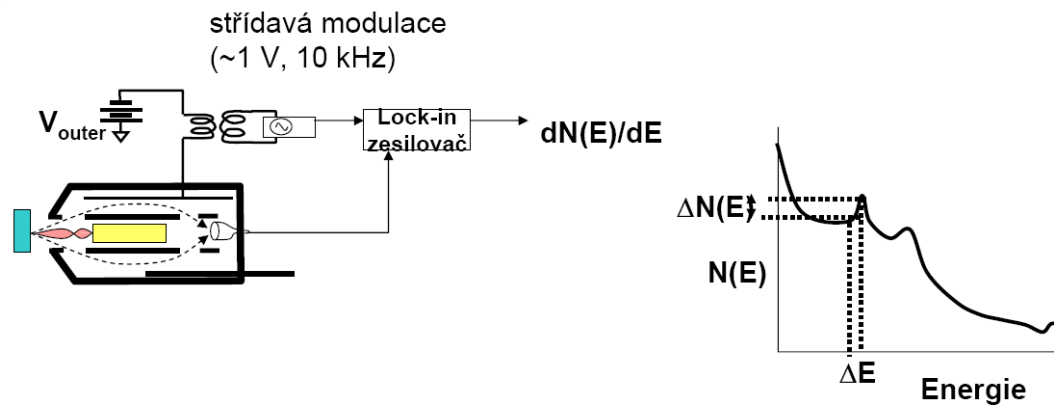
- ▶ Difrakce elektronů v plynech je vedle mikrovlnné a infračervené spektrometrie jednou z hlavních metod *určování molekulové geometrie*
- ▶ Elektrony jsou emitovány z elektronové trysky, po urychlení a zaostření dopadají kolmo na vzorek molekul zkoumaného plynu vyletujícího z plynové trysky
- ▶ Následně 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

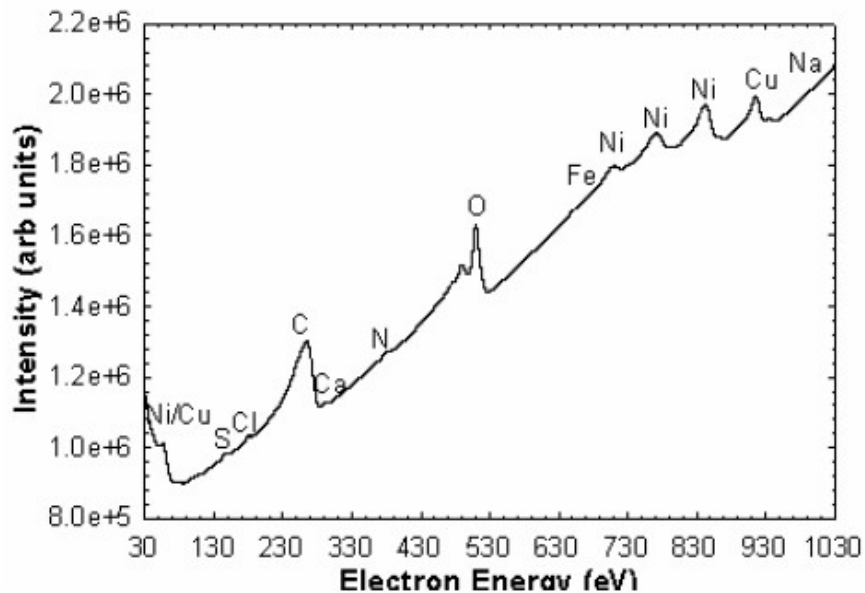
- Přímé spektrum – proud nebo počet pulsů za jednotku času
- Derivované spektrum – první derivace (někdy i druhá derivace) signálu, v případě analyzátoru s brzdícím polem získáme přímé spektrum



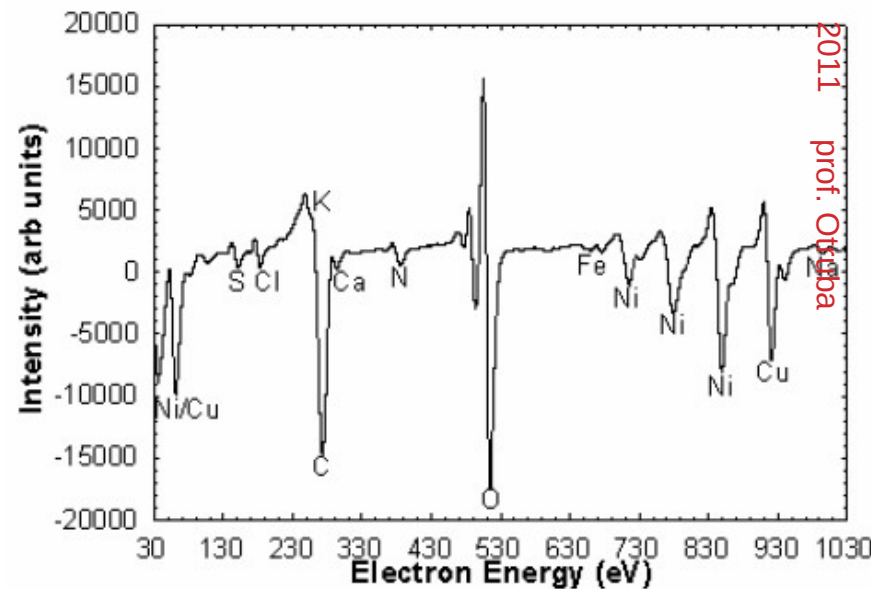
- Derivované spektrum – první derivace (někdy i druhá derivace) signálu, v případě analyzátoru s brzdícím polem získáme přímé spektrum



# MĚŘENÍ



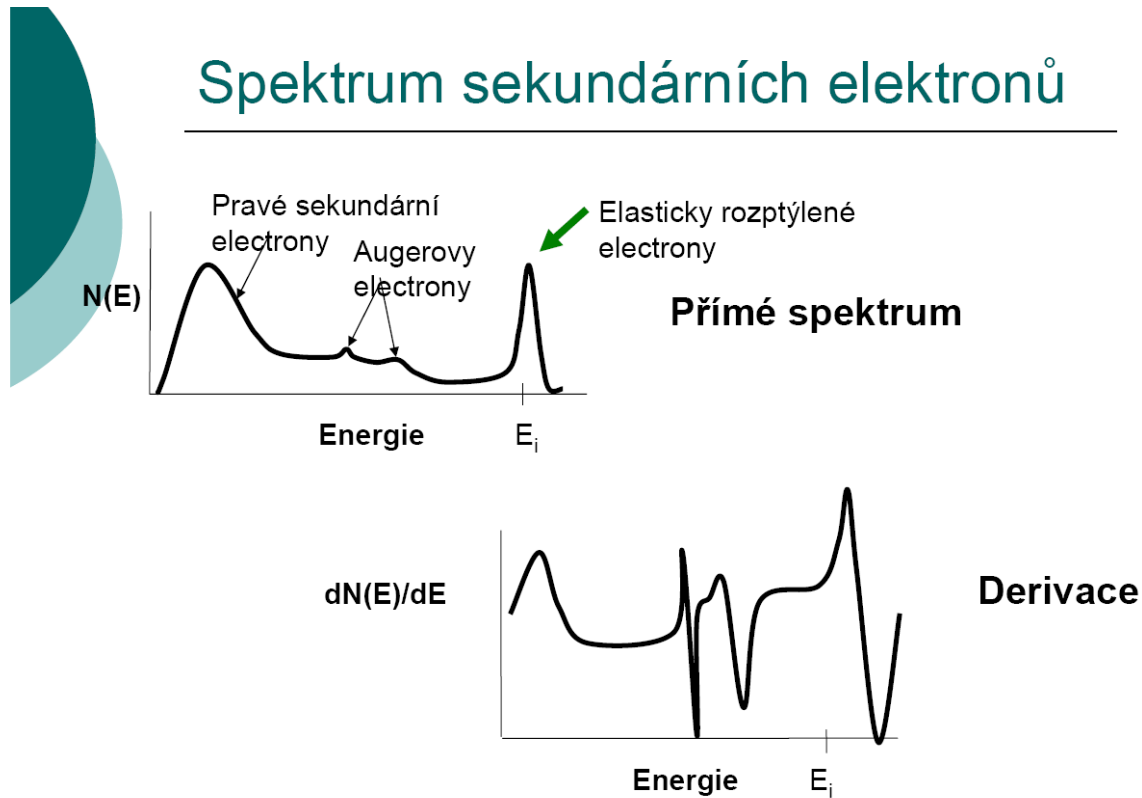
Přímé spektrum



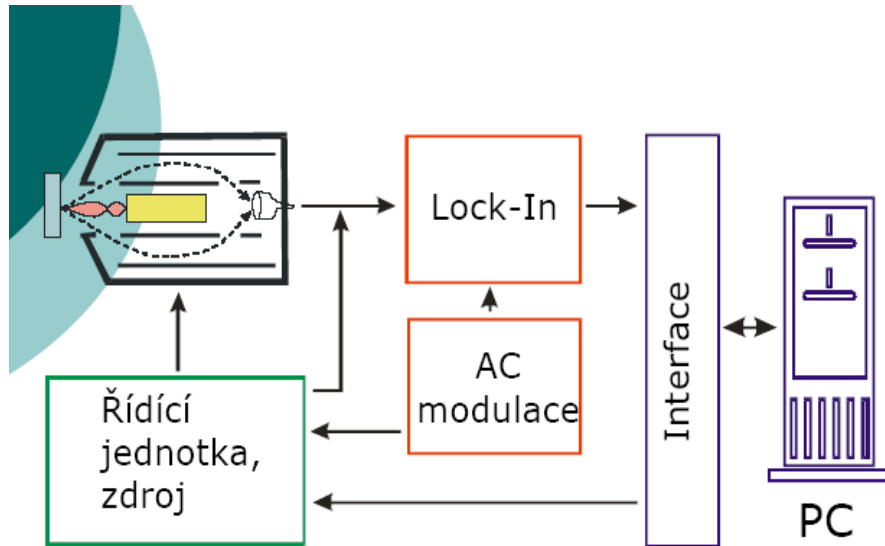
Derivované spektrum

2011 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