

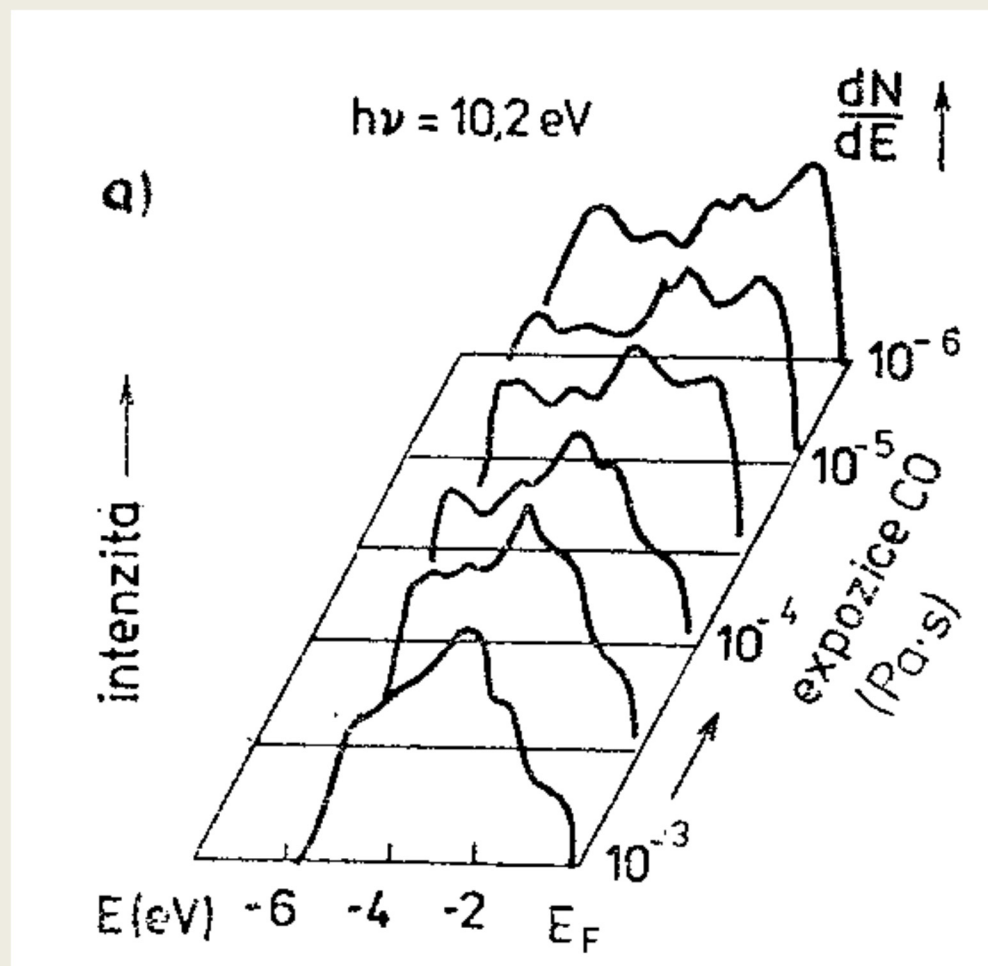
# Fotoelektronová spektroskopie

- Metoda **UPS** používá záření s energií 20 eV až 40 eV.
- Jedná se o daleké (vakuové) UV záření -> všechny pevné látky vakuové UV absorbují.
- Je schopné vybudit elektrony z celého valenčního pásu.
- K buzení UV záření se používá výbojek s inertními plyny, např. He I (21,2 eV) nebo He II (40,2 eV) poskytující ostré emisní čáry.
- **Technický problém:** UV záření z kapilárové výbojky (tlak zde 100 Pa) musí jít přímo na zkoumaný vzorek (ve vakuu  $10^{-7}$  Pa), aniž by v cestě stálo jakékoli okénko.
- **Řešení:** kapilára výbojky je spojena soustavou diferenciálně čerpaných kapilár přímo s analyzační komorou pod UHV.
- Nebo lze použít synchrotronové záření (generuje spojitě spektrum).

# Fotoelektronová spektroskopie

- Zde lze pracovat s energiemi až 200 eV a mřížkový monochromátor mi umožní vybrat požadovanou vlnovou délku (energii) záření.
- Vakuové UV vstupuje jen do povrchu pevné látky -> 1 až 3 atomární vrstvy -> povrchově citlivá metoda.
- Získám tedy informaci jen o povrchu -> jakékoli sebemenší znečištění povrchu adsorpcí mi ovlivní získané spektrum.
- Emitované elektrony analyzuji v elektrostatických analyzátoch -> desky válcového nebo kulového kondenzátoru, případně mřížky s brzdícím polem.
- Tvar spektra odráží rozložení hustoty obsazených stavů ve valenčním pásu -> mohu porovnat s teoretickým výpočtem pásů.
- Mohu studovat chemické reakce adsorbovaných látek na povrchu.

# Fotoelektronová spektroskopie

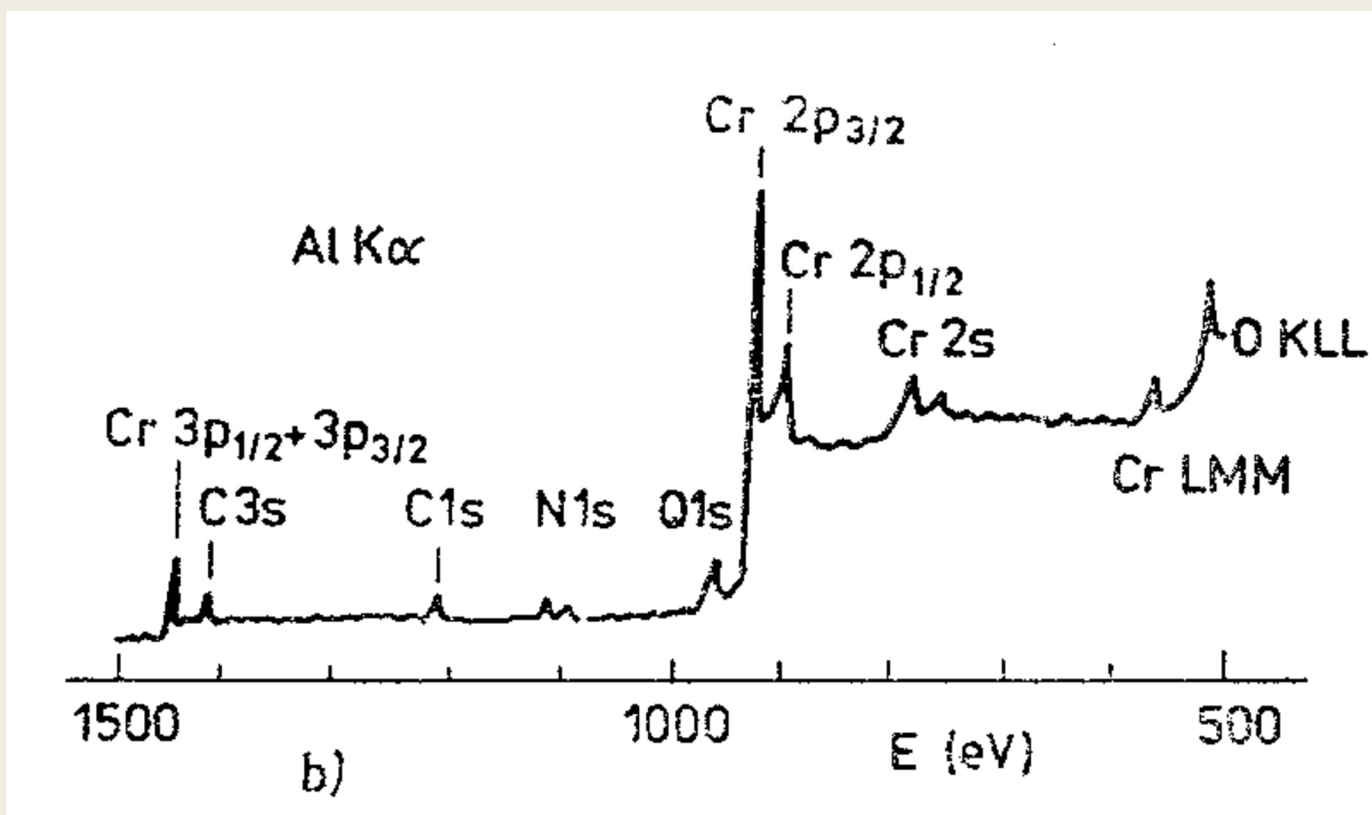


# Fotoelektronová spektroskopie

- Metoda **XPS** užívá jako zdroj záření rentgenky s energiemi kolem 1 keV s Al nebo Be okénky.
- Používá se čára Al  $K_{\alpha}$  (1487 eV) nebo Mg  $K_{\alpha}$  (1254 eV).
- Dochází k excitací elektronů z vnitřních hladin, které jsou velmi dobře definovány (pásy jsou zde zanedbatelné).
- Ve spektru tedy uvidím ostrá maxima odpovídající energetickým hladinám v konkrétním atomu -> charakteristické pro daný prvek -> z poloh maxim mohu určit z jakých prvků se látka skládá.
- Intenzita maxima odpovídá koncentraci daného prvku.
- Poloha energetickým hladin je ovlivněna chemickou vazbou -> pozoruji posuv ve spektru -> mohu analyzovat chemické vazby v pevné látce (ESCA).

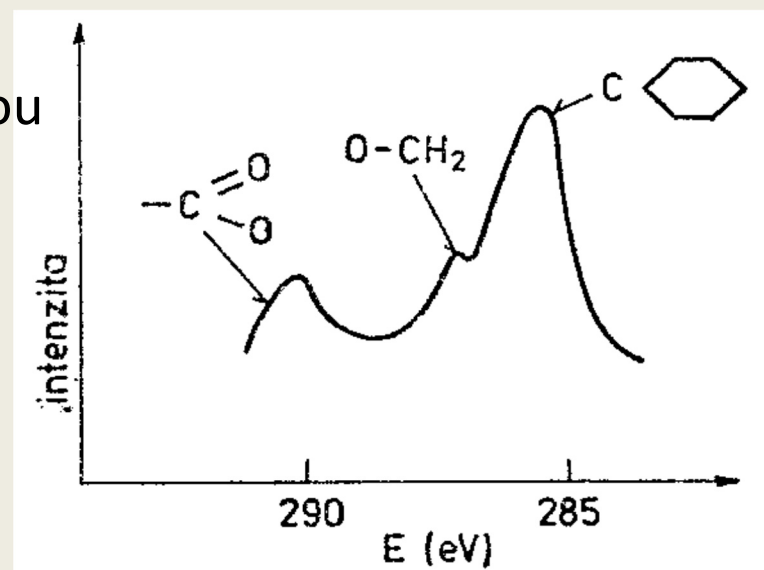
# Fotoelektronová spektroskopie

- Typické XPS spektrum chromu s nečistotami uhlíku, kyslíku a dusíku.



# Fotoelektronová spektroskopie

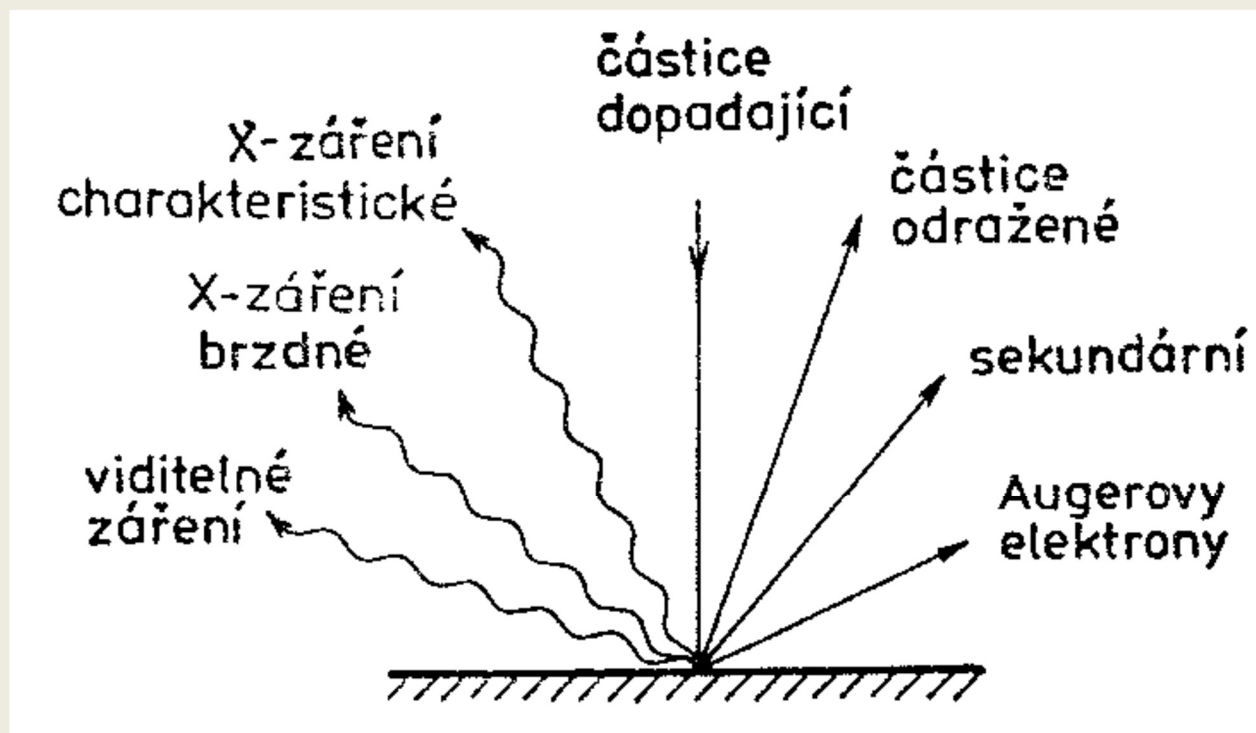
- Citlivost metody XPS na atomární složení zkoumané látky je minimálně 0,1 % at. Určuje se s výšky maxima ve spektru.
- RTG paprsky pronikají do větší hloubky.
- Informaci získávám z hloubky:
  - 0,5 – 2,5 nm u kovů
  - 1,5 – 4 nm u oxidu
  - až 10 nm u organických látek
- Rozlišovací schopnost je 1 eV (dáno šířkou RTG čáry).
- Metoda se s výhodou používá k analýze povrchů katalyzátorů, barviv, polymerů nebo ke sledování chem. reakcí.



# Procesy v pevné látce vyvolané dopadem částic

# Dopad nabitých částic

- Nabitá částice dopadne na povrch pevné látky.
- Energie částice v rozmezí  $10^4$  eV až  $10^5$  eV.

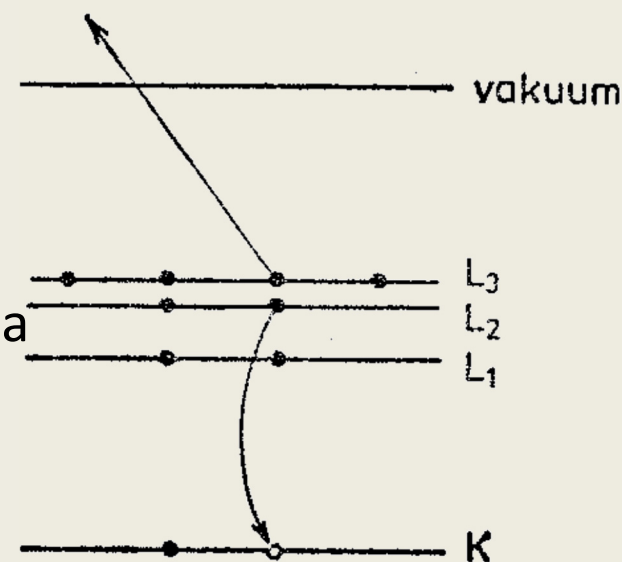


# Dopad nabitých částic

- Pokud se částice neodrazí -> nabití povrchu nebo teče proud.
- Pokud jde o samonosnou velmi tenkou vrstvu -> částice může procházet skrz pevnou látku a pozorujeme obdobné jevy jako při odrazu.
- Interakce částice s pevnou látkou vyvolá:
  - Krátkodobou odezvu (záření, sekundární částice)
  - Trvalou změnu pevné látky (odprášení, změna struktury)
- **Charakteristické RTG záření** má čárové spektrum -> odpovídá to přechodům elektronů z vyšších hladin na nižší.
- Energie dopadající částice musí být vyšší než odpovídající energie vyzářené vlnové délky.
- Vzniká při dopadu: elektronů, protonů, alfa částic.

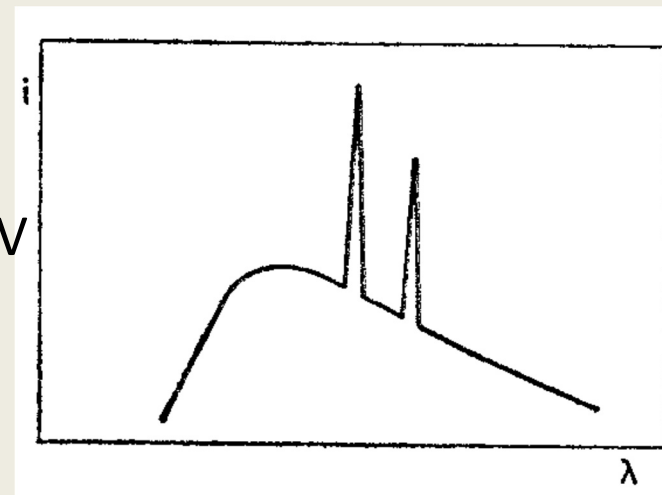
# Dopad nabitých částic

- Dojde k vyražení elektronu z nízko položené hladiny  $\rightarrow$  vznik vakance  $\rightarrow$  spadne sem elektron z výše položené hladiny.
- K vyzaření fotonu vždy nemusí dojít – viz K.-M. teorie atomu a pravděpodobnost přechodu.
- Musí být splněna **výběrová pravidla** pro přechod atomu z jednoho kvantového stavu do druhého.
- Když nedojde z zářivému přechodu může nastat tzv. Augerův jev.
- Vakance na hladině K  $\rightarrow$  přejde sem elektron z hladiny  $L_2 \rightarrow$  uvolněná energie je absorbována elektronem na hladině  $L_3 \rightarrow$  emise z látky  $\rightarrow$  jeho energie je charakteristická pro PL.



# Dopad nabitých částic

- **Brzdné RTG záření** – je spojeno s charakteristickým RTG zářením.
- Má spojité spektrum -> odpovídá záření emitovaného elektronu brzděného v Coulombovském potenciálu atomového jádra.
- Mohou ho emitovat i těžké nabitě částice.
- Brzdné a charakteristické RTG záření se překrývají.
- Obdobou charakteristického RTG záření je emise **optického záření**.
- Fyzikální podstata stejná, jen energie přechodu elektronu je mnohem menší 1,5 eV až 3,1 eV.
- Využití jako luminiscenční vrstva na stínítku obrazovky.



# Odraz a rozptyl elektronů

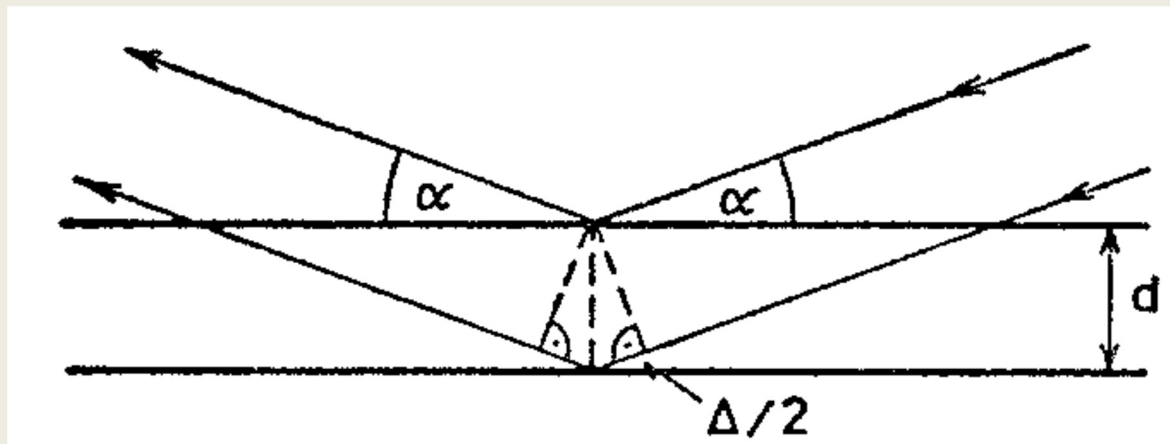
- Elektron přichází z vakua a dopadá na povrch pevné látky.
- Může nastat **pružný rozptyl** -> změni směr, ale energie se nezmění.
- Atomy představují těžké částice neměící polohu, ani K.-M. stav -> směr pohybu elektronu po srážce se spojitě mění.
- V amorfní látce tomu odpovídá difúzní rozptyl elektronů.
- V monokrystalu dojde k interferenci odražených vln -> difrakce.
- Elektron se chová jako vlnění -> De Broglieova vlnová délka

$$\lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2mEr}}, \text{ kde } r \text{ je relativistický faktor } r = 1 + E/2mc^2$$

| $E(\text{eV})$       | 10  | $10^2$ | $10^3$ | $10^4$ | $10^5$ | $10^6$ |
|----------------------|-----|--------|--------|--------|--------|--------|
| $\lambda(\text{pm})$ | 388 | 123    | 39     | 12,2   | 3,7    | 0,9    |
| $\Delta(\%)$         |     |        |        | 0,5    | 5      | 50     |

# Odraz a rozptyl elektronů

- Atomy v mřížce jsou rozptylová centra pro elektrony - vlnění. Platí zde stejná teorie jako pro RTG vlnění.



- Maxima řádu  $n$  nastávají pro úhly  $\alpha$  podle Braggova vztahu:

$$2d \sin \alpha = n\lambda$$

- Můžeme stanovit mezirovinnou vzdálenost  $d$ .
- Difrakce elektronů se používá v metodě LEED a HEED. Dopad elektronů na povrch je kolmo nebo pod velmi malým úhlem  $\alpha$ .

# Odraz a rozptyl elektronů

- Metoda HEED (případně RHEED) je často kombinovaná s TEM.
- Zkoumaná látka je ve formě tenké samonosné vrstvy – nm.
- Energie elektronů v řádu desítek keV.
- Difrakční obrazec vznikne po průchodu elektronů vrstvou na stínítku či fotografické desce.
- Monokrystal – bodová struktura, polykrystal – soustředné kružnice.
- Metoda LEED využívá elektronů s energií v řádu desítek eV maximálně stovky eV.
- Difrakce probíhá na odrazu z povrchových atomových rovin -> základní metoda zkoumání struktury povrchu.
- K pružnému rozptylu elektronů dochází i při interakci s fonony.

# Odraz a rozptyl elektronů

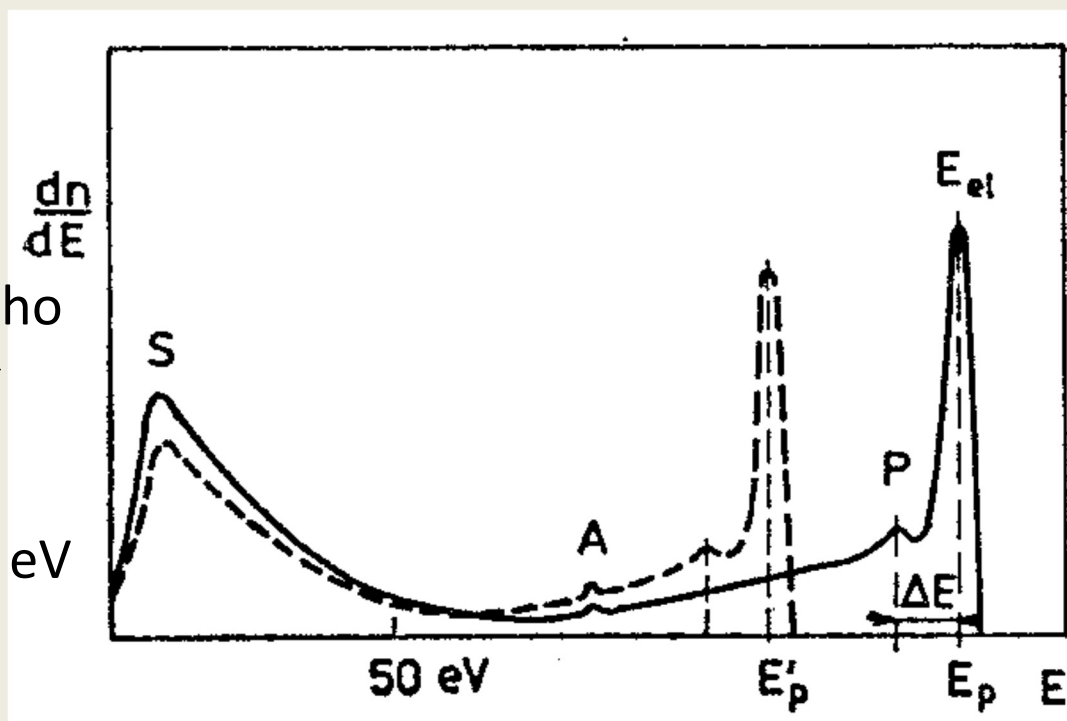
- Nejbližší fononové stavy se od sebe liší o řádově 0,01 eV -> elektron ztratí nepatrnou část své energie při interakci s fononem.
- Nazýváme to jako **termální difúzní rozptyl**.
- Elektron může interagovat také s elektrony látky -> srážka stejně hmotných koulí.
- *Kolektivní interakce*: elektron předá část své energie vodivostním el.
- *Individuální interakce*: interakce s jedním elektronem.
- Kolektivní oscilace elektronového plynu má kvantový charakter. Existuje u kovů díky slabé vazbě vodivostních elektronů.
- Frekvence kmitů je:  $\omega_p = [n^2/(me)]^{1/2}$
- Kvantum energie kolektivních kmitů se nazývá plazmon.

# Odraz a rozptyl elektronů

- Energie pro buzení plazmonů je odebírána rychlým elektronům – **charakteristické ztráty**.
- Např. pro hliník je tato charakteristická energie buzení plazmonů 5 eV.
- Pokud máme monoenergetický svazek elektronů, můžeme pozorovat malé maximum na energetickém rozdělení odražených elektronů.
- Individuální interakce elektronu s elektronem -> Augerovský elektron (nízké hladiny), změna vodivosti látky (valenční pás) nebo vyražení elektronu z vodivostního pásu -> sekundární elektron-elektronová emise (SEEE) – máme tedy primární (rozptýlené) a sekundární elektrony vycházející z látky.

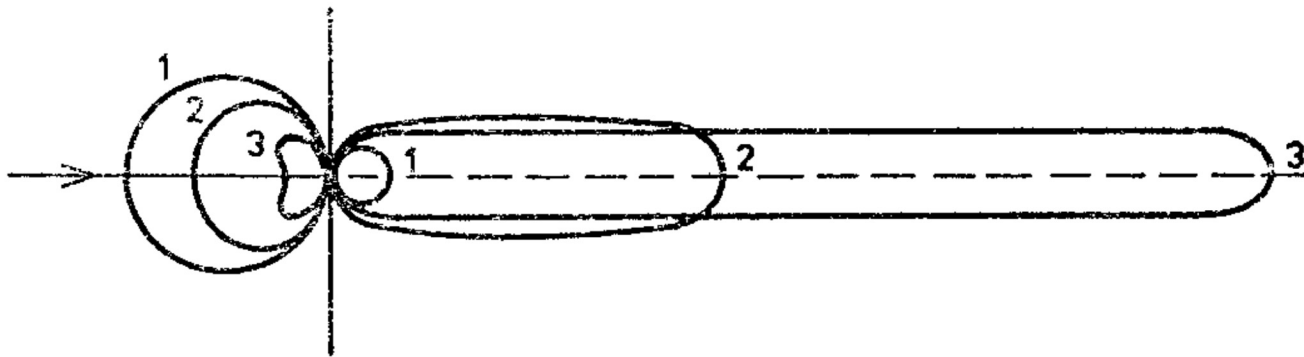
# Odraz a rozptyl elektronů

- Energetické rozdělení odražených elektronů od pevné látky.
- Kvalitativně stejné pro všechny látky. Energie dopadajících je  $E_p$  a  $E_p'$ .
- Sekundární elektrony mají maximum  $\sim 3$  eV.
- Maximum P odpovídá charakteristickým ztrátám.
- Maximum A odpovídá Augerovým elektronům. Jeho poloha se nemění s energií dopadajících elektronů.
- Tvar rozdělení je do cca. 50 eV vždy přibližně stejný.



# Odraz a rozptyl elektronů

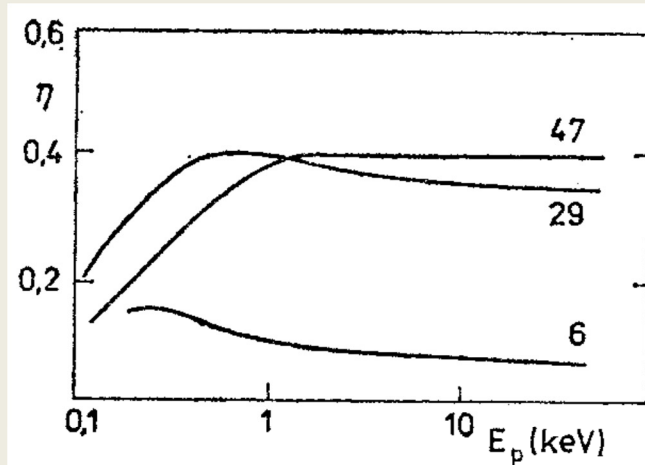
- Ve změřeném energetickém spektru nemůžeme přesně od sebe odlišit sekundární a odražené elektrony.
- Předpokládá se, že energie v distribuci větší jak 50 eV odpovídá odraženým elektronům -> platí jen pro energie dopadajících elektronů větší jak 50 eV.



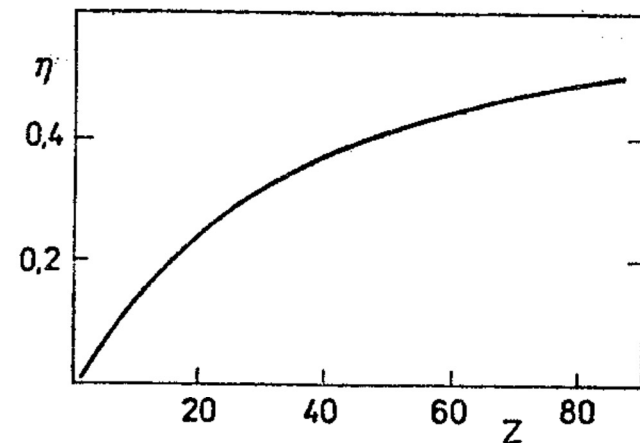
Obr. 9.8. Úhlové rozdělení odražených a prošlých elektronů z tenké samonosné vrstvy Cu tloušťky 30 nm. Energie primárních elektronů 2,7 keV (1), 8,5 keV (2), 14,7 keV (3)

# Odraz a rozptyl elektronů

- Pro masívní látky žádné elektrony neprochází skrz látku, jen v případě tenkých vrstev.
- Koeficient odrazu  $\eta$  závisí na energii dopadajících elektronů a na atomovém čísle  $Z$ .



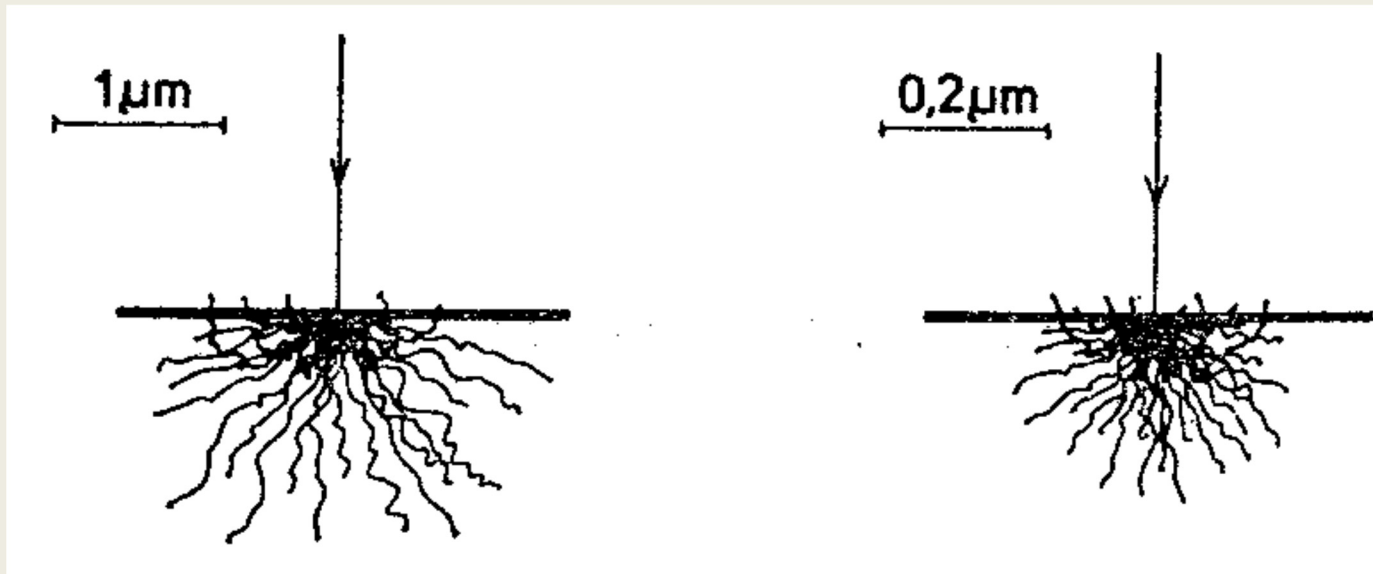
Obr. 9.9. Závislost koeficientu odrazu elektronů  $\eta$  na energii  $E_p$ . Parametrem je atomové číslo  $Z = 6, 29$  a  $47$



Obr. 9.10. Závislost nasycených hodnot koeficientu odrazu  $\eta$  na atomovém čísle  $Z$

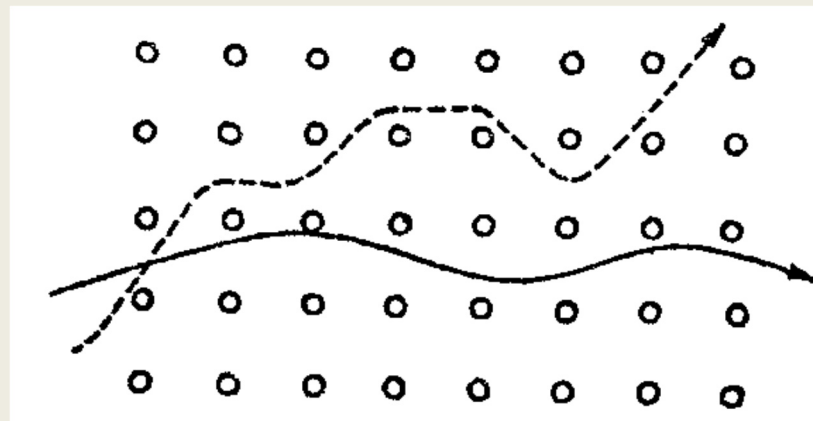
# Odraz a rozptyl elektronů

- **Doběh elektronů** je kvantitativní veličina určující v podstatě střední volnou dráhu elektronu uvnitř látky (nedošlo k odrazu).
- Nedá se to přímo změřit. Existují jen empirické vztahy pro spočítání této vzdálenosti.
- Monte Carlo model pohybu elektronů v Al a Au:



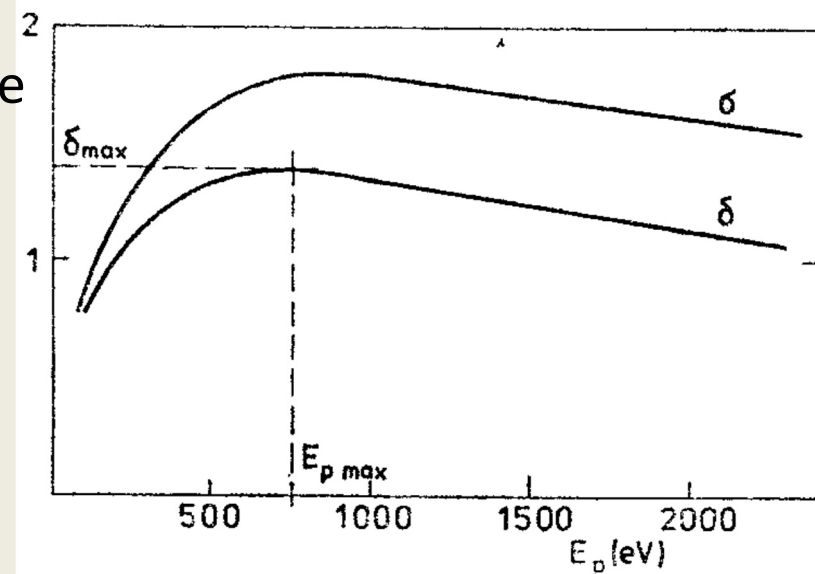
# Odraz a rozptyl elektronů

- U monokrystalu lze pozorovat tzv. **kanálování** -> kolektivní působení atomů mřížky na pohyb elektronu -> usnadnění pohybu elektronu skrz látku.
- Elektron musí vstupovat do látky pod malým úhlem vzhledem k rovině, v které bude kanálovat.
- Projeví se to poklesem odražených elektronů nebo nárůstem prošlých elektronů.



# Elektron-elektronová sekundární emise

- Poprvé popsána Austinem a Starkem v roce 1902.
- Teoreticky velmi komplikovaný problém.
- Zavádíme koeficient sekundární emise  $\delta$ . V praxi často nerozlišujeme mezi sekundárními a odraženými elektrony. Pak mluvíme o celkovém koeficientu sekundární emise  $\sigma \rightarrow \text{platí } \sigma = \delta + \eta$ .
- Energie maxima energetické distribuce sekundárních elektronů  $S$  závisí jen na materiálu ozařované látky.
- Kvalitativně látku charakterizujeme závislostí  $\delta$  na primární energii při kolmém dopadu.

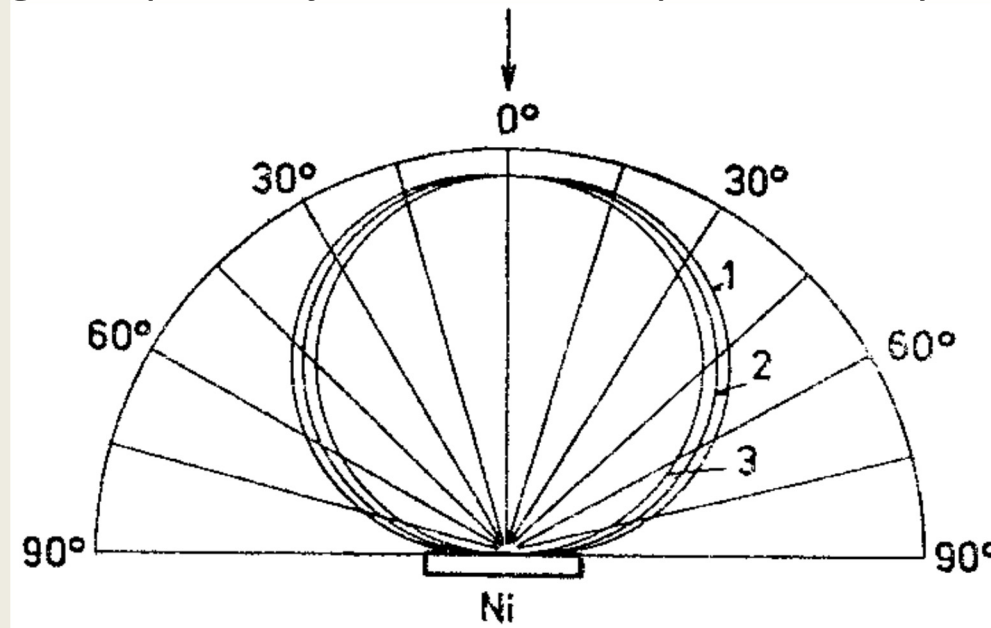


# Elektron-elektronová sekundární emise

| Látka | $\delta_{\max}$ | $E_{p\max}$ | $\sigma_{\max}$ | $E_s$ (eV) |
|-------|-----------------|-------------|-----------------|------------|
| Be    | 0,44            | 200         | 0,55            | 1,8        |
| Ti    | 0,58            | 300         | 0,83            | 2,4        |
| Ni    | 0,98            | 600         | 1,34            | 3,0        |
| Mo    | 0,89            | 600         | 1,23            | 3,1        |
| W     | 0,99            | 600         | 1,40            | 3,0        |
| NaCl  | 16,6            | 1000        |                 |            |
| MgO   | 7,2             | 1200        |                 | 1,4        |

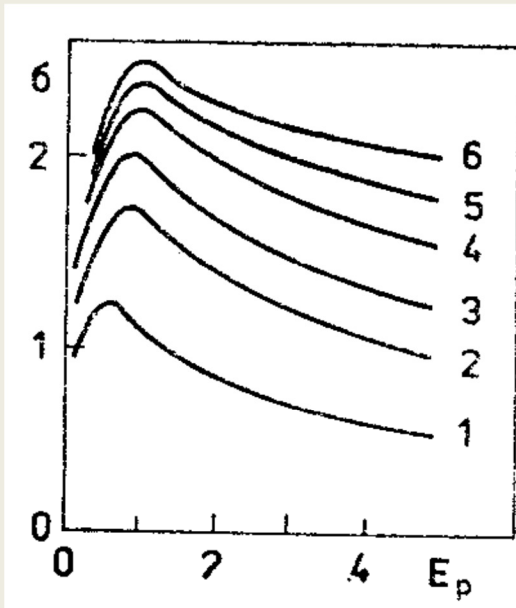
# Elektron-elektronová sekundární emise

- Vliv výstupní práce na SEEE je zanedbatelný. Velikost  $\delta$  silně závisí na stavu povrchu látky.
- Úhlové rozdělení emitujících elektronů je přibližně kosinové při kolmém dopadu.  $i = i_0 \cos \vartheta$
- V polárním grafu pozorujeme kružnice pro všechny energie.



# Elektron-elektronová sekundární emise

- Koeficient SEEE hladkého povrchu silně závisí na úhlu dopadu primárního svazku.



Obr. 9.18. Závislost koeficientu celkové sekundární emise na úhlu dopadu primárních elektronů pro Ni. Křivky 1 až 6 se postupně vztahují k úhlům  $0^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $70^\circ$ ,  $80^\circ$ ,  $85^\circ$  a  $89^\circ$

- Mechanismus SEEE spočívá na dvou procesech: excitace elektronů látky a transport excitovaných elektronů látkou do vakua.