

Elektron-elektronová sekundární emise

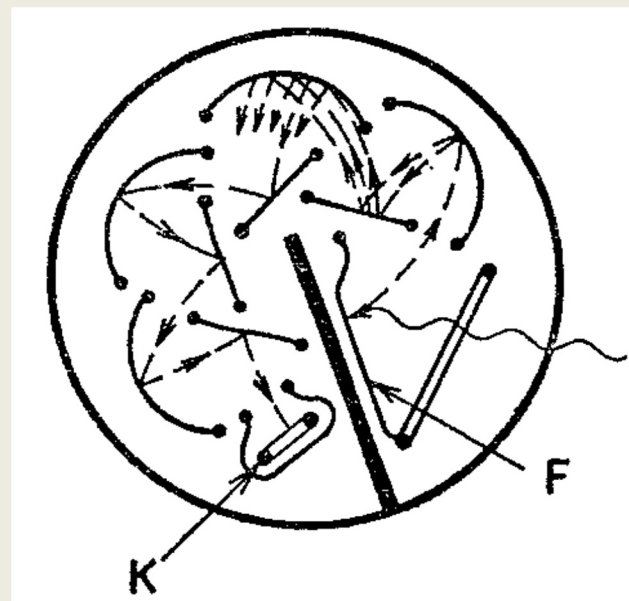
- V analytické formě neexistuje úplná teorie popisující SEEE zohledňující všechny děje, které nastávají během excitace a transportu elektronu pevnou látkou.
- Umíme popsat jen jednotlivé elementární děje a zbylé jen empiricky.
- Nejvíce probádaná je teorie SEEE pro kovy. Projevují se zde nejvíce kaskádní excitační procesy -> excitovaný elektron předá část své energie vodivostním elektronům. Srážky primárních elektronů s vodivostními nehrají velkou roli.
- Pokud je energie primárních el. malá, tak spíše excitují vodivostní el.
- Emitované elektrony vycházejí z charakteristické hloubky 15 nm resp. 50 nm pro kovy resp. izolátory.

Aplikace SEEE

- Jev SEEE se uplatňuje všude tam, kde dochází k dopadu elektronů na pevnou látku. Typicky to jsou anody nebo kladné mřížky v různých elektronkách.
- Zde je SEEE většinou nežádoucí jev -> používá se materiál s nízkým σ .
- **Dynoda** – elektroda sloužící jako násobič elektronů, má záměrně co nejvyšší σ .
- Typicky se používá v kombinaci s fotokatodou jako tzv. fotonásobič – slabý světelný signál převedu na měřitelný elektrický proud.
- Je zde více dynod a každá emituje více elektronů, než kolik jich na ní dopadlo.
- Zesílení pak fotonásobiče pak je: $A = \bar{\sigma}^n$, kde n je počet dynod.

Aplikace SEEE

- Sekundární elektrony z určité dynody jsou fokusovány na následující dynodu a navíc urychleny.
- Zesílení fotonásobiče je obvykle 10^6 až 10^8 a počet dynod 8 až 14.
- Napětí mezi dynodami typicky 200 V.
- Materiál dynod: SbCs_3 , oxidy AlMg a AgMg .
- Dodává se zatavený ve vakuované baňce.
- **Kanálkový násobič** – jiný typ elektronového zesilovače.
- Otevřená trubička průměru 1 mm a délky několik cm a většinou speciálně zakřivená.

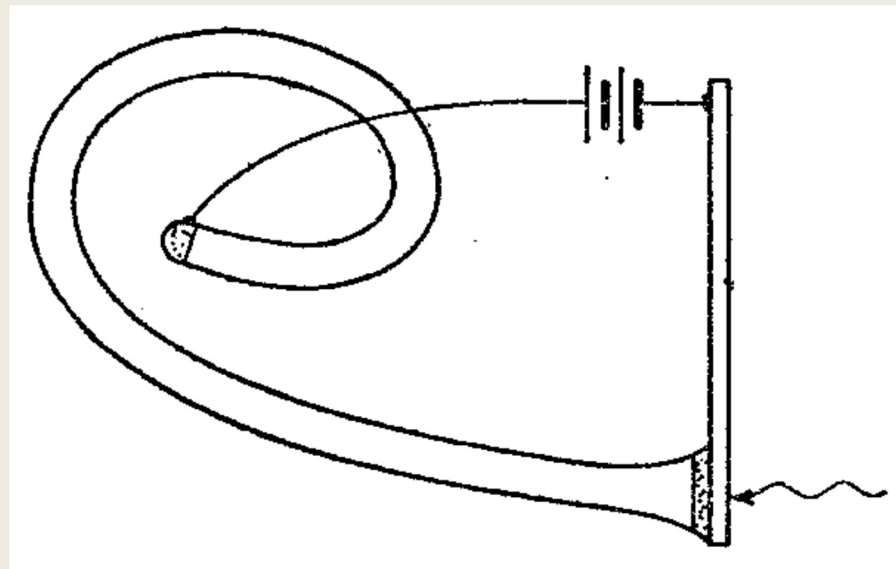


Aplikace SEEE

- Materiál: speciální olovnaté sklo s uzpůsobenou vodivostí a emisním koeficientem.
- Vnitřní povrch tvoří jedna dynoda, ale její potenciál se od vstupu postupně zvyšuje.
- Na vstup dopadne elektron(y) -> násobící efekt, zisk až 10^8 .
- Vstupní signál musí být malý -> stínění záporným prostorovým nábojem -> snížení zisku.
- **Iontová zpětná vazba:** špatné vakuum -> emitovaný elektron ionizuje zbytkovou atmosféru -> iont putuje na vstup kanálku a vybudí další sekundární emisi -> zisk není úměrný měřenému signálu.
- Tento jev lze potlačit vhodným zakřivením kanálku.

Aplikace SEEE

- Kanálový násobič se nedodává zataven v evakuované baňce, je tedy nutné ho umístit do vysokého vakua v měřící aparatuře.
- **Kanálová destička** – velký počet paralelně spojených přímých kanálků o vnitřním průměru 25 μm až 50 μm a zesílením 10^3 .
- Destička má většinou kruhový průřez několik cm.
- Používá se k zesílení obrazu v kombinaci s fotokatodou nebo k zesílení slabého signálu např. v hmotnostním spektrometru.

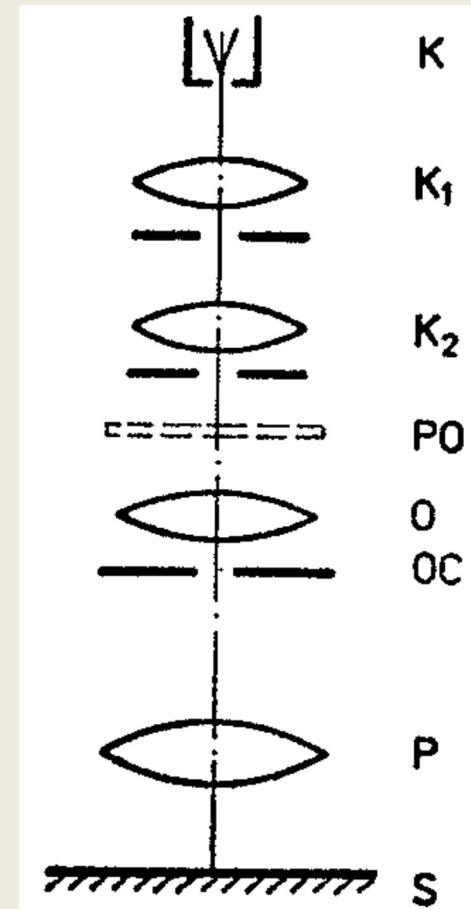


Elektronová mikroskopie

- Vznik elektronového mikroskopu díky omezením optického mikroskopu. Jeho rozlišovací schopnost je v řádu stovek nm -> Rayleighovo kritérium: $\Delta = 1,22 \frac{\lambda f}{D}$
- Pro menší vlnové délky neexistují kvalitní materiály s požadovanými optickými vlastnostmi.
- S výhodou můžeme využít vlnových vlastností elektronů. Např. pro energii elektronů v řádu 50 keV až 100 keV je vlnová délka 10^{-12} m.
- Tyto elektrony pronikají látkou a lze je fokusovat magnetickým a elektrickým polem.
- Existují dva typy mikroskopů:
 - **Transmisní elektronový mikroskop**
 - **řádkovací (skenovací) elektronový mikroskop.**

Elektronová mikroskopie

- Transmisní mikroskop se skládá:
 - ze žhavené katody K
 - kondenzorových čoček K_1 , K_2 spolu s vymezuujícími clonami (průřez svazku 1 až 100 μm , proud 0,1 až 1 μA)
 - pozorovaným vzorkem PO ve formě tenké samonosné vrstvy
 - čočky objektivu O a projektoru P (fokusují prošlý svazek na stínítko, fotografickou, luminiscenční desku)
 - objektivová clona OC (odstraní elektrony, které byly rozptýleny do většího úhlu)
 - stínítko S
- Důležitý je kontrast pozorovaného obrazu. Vzniká rozptylem elektronů v látce – *rozptylový kontrast*.



Elektronová mikroskopie

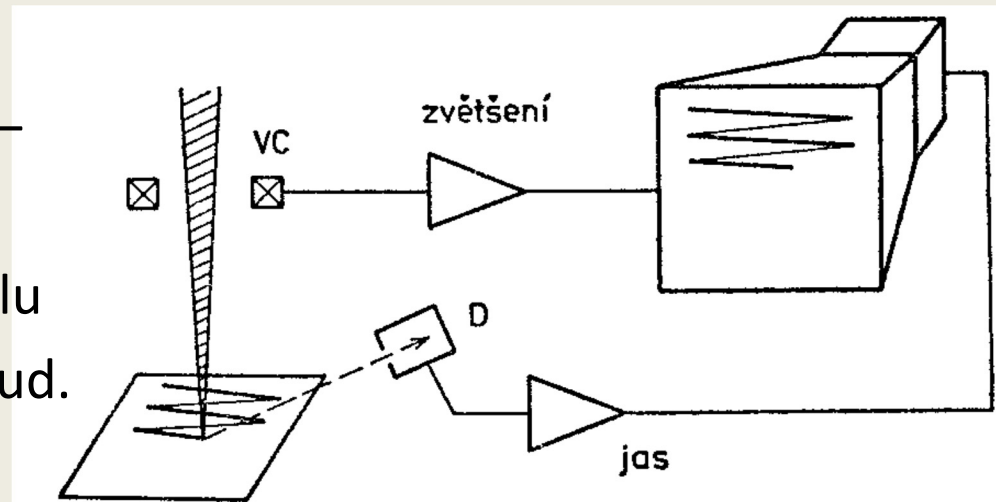
- Pak se tmavé a světlé místo na stínítku odpovídá místům látky s různou hustotou a tloušťkou -> elektronový svazek je různě zeslaben.
- *Difrakční kontrast* – vzniká u krystalické látky a objektivová clona pomáhá odstranit difraktované svazky a nechá projít jen přímé.
- Pozorování v *tmavém poli* naopak umožní objektivovou clonou nechat projít některý difrakční paprsek a přímé paprsky odklonit.
- Zvětšení dosahuje minimálně 10^6 a rozlišovací schopnosti $5 \cdot 10^{-10}$ m.
- Pokud zajistíme mechanickou a elektronickou stabilizaci tak lze dojít až k teoretické rozlišovací schopnosti $2 \cdot 10^{-10}$ m.
- Moderní mikroskopy jsou schopné dosáhnout energií až 1 MeV.

Elektronová mikroskopie



Elektronová mikroskopie

- U skenovacího mikroskopu je elektronový svazek vychylován a rastruje povrch látky.
- Detektor D zachybuje odražené nebo sekundární elektrony -> proud je úměrně převáděn na jas na obrazovce synchronně s vychylováním svazku.
- Kontrast souvisí s rozdílem atomových čísel – *Z-kontrast*.
- Dále pak s různým sklonem povrchu vzorku vůči paprsku – *topografický kontrast*.
- Koeficient odrazu závisí na úhlu dopadu -> odlišný emisní proud.



Elektronová mikroskopie

- Kontrast mohou způsobovat i jiné fyzikální jevy: kanálování elektronů podél význačných krystalografických rovin, různě orientované magnetické domény, atp.
- Velký rozsah zvětšení: na jednom přístroji 5× až 1 000 000×.
- Rozlišení 10 nm až 0,5 nm.
- Má velmi vysokou hloubku ostrosti.
- Právě sekundární elektrony nám nesou informaci o reliéfu vzorku.
- Odražené elektrony nesou informaci o složení vzorku díky závislosti koeficientu odrazu na atomovém čísle Z.
- Metoda EDS umožňuje detekovat charakteristické RTG záření vzniklé dopadem elektronů -> analýza složení materiálu.

Elektronová mikroskopie

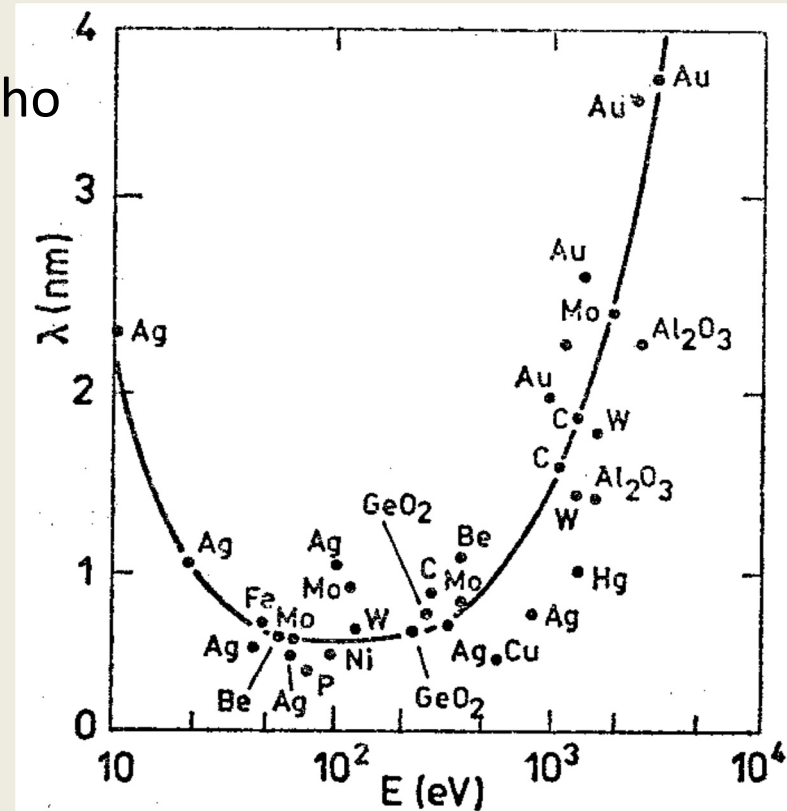


Spektroskopie emitovaných elektronů

- Dopad elektronů na povrch pevné látky může vyvolat emisi tzv. Augerovských elektronů (komplementární jev k charakteristickému RTG záření).
- Metoda AES (Augerova elektronová Spektroskopie) je jedna z nejrozšířenějších metod výzkumu povrchů.
- Na energetickém spektru odražených elektronů vidíme slabé linie (píky) -> odpovídajícím charakteristickým přechodům atomů.
- Nutná podmínka: energie Augerova elektronu se průchodem pevnou látkou do vakua nesmí změnit.
- Hloubka vzniku A. elektronu <-> střední volná dráha nepružné srážky.
- Tato závislost je velmi podobná pro různé materiály.

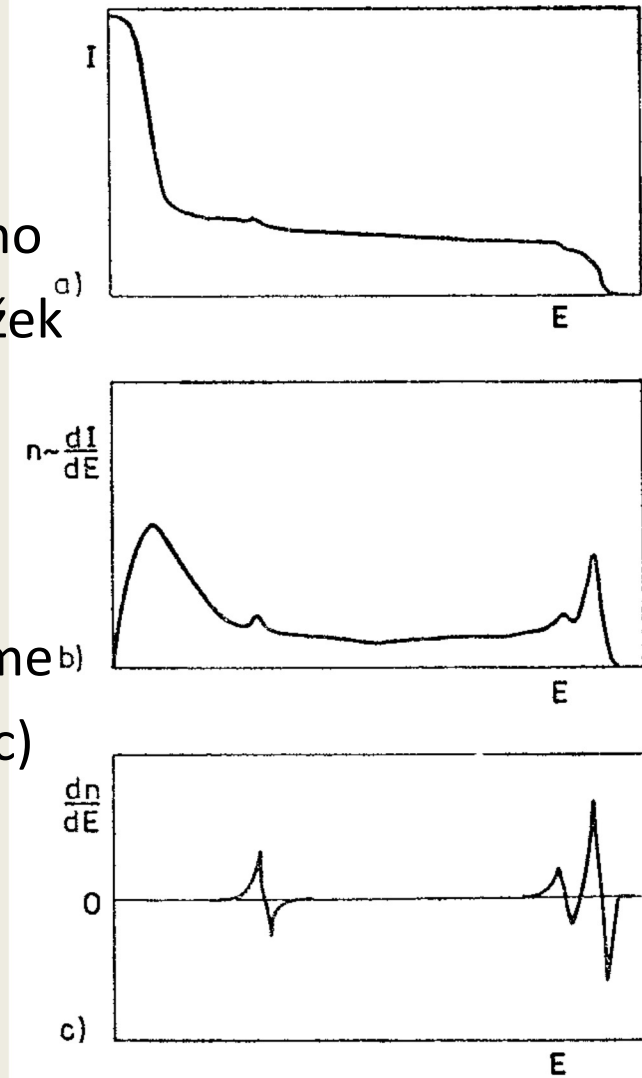
Spektroskopie emitovaných elektronů

- Pro energie 20 eV až 200 eV excitovaného elektronu je λ minimální.
- λ odpovídá jednotkám monovrstev.
- Tyto elektrony mi nesou informaci o povrchu.
- Je zřejmé, že velký vliv na signál budou mít adsorbované atomy.
- Augerův spektrometer:
 - Zdroj primárních elektronů
 - Precizní energetický analyzátor s vysokým rozlišením
- AES je častou součástí elektronového mikroskopu.



Spektroskopie emitovaných elektronů

- Měříme závislost proud na energii – obr. a).
- Nejčastěji k tomu použijeme metody brzdného pole $E_{kin} \geq U/e \rightarrow$ sférický kolektor a sada mřížek k omezení sekundárních el. z kolektoru.
- Derivací proudu podle energie získáme distribuci počtu elektronů n – obr. b).
- Augerovské píky jsou velmi slabé $\rightarrow$ derivujeme $n(E)$ podle $E \rightarrow$ polohy píku se zvýrazní – obr. c)
- Poloha augerovských píku odpovídá danému atomu.
- Kvantitativní analýza je nesnadná.

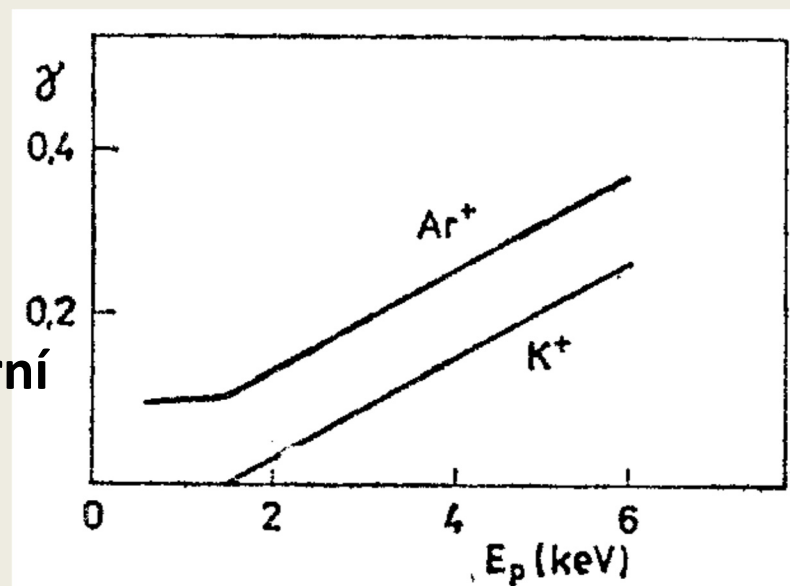


Spektroskopie emitovaných elektronů

- Speciální metodou charakterizace povrchu je **spektroskopie charakteristických ztrát**.
- Primární elektrony tvoří monochromatický svazek ozařující samonosnou vrstvu -> měříme energetické spektrum prošlých elektronů -> je podobné AES.
- Energetické spektrum vykazuje jemnou strukturu – slabé píky a absorpční hrany vzdálené o ΔE od primární energie.
- Viz. pík P na grafu na str. 17 přednášky 11.
- Elektrony utrpěly tzv. charakteristickou ztrátu energie ΔE – generování fononů, plazmonů nebo ionizaci vnitřních hladin u absorpčních hran.
- Umožňuje nám to studovat jevy, jež jsou původcem char. ztrát.

Iont elektronová sekundární emise

- Iont dopadá na povrch pevné látky s určitou kinetickou energií.
- Může dojít k emisi elektronů, iontů nebo neutrálů z povrchu.
- Koeficient iont elektronové sekundární emise γ – poměr proudu iontů a elektronů.
- Jak je vidět pro iont Ar^+ na W povrchu, jde o dva jevy přispívající k sekundární emisi s koeficienty γ_p a γ_k .
- **Potenciální iont elektronová sekundární emise γ_p** – původ emise nezávisí na energii iontu.
- Energie emitovaného el. pochází z rekombinační energie iontu.



Iont elektronová sekundární emise

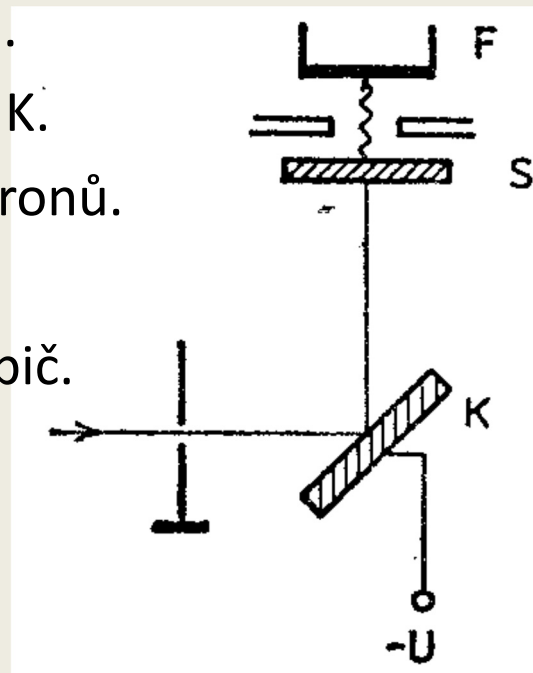
- Iont se přiblíží k povrchu -> tunelovým jevem odejde elektron z látky a rekombinuje s iontem -> uvolněná energie stačí k překonání výstupní práce z látky pro druhý elektron -> oba elektrony musí opustit látku!!!
- Ionizační potenciál iontu $E_i > 2\chi$ pro kovy nebo $E_i > 2(E_g + E_a)$ u polovodiče.
- Např. ionizační energie Ar je 15,76 eV a K 4,34 eV, výstupní práce W je 4,52 eV -> sekundární emise nastává jen pro iont Ar.
- Uplatňuje se nejvíce u iontů inertních plynů na kovových površích. Koeficient potenciálové IESE roste s nábojem iontu.
- **Kinetická iont elektronová sekundární emise γ_k** – má prahovou kinetickou energii dopadajících iontů.

Iont elektronová sekundární emise

- Koeficient emise lineárně roste s energií iontů až dojde k nasycení a případnému poklesu.
- γ_k je pro kovy menší než pro dielektrika.
- Látka s vysokým γ_k má i vysoký koeficient elektron elektronové sekundární emise.
- γ_k závisí na úhlu dopadu iontů. U monokrystalu záleží na tom, jestli iont kanáluje podél krystalografických rovin -> minimum koeficientu.
- Úhlové rozdělení emitovaných elektronů je kosinové pro polykrystalickou látku a energetická distribuce elektronů se podobá Maxwellovu rozdělení s maximem u energie 5 eV až 8 eV.
- Mechanismus jevu je podobný EESE.

Iont elektronová sekundární emise

- Iont při průniku do látky excituje elektrony do vodivostního pásu.
- Iont ionizuje nízko položené hladiny $\rightarrow$ díra rekombinuje $\rightarrow$ uvolněná energie je převzata dalším elektronem, který se dostane do vodivostního pásu.
- Aplikace: měření extrémně malých iontových toků.
- Iontový svazek je urychlen na konverzní elektronu K.
- Protože $\gamma > 1 \rightarrow$ zesílení signálu emitovaných elektronů.
- Elektrony dopadají na scintilátor S.
- Vzbuzené fotony procházejí okénkem na fotonásobič.
- Lze takto měřit iontové proudy v řádu 10^{-21} A.



Katodové rozprašování

- Emise neutrálních atomů při dopadu iontu na povrch se nazývá **katodové rozprašování** -> rozprašovací výtěžek.
- Uvolňují se jednotlivé atomy, molekuly, či clustery.
- Povrch je stále v pevné fázi -> teplota se příliš nezvýší.
- Prahová energie rozprašování – u kovů mezi 5 eV až 40 eV.
- S rostoucí energií výtěžek roste, dosahuje maxima (1-10) kolem kinetické energie 10^5 eV a pak klesá.
- Energetické rozdělení rozprášených částic má maximum na energii přibližně odpovídající polovině vazbové energii atomu do pevné látky (jednotky eV).
- Rozprášení částice nesou relativně velkou energii.

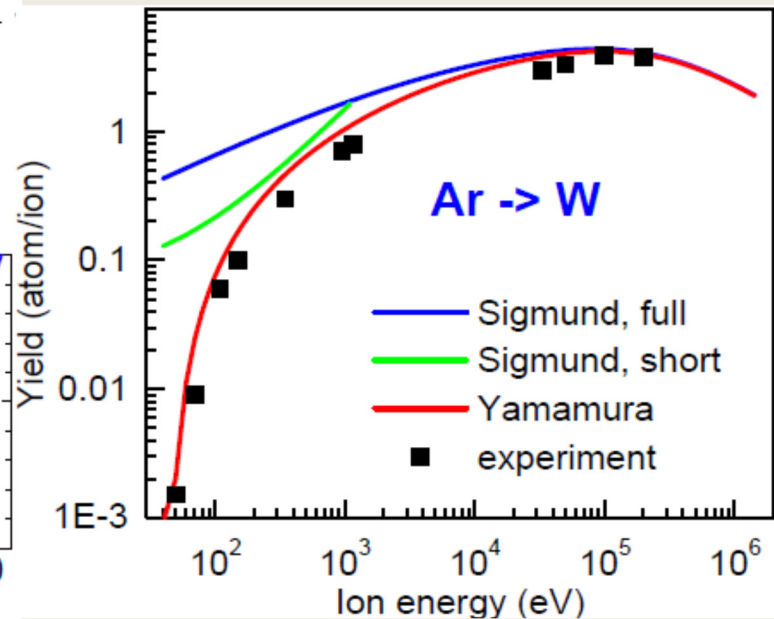
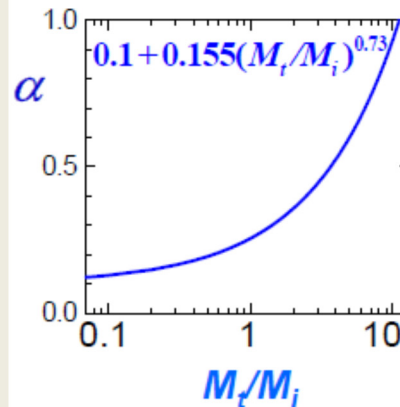
Katodové rozprašování

- Peter Sigmund vytvořil na základě určitých zjednodušení (kaskádové předávání hybnosti iontu atomům terče) analytický model pro výpočet odprašovacího výtěžku.
- Pro energii iontu $0,1 < E < 1$ keV platí, že výtěžek lze vyjádřit:

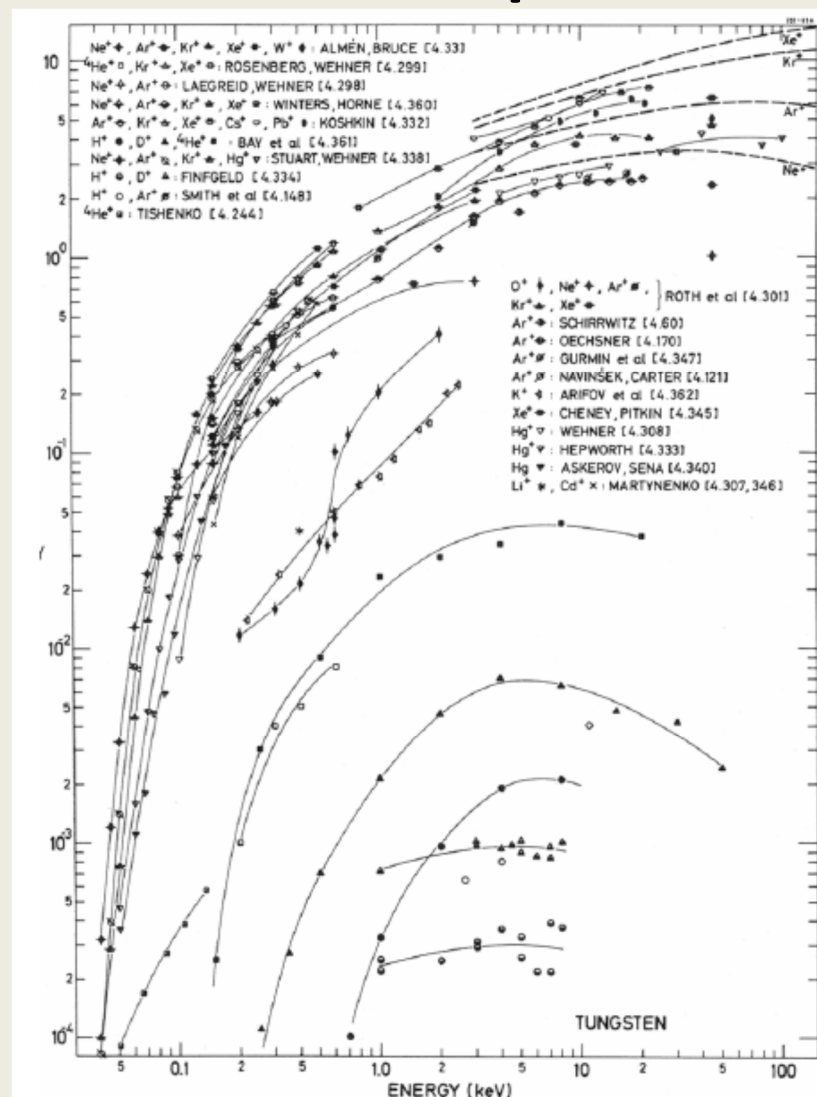
$$Y(E) = \frac{3}{4\pi^2} \alpha (M_t / M_i) \frac{\gamma E}{U}$$

$$\gamma = \frac{4M_t M_i}{(M_t + M_i)^2}$$

- U – sublimační ener.
- α – bezrozměrný koef.

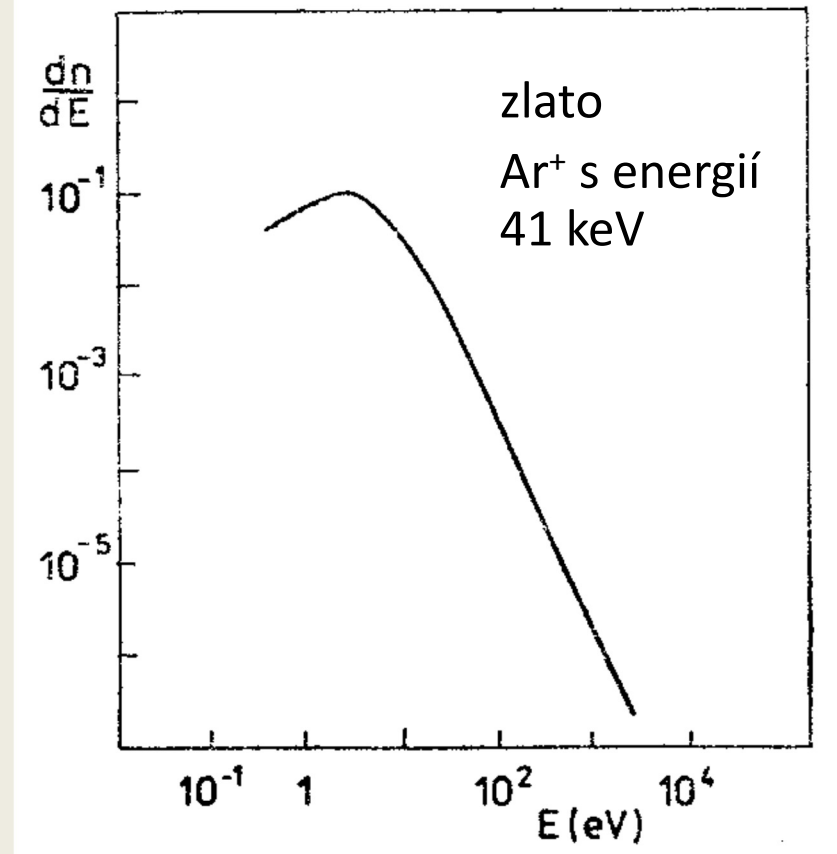
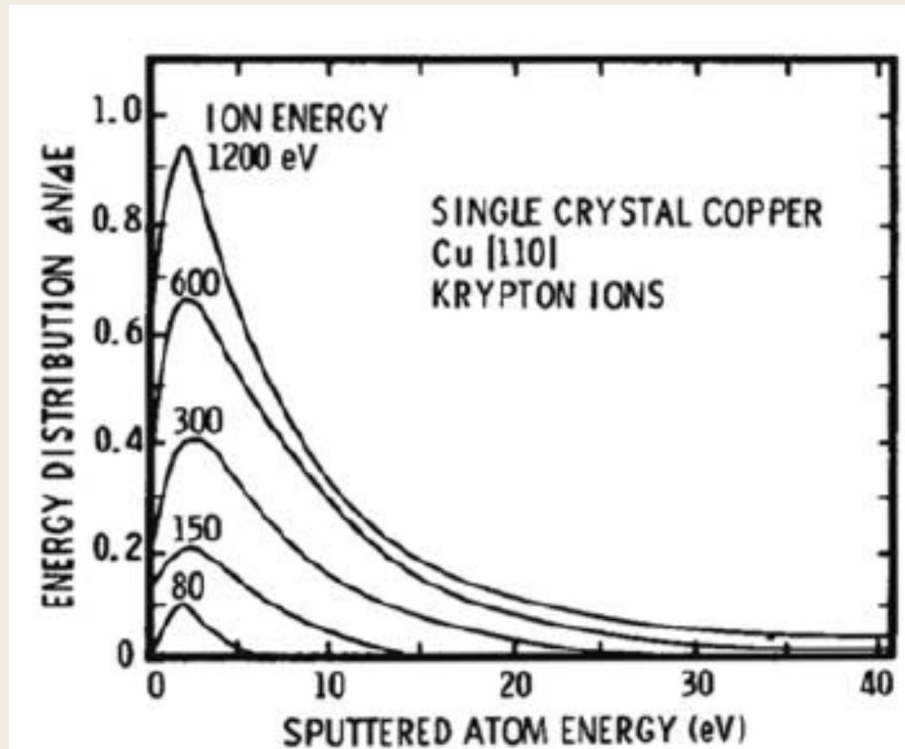


Katodové rozprašování



Katodové rozprašování

- Energetická distribuce rozprášených částic.

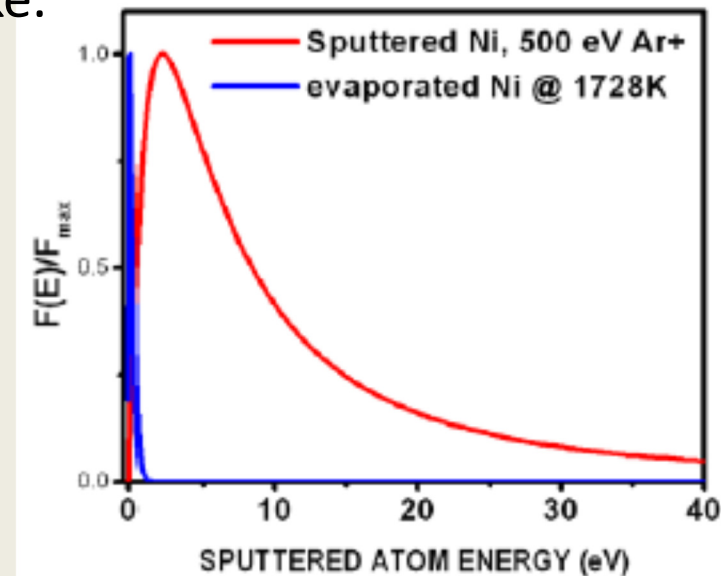


Katodové rozprašování

- Energetickou distribuci lze popsat Thompsonovým vztahem:

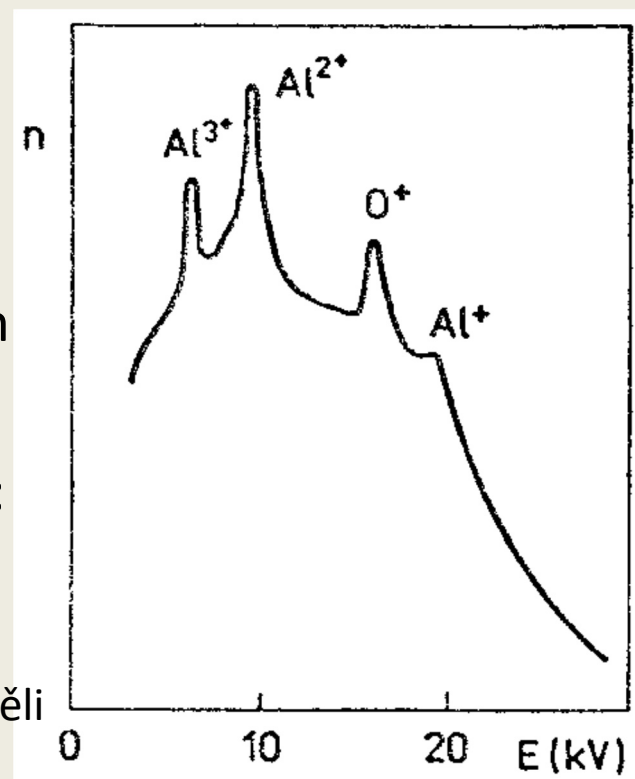
$$F(E) \propto \frac{E}{(E+U)^3} \left(1 - \left(\frac{E+U}{\gamma E_{ion}} \right)^{1/2} \right) \approx \frac{E}{(E+U)^3}$$

- Úhlové rozdělení rozprášených částic je blízko kosinovému pro látky polykrystalické.
- Výtěžek významně roste s atomovým číslem dopadajících iontů.
- Teoretický popis rozprašování je neúplný a velmi komplikovaný.
- Energie rozprášených částic významně překonává energii odpařených atomů.



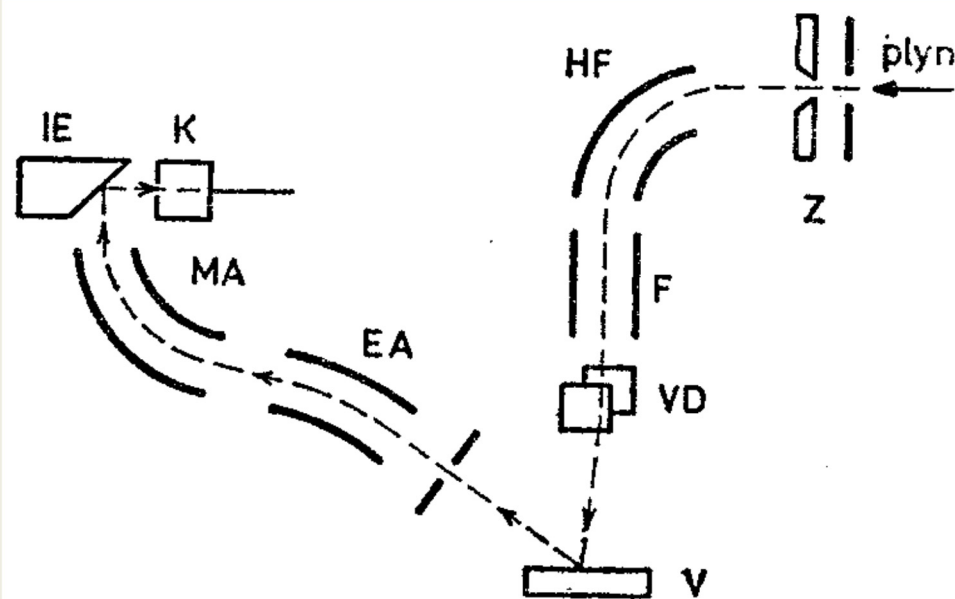
Sekundární ion iontová emise

- Je to obdoba rozprašování, ale atom terče přejde do ionizovaného stavu ještě když je součástí terče.
- Je to složitý proces, do kterého vstupují také vodivostní elektrony látky.
- Koeficient iont iontové sekundární emise je def. jako poměr dopadajících ku emitovaným iontům.
- Energetické rozdělení emitovaných iontů má:
 - spojité pozadí; díky interakci s primárními ionty, které prošly už mnoha srážkami
 - píky odpovídající iontům s různým nábojem a utrpěli jedinou srážku blízko povrchu.



Sekundární ion iontová emise

- Teorie opět velmi komplikovaná a dodnes neúplná.
- Sekundární ionty slouží jako zdroj informace o složení látky v místě dopadu primárních iontů.
- Hmotnostní spektroskopie sekundárních iontů - SIMS



Obr. 9.33. Schéma spektrometru pro spektrometrii sekundárních iontů (SIMS): *Z* — zdroj iontů, *HF* — hmotový filtr, *F* — fokusační systém, *VD* — vychylovací destičky, *V* — vzorek, *EA* — elektrostatický analyzátor, *MA* — magnetický analyzátor, *IE* — iont-elektronový měnič, *K* — kolektor elektronů

Sekundární ion iontová emise

- Svazek primárních iontů je rozmítán po ploše studovaného vzorku -> šířka svazku asi 1 μm .
- Sekundární ionty jsou fokusovány do energetického a hmotnostního analyzátoru.
- Proud měřený kolektorem hmotnostního analyzátoru je synchronizován s rozmítáním primárního svazku iontů.
- Lze získat mapu rozložení prvků na povrchu nebo mohu udělat hloubkový profil -> tato metoda ničí zkoumaný vzorek.
- Metoda je velmi citlivá (10^{-4} ppm). Kvantitativní měření je komplikované.
- Obdobou je metoda GDOES, kdy měřím intenzitu OES čáry odprášených částic, které jsou excitovány v plazmatu.