

Kapitola 1

Literatura

1. Ch. Kittel, Úvod do fyziky pevných látek, Academia, Praha 1985
2. L. Eckertová, Elektronika povrchů, SPN, Praha 1983
3. Hlávka, skripta, Univerzita J. E. Purkyně, Brno
4. L. Eckertová (ed.), Metody analýzy povrchů - elektronová spektroskopie, Academia, Praha 1990
5. L. Frank, J. Král (ed.), Metody analýzy povrchů - iontové, sondové a speciální metody, Academia 2002
6. A. Zangwill, Physics at Surfaces, Cambridge University Press 1988
7. P. E. J. Flewitt, R. K. Wild, Physical Methods for Materials Characterisation, IOP Publishing, Bristol 1994

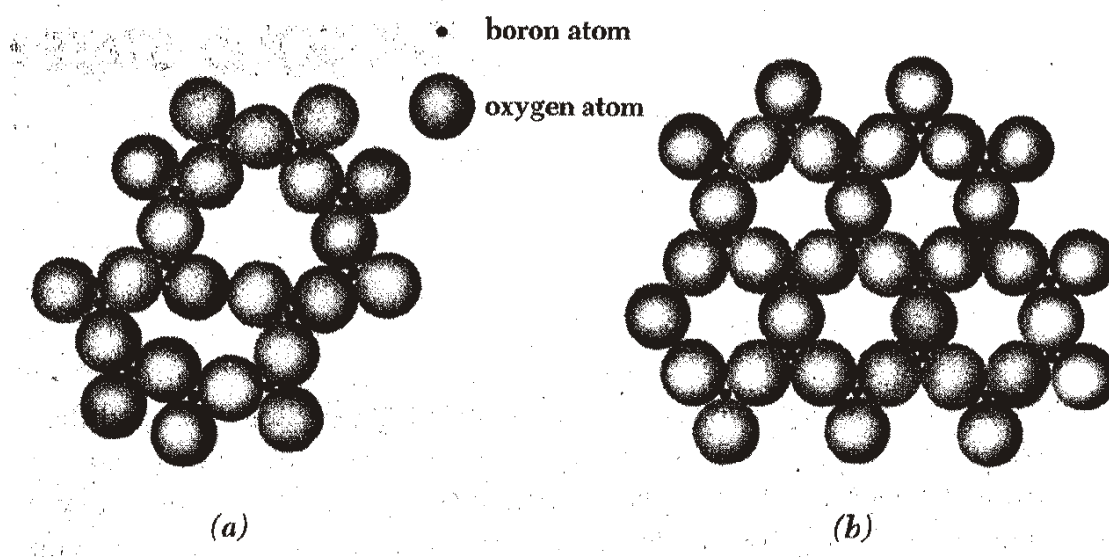
Kapitola 2

Krystalické a amorfní pevné látky

Většina pevných látek jsou krystaly, takže atomy, ionty nebo molekuly, ze kterých jsou složeny, tvoří tří-dimenzionální strukturu. V krystalické látce tedy existuje dalekodosahové uspořádání. Jiným látkám toto uspořádání chybí a můžeme je považovat za super-podchlazené kapaliny, jejichž tuhost je důsledkem extrémně vysoké viskozity. Amorfní látky ovšem vykazují uspořádání na krátkou vzdálenost. Rozdíl mezi krystalickými a amorfními látkami můžeme demonstrovat např. na příkladu oxidu bóru B_2O_3 , který tvoří obě formy. Atom bóru je obklopen třemi atomy kyslíku, což představuje krátkodosahové uspořádání. V krystalu B_2O_3 jsou kyslíkové atomy uspořádány do hexagonální struktury (viz obr. 2.1).

2.1 Krystalová struktura

- Struktura všech krystalů je popsána pomocí **mřížky** a skupiny atomů (**báze**, spojených s každým mřížkovým bodem).
- Mřížka je definována takovými třemi **základními (elementárními) translačními vek-**



Obrázek 2.1: Dvoudimenzionální schéma B_2O_3 : a) amorfní B_2O_3 vykazující pouze krátkodosahové uspořádání b) krystalický B_2O_3 s dalekodosahovým uspořádáním

tory \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} , že uspořádání atomů vypadá zcela stejně, je-li pozorováno z libovolného bodu \vec{r} , nebo z bodu

$$\vec{r}' = \vec{r} + u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}, \quad (2.1)$$

kde u, v, w jsou libovolná celá čísla.

- Rovnoběžnostěn definovaný základními (elementárními) translačními vektory se nazývá **základní (elementární) buňka**.
- Mřížka a její translační vektory se nazývají **primitivní** (prosté), jestliže každé dva body \vec{r}, \vec{r}' , z nichž seskupení atomů vypadá stejně, vždy splňují (2.1) s vhodně vybranými celými čísly u, v, w .
- Primitivní translační vektory definují **primitivní buňku**. Předchozí definice zaručuje, že jde o nejmenší možnou základní buňku dané struktury.
- Primitivní translační vektory často používáme k definici **krystalových os**. Mohou být však použity i jiné translační vektory, jestliže jsou jednodušší.
- **Operace mřížkové translace** je definována jako rovnoběžné posunutí celého krystalu o translační vektor

$$\vec{T} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}, \quad (2.2)$$

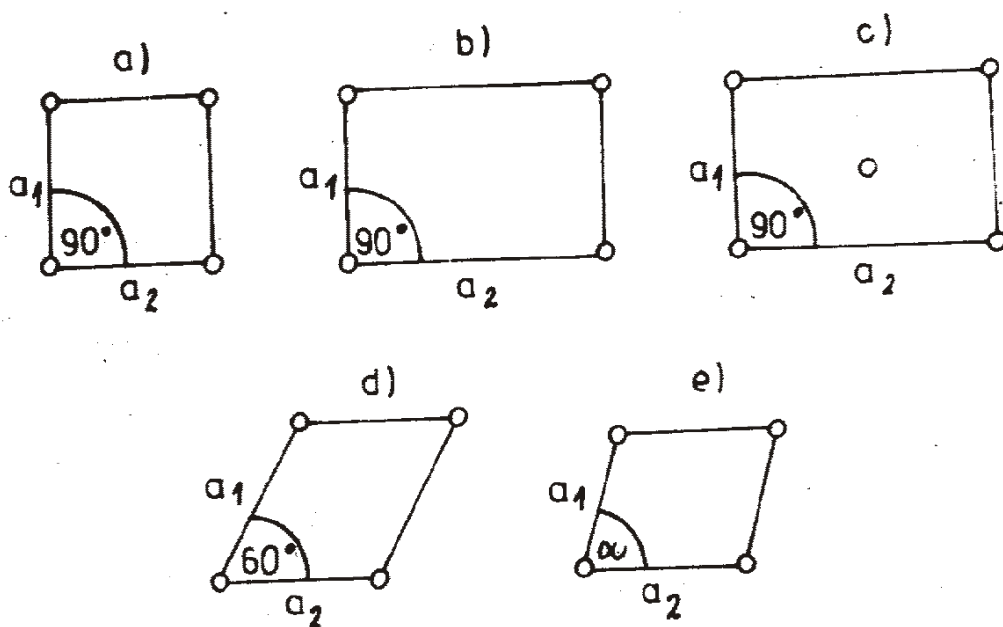
- **Operace symetrie** převádějí krystalovou strukturu samu v sebe. Mezi ně patří operace mřížkových translací (2.2), bodových operací (rotace, zrcadlení) a dále složené operace vytvořené kombinací translací a bodových operací.

Při popisu krystalové struktury je třeba vyjasnit tři důležité otázky:

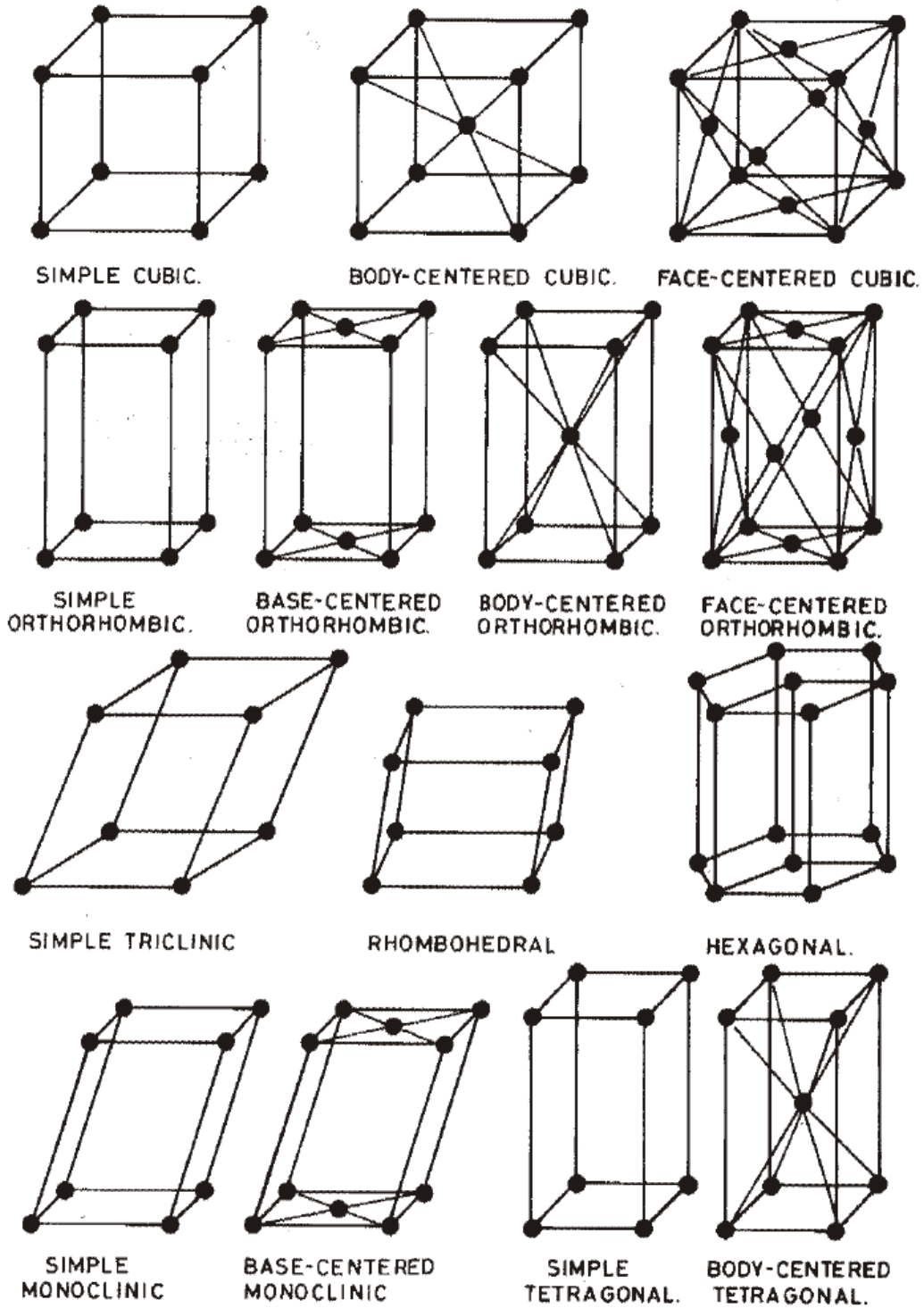
1. **jaká je mřížka** (pro určitou strukturu jich může být více),
2. **jaké základní translační vektory** $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ budeme používat při popisu mřížky (pro danou mřížku je možné zvolit více než jeden soubor základních translačních vektorů) a
3. **jaká je báze** (tu můžeme zvolit až po té, co jsme vybrali mřížku a základní translační vektory).

Ve **dvou dimenzích** existuje **5 Bravaisových mřížek** (jedna obecná a čtyři speciální splňující bodové grupy symetrie): čtverečná, pravoúhlá prostá, pravoúhlá centrovaná, šesterečná a kosoúhlá.

Ve **třech dimenzích** vyžadují bodové grupy symetrie **14** různých (jeden obecný a 13 speciálních) typů Bravaisových mřížek. Čtrnáct typů mřížek je vhodně seskupeno do sedmi krystalových soustav (kubická, ortorombická, triklinická, romboedrická, hexagonální, monoklinická a tetragonální) podle sedmi typů elementárních buňek. Poloha a orientace libovolné krystalové roviny jsou určeny třemi body roviny, které leží na krystalových osách. Polohy bodů se vyjádří pomocí mřížkových konstant. Převrácene hodnoty těchto čísel se převedou na tři celá čísla, která mají stejný vzájemný poměr (obvykle se volí nejmenší čísla). Výsledek se zapíše v kulatých závorkách ve tvaru (hkl) .



Obrázek 2.2: 2D krystalové mřížky



Obrázek 2.3: 3D krystalové mřížky

Kapitola 3

Vazby v pevných látkách

- iontová
- kovaletní
- kovová
- Van der Waalsova

3.1 Iontová vazba

K iontové vazbě dochází pokud atomy s nízkou ionizační energií (ztrácejí lehce elektrony, tj. stávají se kladnými ionty) interagují s atomy s vysokou elektronovou afinitou (lehce elektrony přijímají, tj. stávají se zápornými ionty). Jde tedy o vazbu mezi kladným a záporným iontem, která je důsledkem elektrostatické interakce. V rovnovážné konfiguraci iontového krystalu musí být odpudivé síly stejně nabitých iontů menší než přitažlivé síly opačně nabitých iontů. Vylučovací princip kvantové mechaniky pak zabraňuje přiblížení iontů příliš blízko k sobě, neboť vyžaduje obsazení vyšší energetických stavů, pokud se elektronové orbitály atomů začínají překrývat.

Ionizační energie atomů se periodicky mění v závislosti na atomovém čísle, jak je ukázáno na obr. 3.1. Není těžké nahlédnout důvod této závislosti. Např. atomy alkalických kovů (skupina I periodické tabulky prvků) mají jeden s elektron mimo uzavřenou podslupku. Elektrony ve vnitřních slupkách částečně stíní vnější elektron od náboje jádra $+Ze$, takže efektivní náboj, který přitahuje tento elektron je spíše e než $+Ze$. Stačí tedy vynaložit relativně málo energie, abychom tento jeden elektron od atomu oddělili. Čím je atom větší, tím je elektron dále od jádra a potřebujeme nižší energii. Zvyšování ionizační energie v jedné z "period" je způsobeno zvyšováním náboje jádra, zatímco počet stínících elektronů zůstává konstantní. Opačným extrémem než alkalické kovy jsou halogeny, které se snaží doplnit si vnější p slupku o jeden chybějící elektron. Halogeny mají vysokou elektronovou afinitu (viz tabulka 3.1) Elektronová afinita je definovaná jako energie uvolněná, když je prvku přidán jeden elektron. Elektronové konfigurace všech iontů podílejících se na vazbě odpovídají uzavřeným elektronovým slupkám nejbližše stojících inertních plynů. Rozdělení elektronového náboje u atomů inertních plynů je kulově symetrické, takže lze očekávat, že směrovanost vazby je velmi nízká.

Obecně je v iontovém krystalu každý iont obklopen tolika ionty opačného znaménka, kolik se jich vejde, což vede k maximální stabilitě krystalu. Relativní velikost jednotlivých typů iontů tedy určuje typ krystalové struktury. Nejčastěji se vyskytují dva typy: plošně nebo prostorově centrovaná kubická mřížka. Prvním typem je např. krystal NaCl (obr. 3.2), kde každý atom má

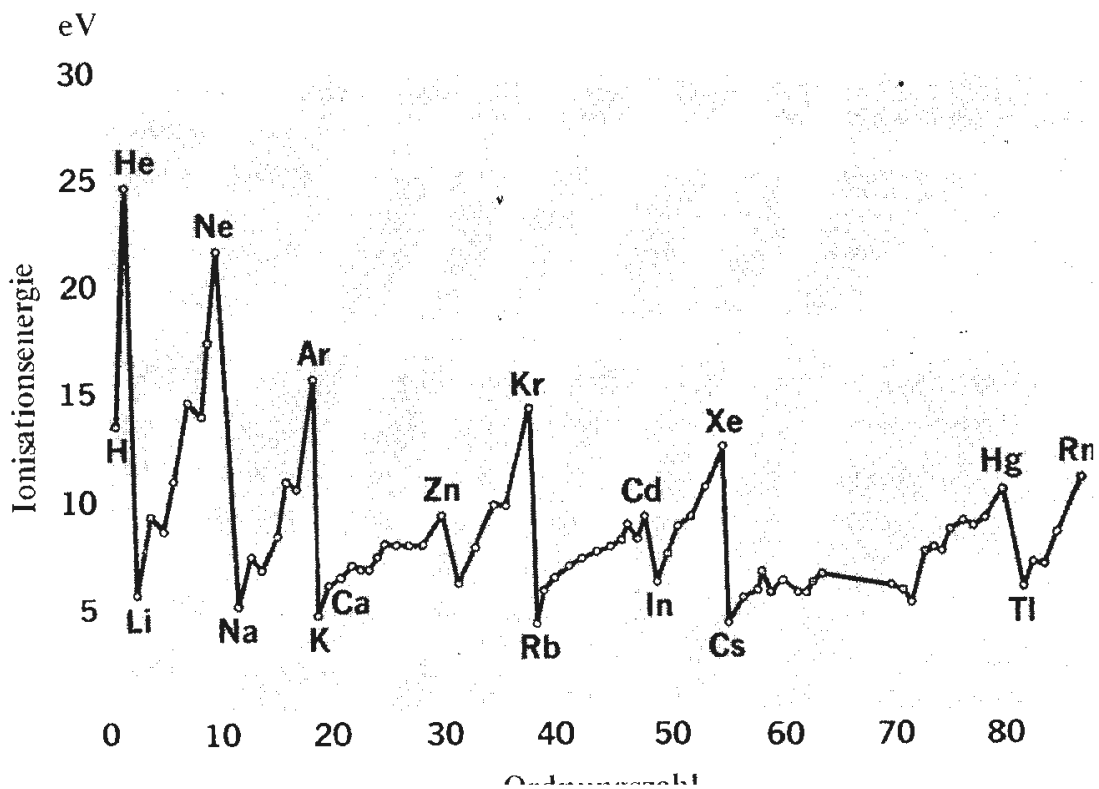
6 nejbližších sousedů jiného typu, protože velikost atomů Na a Cl se dosti liší. Ke druhému typu patří např. krystal CsCl (obr. 3.3) - tyto atomy mají podobnou velikost, a každý má tedy osm nejbližších sousedů druhého druhu.

Kohezní energie krystalu je energie, která se uvolní, když vytvoříme s individuálních neutrálních atomů krystal. Základním příspěvkem ke kohezní energii iontového krystalu je potenciální Coulombovská energie iontů $V_{Coulomb}$. Uvažujme iont Na^+ v NaCl. Jeho nejbližšími sousedy je šest iontů Cl^- ve vzdálenosti r , takže

$$V_1 = -\frac{6e^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (3.1)$$

Dalšími nejbližšími sousedy je 12 Na^+ , každý ve vzdálenosti $\sqrt{2}r$, tj.

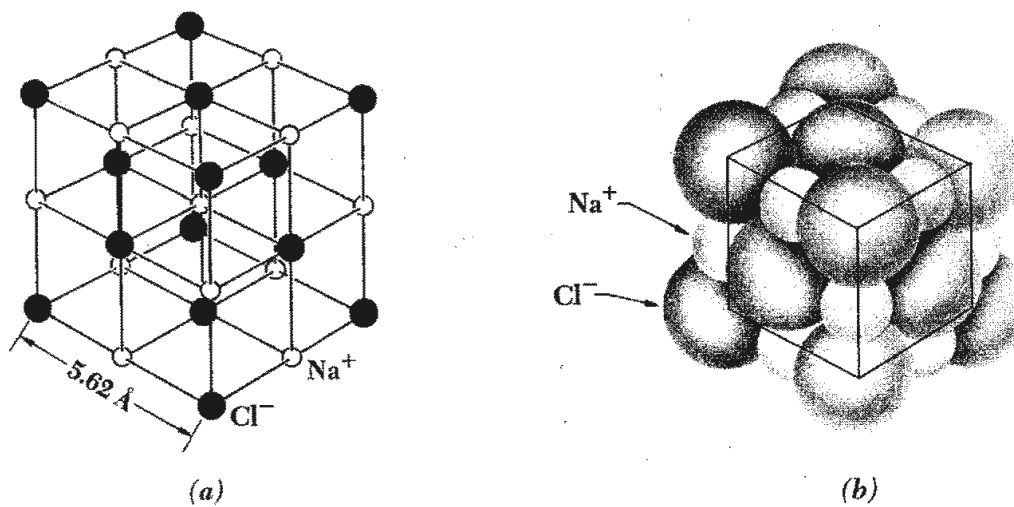
$$V_2 = +\frac{12e^2}{4\pi\epsilon_0\sqrt{2}r}. \quad (3.2)$$



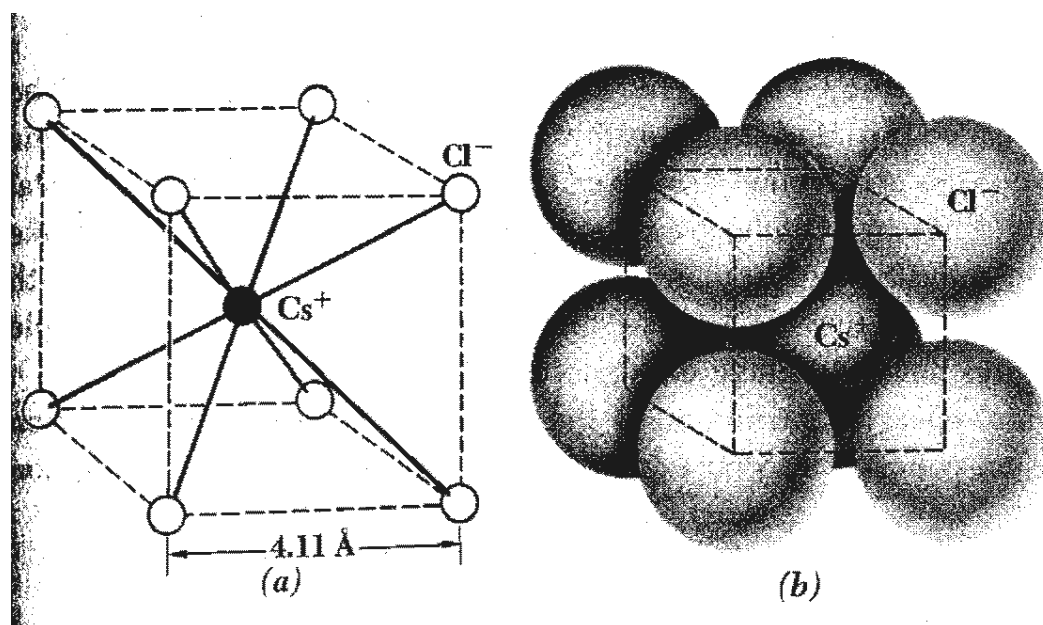
Obrázek 3.1: Ionizační energie atomů v závislosti na atomovém čísle.

Tabulka 3.1: Elektronové afinity halogenů v eV.

| | |
|-------|------|
| fluór | 3,45 |
| chlór | 3,61 |
| bróm | 3,36 |
| iód | 3,06 |



Obrázek 3.2: Znázornění krystalu NaCl.



Obrázek 3.3: Znázornění krystalu CsCl.

Když uděláme sumaci přes celý krystal, dostaneme

$$\begin{aligned} V_{Coulomb} &= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \dots \right) \\ &= -1,748 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \\ &= -\alpha \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \end{aligned} \quad (3.3)$$

Konstanta α se nazývá Madelungova konstanta krystalu a má stejnou hodnotu pro krystaly stejné struktury. Její hodnota pro jednoduché krystalové struktury se pohybuje mezi 1,6 a 1,8.

Příspěvek odpudivé síly k celkové potenciální energii krystalu může být aproximativně zapsán jako

$$V_{odpuď} = \frac{B}{r^n}. \quad (3.4)$$

Znaménko je kladné, což odpovídá odpudivé interakci a závislost r^{-n} , kde n je velké číslo, koresponduje s krátkodosahovým charakterem síly. Celková potenciální energie krystalu je tedy

$$\begin{aligned} V &= V_{Coulomb} + V_{odpuď} \\ &= -\frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{B}{r^n}. \end{aligned} \quad (3.5)$$

V rovnovážném případě separace iontů na vzdálenost r_0 musí být V minimální

$$\left(\frac{dV}{dr} \right)_r = 0, \quad (3.6)$$

takže

$$B = \frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 n} r_0^{n-1} \quad (3.7)$$

a celková potenciální energie je

$$V = -\frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right). \quad (3.8)$$

Hodnota exponentu n je přibližně 9. V krystalu NaCl je $r_0 = 2,81 \text{ \AA}$, takže $V = -1,27 \times 10^{-18} \text{ J} = -7,97 \text{ eV}$. Protože nemůžeme počítat každý iont více než jedenkrát, je pouze polovina této hodnoty kohezní energií na jeden iont. Musíme ale počítat také s energií potřebnou k přenosu jednoho elektronu mezi Na a Cl, což se rovná rozdílu mezi ionizační energií $+5,14 \text{ eV}$ pro Na a elektronovou afinitou $-3,61 \text{ eV}$ pro Cl, tj. $+1,53 \text{ eV}$. Každý atom tedy přispívá polovinou této hodnoty, takže celková kohezní energie na jeden atom je $E_{\text{kohez}} = (-3,99 + 0,77) \text{ eV/atom} = -3,22 \text{ eV/atom}$.

Mnoho iontových krystalů jsou tvrdé materiály díky pevnosti jejich vazeb a mají vysoký bod tání. Zároveň jsou také křehké, protože skluz atomů je omezen střídáním kladných a záporných iontů. Polární kapaliny je mohou rozpouštět.

3.2 Kovalentní vazba

Kovalentní vazba je vazbou elektronových párů neboli chemickou homeopolární vazbou. Je to nejrozšířenější typ chemické vazby mezi atomy. Elektrony vytvářející vazbu mají tendenci k částečné lokalizaci v oblasti mezi dvěma atomy spojenými vazbou a vždy opačný spin. Kovalentní krystaly např. diamant, Si, SiC. Kohezní energie je $3\text{--}5 \text{ eV/atom}$.

3.3 Van der Waalsova vazba

All atoms and molecules, even inert-gas atoms such as those of helium and argon, exhibit weak, short-range attractions for one another due to *van der Waals forces*. These forces were proposed a century ago by the Dutch physicist Johannes van der Waals to explain observed departures from the ideal-gas law. The explanation of the actual mechanism of the force, of course, is more recent.

Van der Waals forces are responsible for the condensation of gases into liquids and the freezing of liquids into solids in the absence of ionic, covalent, or metallic bonding mechanisms. Such familiar aspects of the behaviour of matter in bulk as friction, surface tension, viscosity, adhesion, cohesion, and so on, also arise from these forces. As we shall find, the van der Waals attraction between two molecules r apart is proportional to r^{-7} , so that it is significant only for molecules very close together.

3.3.1 Polar-polar attraction

We begin by noting that many molecules, called *polar molecules*, have permanent electric dipole moments. An example is the H_2O molecule (Fig. 3.7), in which the concentration of electrons around the oxygen atom makes that end of the molecule more negative than the end where the hydrogen atoms are. Such molecules tend to align themselves so that ends of opposite sign are adjacent, as in Fig. 3.4. In this orientation the molecules strongly attract each other.

3.3.2 Polar-nonpolar attraction

A polar molecule is also able to attract molecules which do not normally have a permanent dipole moment. The process is illustrated in Fig. 3.5. The electrical field of the polar molecule causes a separation of charge in the other molecule, with the induced moment the same in direction as that of the polar molecule. The result is an attractive force. The effect is the same as that involved in the attraction of an unmagnetized piece of iron by a magnet.

It is not difficult to determine the characteristics of the attractive force between a polar and a nonpolar molecule. The electric field \vec{E} at a distance r from a dipole of moment \vec{p} is given by

$$\vec{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{\vec{p}}{r^3} - \frac{3(\vec{p}\vec{r})}{r^5} \vec{r} \right] \quad (3.9)$$

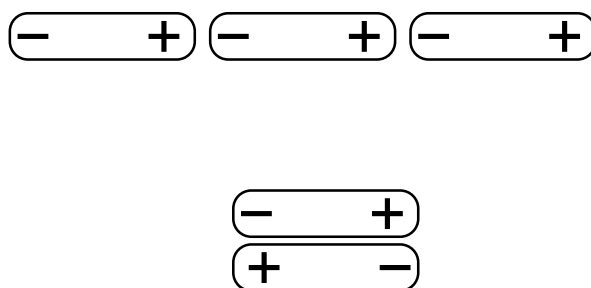
We recall from vector analyses that $\vec{p}\vec{r} = pr \cos \theta$, where θ is the angle between \vec{p} and \vec{r} . The field \vec{E} induces in the other, normally nonpolar molecule an electric dipole moment \vec{p}' proportional to \vec{E} in magnitude and ideally in the same direction. Hence

$$\vec{p}' = \alpha \vec{E} \quad (3.10)$$

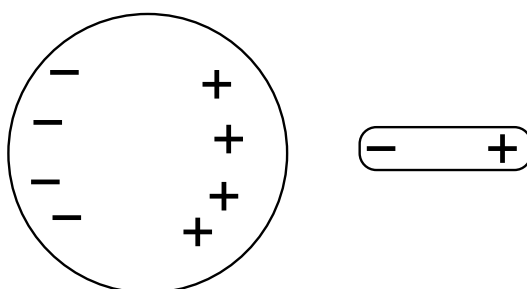
where α is a constant called the *polarizability* of the molecule. The energy of the induced dipole in the electrical field \vec{E} is

$$\mathcal{E} = -\vec{p}' \vec{E} = -\frac{\alpha}{(4\pi\epsilon_0)^2} (1 + \cos^2 \theta) \frac{p^2}{r^6} \quad (3.11)$$

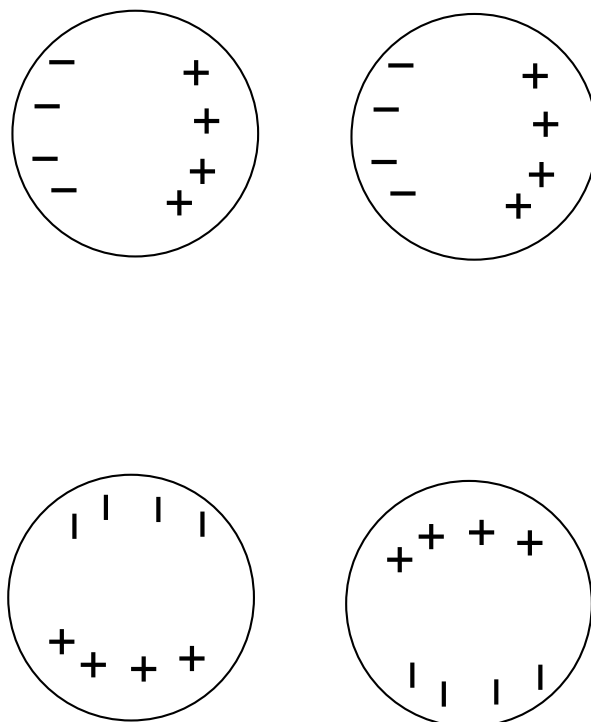
The mutual energy of the molecules that arises from their interaction is thus negative, signifying that the force between them is attractive, and is proportional to r^{-6} . The force itself is equal to $d\mathcal{E}/dr$ and so proportional to r^{-7} , which means that it drops rapidly with increasing separation. Doubling the distance between two molecules reduces the attractive force between them to only 0.8 % of its original value.



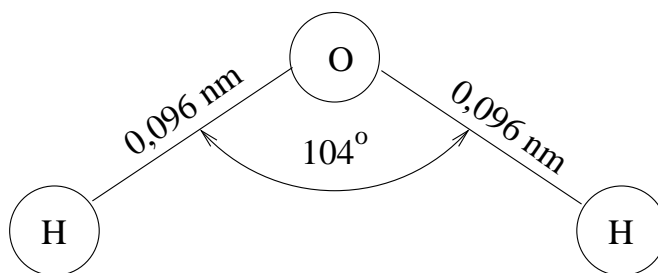
Obrázek 3.4: Polar-polar attraction



Obrázek 3.5: Polar-nepolar attraction



Obrázek 3.6: Nepolar-nepolar attraction



Obrázek 3.7: Molecule of water

3.3.3 Nonpolar-nonpolar attraction

More remarkably, two nonpolar molecules can attract each other by the above mechanism. Even though the electron distribution in a nonpolar molecule is symmetric on the average, the electrons themselves are in the constant motion and at any given instant one part or another of the molecule has an excess of them. Instead of the fixed charge asymmetry of a polar molecule, a nonpolar molecule has a constantly shifting asymmetry. When two nonpolar molecules are close enough, their fluctuating charge distributions tend to shift together, adjacent ends always having opposite sign (Fig. 3.6) and so always causing an attractive force.

3.3.4 Hydrogen bond

An especially strong type of van der Waals bond called a *hydrogen bond* occurs between certain molecules containing hydrogen atoms. The electron distribution in such an atom is so distorted by the affinity of the “parent” atom for electrons that each hydrogen atom in essence has donated most of its negative charge to the parent atom, leaving behind a poorly shielded proton. The result is a molecule with a localized positive charge which can link up with the concentration of negative charge elsewhere in another molecule of the same kind. The key factor here is the small effective size of the poorly shielded proton, since electric forces vary as r^{-2} .

3.4 Kovová vazba

Kovová vazba je tvořena vodivostními elektrony. U některých kovů přispívá interakce iontů s vodivostními elektrony významně k vazební energii, ale charakteristickým rysem kovové vazby je snížení energie valenčních elektronů v kovu ve srovnání s volným atomem. V přechodných kovech mohou dále k vazbě přispívat i vnitřní slupky elektronů.

3.4.1 Systém elektronů v kovech

Především se tento problém řeší pomocí tzv. jednoelektronové aproximace. Je však nutné zavést ještě další aproximace, např.

- přiblížení volných elektronů - umožňuje správně pochopit řadu vlastností kovů, např. měrné teplo, tepelnou vodivost, el. vodivost.
- přiblížení slabě vázaných elektronů - vysvětlení dalších důležitých jevů, jako je rozdíl mezi kovy, polokovy a izolátory, vztah mezi vodivostními a valenčními elektrony v kovu apod.

V obou případech považujeme systém elektronů za kvantový ideální plyn fermionů (max. 1 částice v daném stavu). Pak je rozdělení elektronů podle energií $n(\epsilon)$

$$n(\epsilon) = \frac{dn}{d\epsilon} = f_{\text{FD}} g(\epsilon), \quad (3.12)$$

kde $g(\epsilon)$ je rozdělení hustoty energiových stavů a f_{FD} je Fermi-Diracova statistika

$$f_{\text{FD}} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon - \mu}{kT}\right) + 1}. \quad (3.13)$$

Chemický potenciál μ , který můžeme určit z normovací podmínky na počet elektronů N

$$N = \int_0^{\infty} f_{\text{FD}} g(\epsilon) d\epsilon. \quad (3.14)$$

je funkcí teploty T .

Pro částice s $m \neq 0$, tj. $\epsilon = \vec{p}^2/2m$ je

$$g(\epsilon)d\epsilon = g_0 \frac{\int_{\epsilon}^{\epsilon+d\epsilon} d\vec{q}d\vec{p}}{h^3}, \quad (3.15)$$

kde g_0 obsahuje informace o vnitřních stupních volnosti (např. spin). Po úpravách a přihlednutí k dvojí orientaci spinu elektronu dostaneme

$$g(\epsilon)d\epsilon = \frac{4\pi L^3}{h^3} (2m)^{3/2} \epsilon^{1/2} d\epsilon \quad (3.16)$$

Při $T = 0$ připomíná f_{FD} reprezentaci Heavysidovy funkce. Hodnota rozdělovací funkce se v bodě, který nazýváme Fermiho energie $\epsilon = \mu = E_{\text{F}}$, skokem mění z 1 na 0. Fermiho energie se tedy definuje jako energie nejvyššího obsazeného stavu při absolutní nule.

Pro silně degenerovaný plyn, tj. při dostatečně nízké teplotě, je chemický potenciál roven

$$\mu = \mu_0 \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 + \dots \right), \quad (3.17)$$

kde μ_0 je chemický potenciál při absolutní nule.

Z řešením Schrödingerovy rovnice v el. poli periodického potenciálu iontových zbytků krystalu vyplývá existence pásů oddělených oblastmi energie, kterým neodpovídají žádné vlnové stavy. Tyto oblasti se nazývají **zakázané pásy**. Pro chování látky v el. poli je důležitá poloha Fermiho hladiny vzhledem k zakázanému pásu.

3.5 A summary of physical and mechanical properties associated with interatomic bonds

| Property | Ionic | Covalent | Metallic | Van der Waals |
|------------|--|---|--|--|
| | Non-directional; Structures of high coordination | Directional; Structures of low coordination and low density | Non-directional; Structures of high coordination and high density | Analogous to metallic bonds |
| Mechanical | Strong, hard crystals | Strong, hard crystals | Variable crystals | Weak, soft crystals |
| Thermal | High melting point, low expansion coefficient | High melting point, low expansion coefficient | Range of melting points extended liquidus range | Low melting point large expansion coefficient |
| Electrical | Weak insulator, conduction by ion transport when liquid | Insulator in solid and liquid state | Conduction by electron transport | Insulator |
| Optical | Absorption and other properties mainly of the individual ions | High refractive index, absorption different in solid and gas | Opaque, with similar properties in liquid state | Properties of individual molecules |

Kapitola 4

Typy materiálu

Tabulka 4.1: Classification of materials based on nature and applications by Bever (1986)

| Nature | Applications |
|----------------------------|---------------------------|
| Ceramics | Industrial Materials |
| Glasses | Electrical Materials |
| Metals and Alloys | Electronic Materials |
| Other Inorganic Materials | Superconducting Materials |
| Polymers | Magnetic Materials |
| Elastomers | Nuclear Materials |
| Fibres | Material for other |
| | Energy Applications |
| Composite Materials | Optical Materials |
| Wood | Biomedical Applications |
| Paper and Paperboard | Dental Materials |
| Other Biological Materials | Building Materials |

(*) M. B. Bever ed., Encyclopedia of Materials, Science and Engineering, Vol. 1 ed. R. W. Cahn, Oxford (1986), Pergamon

4.1 Ceramics

The constitution of a ceramic is usually a combination of one or more metals with a non-metallic element, usually oxygen. As a result, the atoms in a ceramic crystal are linked by a combination of ionic and covalent bonds. The combination of oxygen atoms with the metal atoms provides a strong ionic bond because oxygen, with two vacancies in the outer electron shell, effectively borrows two electrons from the neighbouring metal atoms.

If ceramic crystals were of perfectly organised structure and uniform microstructure, these materials would have mechanical properties that exceed those achieved. Indeed, failure of a ceramic is generally a consequence of a microstructural defect, or combination of defects, such as inclusions, pores, voids and distribution of irregular size grain.

4.2 Glasses

Glass is a class of materials that does not crystallise when cooled from the molten state and, therefore, does not have long range periodicity within the atomic structure. A pure oxide glass consists of a random three-dimensional network of atoms where each oxygen atom is bonded to two atoms of metals, such as boron and each metal atom is bonded with three oxygen atoms. However, there are many type of glasses and in the case of silica glass, each metal atom is bonded with four oxygen atoms producing a more complex atomic configuration. The addition of fluxing atoms such as sodium reduces the number of bond cross links.

The major constituents of glasses are in two separated regions of the Periodic Table, Group VI (O, Si, Se and Te) and Groups I and II (used primarily as fluxes).

4.3 Metals and Alloys

Metals and alloys are opaque, lustrous and relatively heavy, easily fabricated and shaped, have good mechanical strength and high thermal and electrical conductivity. All these properties are a consequence of the metallic bonds. In general, they form one of the face centred cubic (fcc), body centred cubic (bcc) or hexagonal close packed (hcp) structures.

The overall mechanical properties of metals and alloys are controlled by the crystal lattice defects, such as dislocations and vacancies. Mechanical and chemical properties can be modified by the addition of alloying elements in varying proportion.

4.4 Polymers

Polymers are by definition materials composed of long-chain molecules, typically 10 to 20 nm, that have been developed as a consequence of the linking of many smaller molecules, monomers. The combination of tensile strength and flexibility make these materials attractive.

If the molecular chains are packed side by side, the molecules form an array with a crystalline structure. Natural polymers have complex microstructure comprising a mixture of crystalline and amorphous material. In the case of polymeric materials, the interatomic bonds between molecular chains are the weak van der Waals forces, but in the crystalline structures, the chains are closer together over comparatively large distances so that the contribution of intermolecular forces has the effect of producing a more rigid material. To develop stronger, more rigid, polymers:

1. production of a crystalline structure (polyethylene, nylon)
2. formation of a strong covalent bond between the molecular chains by cross linking (vulcanising raw rubber by heating with the controlled addition of sulphur atoms)

4.5 Composite Materials

A composite material was originally considered to be a combination of two materials but now this class of material is regarded as any combination which has particular physical and mechanical properties. The concept of composite materials has led to the design and manufacture of a new range of structural materials that are generally lighter, stiffer and stronger than anything previously manufactured.

- natural composites: wood - cellulose fibres provide tensile strength and flexibility and lignin provides the matrix for binding and adds the property of stiffness; bone - strong, but soft, protein collagen and the hard, brittle mineral apatite.
- synthetic composites: combining individual properties such as strong fibres of a material (for example carbon) in a soft matrix (such as an epoxy resin)

Kapitola 5

Fyzika čistých povrchů

5.1 Úvod

Fyzikální povrch je zřejmě něco jiného než povrch ve smyslu matematickém (myšlená nekonečně tenká rovina na rozhraní mezi pevnou látkou a vakuem, příp. plynem). Mluvíme-li ve fyzice o povrchu, máme zpravidla na mysli povrchovou vrstvu látky, jejíž vlastnosti jsou nějak odlišné od vlastností objemu, tj. jsou ovlivněny tím, že symetrie sil působících v látce je z jedné strany narušena chybějícími atomy a většinou i adsorbovanými cizími částicemi.

Obecně nelze stanovit, jak tlustá je povrchová vrstva. Je to různé u různých látek a liší se to též podle toho, kterou vlastnost máme konkrétně na mysli. vcelku lze říci, že je to jedna až několik málo atomových vrstev.

S povrchem jsou spojeny změněné fyzikální vlastnosti a nové jevy, protože povrchové atomy jsou obklopeny okolními atomy asymetricky:

- povrchové napětí,
- povrchový prostorový náboj,
- výstupní práce,
- povrchové stavy
- povrchové kmity - amplitudy kmitů povrchových atomů jsou větší a frekvence nižší než pro atomy v objemu,
- relaxace krystalické mřížky (atomy se mírně posunou z rovnovážné polohy),
- rekonstrukce (vznik nové pravidelné struktury)
- adsorpce

5.2 Termodynamický přístup

Zavádí pojem volné povrchové energie neboli povrchového napětí.

5.3 Elektronika povrchů

Objevuje se pojem povrchového prostorového náboje, výstupní práce ovlivněné vlastnostmi povrchu a povrchových stavů.

5.4 Výstupní práce

Vzhledem k tomu, že se pohybujeme při teplotách do 1000 K, zanedbáme rozdíl mezi Fermiho energií a chemickým potenciálem a budeme předpokládat, že elektrony obsazují stavy s energií nejvýše rovnou **Fermiho energii** E_F . Rozdíl mezi energií dna valenčního pásu a energií elektronů ve vakuu označíme E_{af} (**elektronová afinita**). Výstupní práce je pak

$$\chi = E_{af} - E_F. \quad (5.1)$$

Energii můžeme odečítat buď od energie vakua, nebo ode dna vodivostního pásu.

Průběh potenciálového valu na rozhraní kov-vakuum je ve skutečnosti složitější. Potenciální energie je periodickou funkcí souřadnic a je ovlivněna povrchem. Kromě toho se při pohybu elektronu uplatní polarizační jevy a též vliv elektrické dvojvrstvy, která se na povrchu může vytvořit atd.

Výstupní práci můžeme rozdělit na tu část závisující na objemových vlastnostech materiálu (jeho pásové struktuře) $\chi_0 = \phi_v - \mu$ a část povrchovou $\Delta\phi_s = \phi_s - \phi_v$, kde ϕ_s je potenciální energie elektronu u povrchu. Pak

$$\chi = \Delta\phi_s + \chi_0. \quad (5.2)$$

Rozdíl výstupních prací různých krystalových ploch je způsoben právě rozdíly v povrchové složce výstupní práce $\Delta\phi_s$.

5.4.1 Kontaktní potenciál

Uvažujme dva kovy mající rozdílné elektrochemické potenciály μ_1, μ_2 . Jestliže ve vnějším prostoru je $\vec{E} = 0$, je celková energie klidového elektronu vně těles rovna jeho energii ve vakuu. Nechť $\chi_1 > \chi_2$. Dojde-li k el. kontaktu, začnou elektrony z kovu (2) s menší výstupní prací přecházet z hladiny $\epsilon > -\mu_1$ na odpovídající hladiny v kovu (1). Kov (1) se tedy začne nabíjet záporně a kov (2) kladně \Rightarrow vznik el. pole mezi povrchy kovů; energie klidového elektronu u povrchu kovu (1) se bude zvyšovat ve srovnání s energií v nekonečnu; u kovu (2) se bude naopak snižovat. **Hladiny elektrochem. potenciálů se vyrovnají a výstupní práce elektronů se díky vytvořenému el. poli nezmění.** Mezi libovolným bodem nad povrchem prvního kovu a libovolným bodem nad povrchem druhého tělesa bude existovat **kontaktní rozdíl potenciálů**

$$eV_{\text{kont}} = \chi_1 - \chi_2. \quad (5.3)$$

Pole kontaktního potenciálu existuje nejen mezi povrchy různých těles s různými výst. pracemi, ale i mezi částmi povrchu jediného tělesa, jestliže tyto části mají různé výstupní práce.

5.4.2 Výstupní práce polovodičů a dielektrik

Z hlediska elektronové teorie je i výstupní práce polovodičů a dielektrik dána jako rozdíl hladiny elektrochemického potenciálu (v přiblížení Fermiho energie) od hladiny vakua \Rightarrow **výstupní práce termoelektrická**. Protože Fermiho energie není nejvyšší obsazenou hladinou, definuje se ještě **výstupní práce fotoelektrická**, která je dána jako energie, která postačí na excitaci elektronu z nejvyšší obsazené hladiny.

5.4.3 Měření výstupní práce pomocí kontaktního rozdílu potenciálů

Musí být známa výstupní práce referenčního povrchu.

- metoda kondenzátorová: stanovuje se kontaktní rozdíl potenciálů mezi dvěma povrchy tvořícími kondenzátor (většinou ve vakuu) s kapacitou C . Jestliže tuto kapacitu budeme měnit, poteče střídavý proud

$$i = U \frac{dC}{dt}, \quad (5.4)$$

kde U je napětí mezi deskami kondenzátoru. Pokud nevkládáme žádné napětí zvenčí, je $U = V_{\text{kont}}$. Pokud vložíme napětí stejné velikosti jako V_{kont} , ale opačného směru, nepoteče obvodem žádný proud.

- metoda posuvu voltampérových charakteristik: Měříme-li VA charakteristiku diody, nastává (při zachování určitých podmínek) nasycení při nulovém rozdílu potenciálů mezi katodou a anodou. Toto napětí je dáno vnějším vkládaným napětím a kont. rozdílem potenciálů $\sim \chi_k - \chi_a$. Jestliže chceme sledovat jen průběžné změny výstupní práce anody, měříme posun VA charakteristiky.

5.4.4 Změna výstupní práce s teplotou

- u kovů: hodnota chem. potenciálu s teplotou poněkud klesá. Současně poněkud klesá i E_{af} , protože klesá povrchový náboj, vytvářející potenciálový skok kov-vakuum. Ve většině případů lze teplotní závislost výst. práce aproximovat lineárním vztahem

$$\chi(T) = \chi(T_0) + \alpha(T - T_0), \quad (5.5)$$

přičemž α mívá hodnotu 10^{-4} – 10^{-5} eV/K.

- u polovodičů a izolátorů: chem. potenciál se zejména u polovodičů mění s teplotou velmi silně. Pro vlastní polovodič nebo izolátor

$$\chi(T) = E_{\text{af}} + \frac{E_g}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{N_c}{N_v}, \quad (5.6)$$

kde E_g je šířka zakazaného pásu, E_{af} je el. afinita, N_c a N_v jsou efektivní hustoty stavů ve vodivostním resp. valenčním pásu. Pro polovodič typu N při slabé ionizaci donorů:

$$\chi(T) = E_{\text{af}} + \frac{\Delta E_D}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{N_c}{N_D}, \quad (5.7)$$

kde ΔE_D a N_D je aktivační energie a hustota donorových stavů. Při silné ionizaci donorů, tj. v oblasti vyšších teplot

$$\chi(T) = E_{\text{af}} + \frac{kT}{2} \ln \frac{N_c}{N_D}. \quad (5.8)$$

Pro polovodič typu P s akceptorovou hladinou E_A analogicky

$$\chi(T) = E_{\text{af}} + E_g - \frac{\Delta E_A}{2} - \frac{kT}{2} \ln \frac{N_v}{N_A}, \quad \text{resp.} \quad \chi(T) = E_{\text{af}} + E_g - \frac{kT}{2} \ln \frac{N_v}{N_A}. \quad (5.9)$$

5.4.5 Závislost výstupní práce na el. poli

Aplikujeme-li u povrchu zkoumaného kovu el. pole o intenzitě E , pak se změní průběh síly působící na elektrony v bezprostřední blízkosti povrchu. Kromě síly zrcadlení

$$F_0 = \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 x^2} \quad (5.10)$$

přitahující elektron zpět do kovu, bude působit vnější el. síla, urychlující elektron směrem ven:

$$F(x) = F_0(x) - eE. \quad (5.11)$$

V určité vzdálenosti od povrchu x_k bude výsledná síla $F(x)$ právě rovna nule a pro $x > x_k$ bude elektron pouze urychlován od povrchu. Výstupní práce bude tedy v tomto případě rovna

$$\begin{aligned} \chi &= \int_0^{x_k} (F_0(x) - eE) dx = \int_0^{\infty} F_0 dx - \int_{x_k}^{\infty} F_0 dx - \int_0^{x_k} eE dx \\ &= \chi_0 - \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 x_k} - eE x_k = \chi_0 - e\sqrt{\frac{eE}{4\pi\epsilon_0}}. \end{aligned} \quad (5.12)$$

Tato závislost výstupní práce na vnějším el. poli bývá označována jako **Schottkyho jev**.

5.5 Povrchové stavy a zahnutí pásů na povrchu

Povrchové stavy:

- rychlé (ustavení rovnováhy s objemem nastává s relaxační dobou $\tau \approx 10^{-8}$ s, hustota závisí na metodě zpracování povrchu a u dobře vyleptaných polovodičů bývá $10^{11}-10^{12}$ cm^{-2})
 - Tammovy povrchové hladiny - díky přerušení periodicity potenciálu krystalové mřížky povrchem dojde k vytvoření dalších dovolených stavů, jak vyplývá ze Schrödingerovy rovnice. Jejich vlnová funkce exponenciálně klesá směrem od rozhraní a mohou ležet i v pásu zakázaných energií.
 - Shockleyho povrchové hladiny - povrchové (lokalizované) hladiny se objeví až pro takovou hodnotu mřížkové konstanty, pro kterou dojde k překrývání vlnových funkcí příslušných dvěma sousedním pásů dovolených energií v nekonečném krystalu.
 - stavy spojené s existencí adsorbovaných vrstev, povrchovými defekty krystalové mříže
- pomalé (relaxační doba ms až hodiny, hustota může dosahovat $10^{14}-10^{15}$ cm^{-2})
 - stavy spojené s tenkou vrstvičkou oxidu, s existencí nábojů jak na povrchu tak i v jejím objemu (poloha i koncentrace se silně mění s podmínkami okolního prostředí a může se měnit i v čase, v některých případech mohou tyto stavy splynout v povrchový pás).

Povrchové hladiny mohou mít charakter

- donorů - pro $E_{D_s} < E_F$ jsou tyto hladiny obsazené, tj. neutrální; pro $E_{D_s} > E_F$ jsou neobsazené, tj. ionizované - kladné.
- akceptorů - pro $E_{A_s} < E_F$ jsou tyto hladiny obsazené, tj. záporné; pro $E_{D_s} > E_F$ jsou neobsazené, tj. neutrální.

5.6 Termoemise

Dodáváme-li pevné látce teplo, roste počet kmitů její mříže a roste též energie elektronů, takže některé mohou dosáhnout energií dostatečných k překonání povrchového potenciálového valu a mohou být při vhodném směru své rychlosti emitovány z povrchu. Tento proces budeme popisovat kvantově statisticky \Rightarrow vycházíme ze F-D rozdělení rychlostí elektronů a integrací spočítáme počet těch z nich, jejichž část energie příslušející impulsu ve směru proti povrchu má hodnotu dostatečnou k překonání výstupní práce.

Počet elektronů v kovu, které mají impuls v rozmezí (p_x, p_y, p_z) až $(p_x + dp_x, p_y + dp_y, p_z + dp_z)$:

$$N(p)dp_x dp_y dp_z = \frac{g_0}{h^3} \frac{dp_x dp_y dp_z}{\exp\left(\frac{p^2/2m - \mu}{kT}\right) + 1}, \quad (5.13)$$

kde $g_0 = 2$ je statistická váha stavu. Souřadnici z zvolíme ve směru kolmém na povrch pevné látky. Budeme hledat počet elektronů s energií v intervalu $< p_z, p_z + dp_z >$. Po integraci v polárních souřadnicích ($\int \frac{1}{e^x + 1} dx = x - \ln(1 + e^x)$) a substitucí $\epsilon = p_z^2/2m$ dostaneme

$$N(\epsilon)d\epsilon = \frac{\pi g_0 m}{h^3} \sqrt{\frac{2m}{\epsilon}} kT \ln\left(1 + e^{-\frac{\epsilon - \mu}{kT}}\right) d\epsilon. \quad (5.14)$$

Násobíme-li tento výraz z-složkou rychlosti $v_z = \sqrt{\frac{2\epsilon}{m}}$ dostaneme počet elektronů s energií v daném rozmezí, které dopadnou na jednotku povrchu za jednotku času

$$\nu(\epsilon)d\epsilon = \frac{2\pi g_0 m}{h^3} kT \ln\left(1 + e^{-\frac{\epsilon - \mu}{kT}}\right) d\epsilon. \quad (5.15)$$

Elektrony, které mají vyjít z povrchu, musí splňovat podmínku $\epsilon \geq E_{af}$. Výraz (5.15) nelze v obecném případě integrovat. Za předpokladu $(\epsilon - E_F)/kT \gg 1$ se vztah (5.15) zjednoduší

$$\nu(\epsilon)d\epsilon = \frac{2\pi g_0 m kT}{h^3} e^{-\frac{\epsilon - \mu}{kT}} \quad (5.16)$$

a hustotu emisního proudu dostaneme integrací výrazu (5.16), přičemž bychom měli respektovat ještě skutečnost známou z kvantové mechaniky, že existuje určitá pravděpodobnost odrazu elektronů na povrchové bariéře $R(\epsilon)$

$$i = e \int_{E_{af}}^{\infty} [1 - R(\epsilon)] \nu(\epsilon) d\epsilon. \quad (5.17)$$

$R(\epsilon)$ se počítá pro jistý předpokládaný tvar bariéry použitím nějaké aproximace. Pro jednoduchost budeme předpokládat, že ji můžeme nahradit nějakou střední hodnotou $\bar{R} = 1 - \bar{D}$ a integrací pak dostáváme

$$i = \bar{D} \frac{4\pi m e k^2}{h^3} T^2 e^{-\frac{E_{af} - \mu}{kT}} = \bar{D} A_0 T^2 e^{-\chi/kT}. \quad (5.18)$$

Konstanta \bar{D} by se němela pro různé kovy příliš lišit. Z experimentů však vyplývá, že konstanta $\bar{D} A_0$ se pro různé kovy značně liší. Je to proto, že jsme zatím neuvažovali teplotní závislost výst. práce. Když do vztahu (5.18) dosadíme vztah (5.5), dostaneme tzv. **Richardson-Dushmanovu rovnici**

$$i = \bar{D} A_0 T^2 \exp(-\alpha/k) \exp\left(-\frac{\chi(T_0) - \alpha T_0}{kT}\right) = A T^2 \exp\left(-\frac{e\psi}{kT}\right), \quad (5.19)$$

kde **Richardsonova konstanta** A již není univerzální konstantou, nýbrž je charakteristická pro daný materiál a $e\psi$ je **redukovaná** neboli **Richardsonova výstupní práce**.

5.6.1 Měření výstupní práce termoelektrickými metodami

- Pomocí Richardsonovy přímky: můžeme určit výstupní práci i Richardsonovu konstantu A . Do grafu se nanáší exp. hodnoty $\ln(i/T^2)$ jako fce $1/T$. Je třeba zajistit, aby se měření proudu uskutečňovalo v režimu nasyceného proudu, tj. aby v měřícím systému nehráli roli prostorové náboje. To znamená, že mezi emitující katodu a anodu musí být vloženo dostatečně velké napětí. Při větších napětích se pak ovšem uplatňuje Schottkyho jev, takže naměřené hodnoty by měly být správně extrapolovány na nulové vnější pole. Musíme měřit dostatečně přesně teplotu katody (pyrometrická metoda nebo pomocí změn odporu žhaveného vlákna).
- Metoda kalorimetrická: emitované elektrony s sebou odnášejí určitou energii, tj. katoda se ochlazuje a chceme-li, aby její teplota zůstala konstantní, musíme zvětšit příkon. Energie spotřebovaná na jeden elektron je $\epsilon = \chi + 2kT = e\phi + 2kT$ a spotřebovaný výkon pro N elektronů za čas t je

$$w = \frac{Ne}{t} \left[\phi + \frac{2kT}{e} \right] = J_{\text{emis.}} \left[\phi + \frac{2kT}{e} \right]. \quad (5.20)$$

O tuto hodnotu musíme zvětšit příkon, chceme-li aby teplota katody zůstala konstantní.

$$w_z = R[(I_z + \Delta I_z)^2 - I_z^2] \approx 2RI_z \Delta I_z. \quad (5.21)$$

Známe-li odpor katody a změříme příslušné proudy můžeme spočítat výstupní potenciál (práci)

$$\phi = \frac{2RI_z \Delta I_z}{J_{\text{emis}}} - \frac{2kT}{e}. \quad (5.22)$$

5.7 Relaxace a rekonstrukce atomové struktury

Uspořádané povrchy lze rozdělit do dvou skupin

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

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

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

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

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

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

5.8 Metody získávání čistých povrchů

5.8.1 Tepelná desorpce

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

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

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

1. přímým průchodem proudu
2. radiací
3. bombardováním elektrony (z opačné strany, jinak změny na povrchu)

Výhody: experimentální jednoduchost;

Nevýhody:

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

5.8.2 Desorpce v silném el. poli

Kov je kladným pólem. Je-li el. pole dost silné (řádově 10^8 V/cm), může se hladina valenčního elektronu adsorbované látky vyrovnat s Fermiho hladinou kovu, resp. se dostat těsně nad ni. V tomto případě je umožněno protunelování elektronu do kovu. Z atomu se stává kladný iont, který je elektrostatickými silami odmrštěn od kladného povrchu kovu. Nejsnadněji lze realizovat desorpci

elektropozitivních adsorbátů, je však možné desorbovat i látky elektronegativní, ovšem potřebná pole jsou větší a může dojít i k vytrhávání vlastních atomů (tzv. vypařování v poli). Tento způsob čištění je usnadněn při zahřátí (větší migrace).

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

5.8.3 Desorpce elektronovým bombardováním

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

5.8.4 Iontové bombardování

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

Výhody:

- univerzální metoda pro libovolnou látku
- umožňuje postupné odprašování.

Nevýhody:

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

5.8.5 Čištění pomocí laserového paprsku

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

Výhody:

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

Nevýhody:

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

5.8.6 Štípání nebo lámání v ultravysokém vakuu

Vhodné pro některé monokrystaly. Čistota povrchu je dokonalá.

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

5.8.7 Využití povrchových reakcí

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

Kapitola 6

Fyzika povrchů s adsorpční vrstvou

6.1 Adsorpce, chemisorpce

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

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

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

Proudová hustota molekul plynu dopadajících na povrch je

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

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

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

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

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

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

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

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

6.2 Povrchová difuze

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

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

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

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

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

Kapitola 7

Interakce záření s materiály

7.1 Typy záření

Abychom mohli charakterizovat mikrostrukturu je nutné nechat ji interagovat s nějakým zářením (v obecném slova smyslu):

- fotony
- elektrony
- neutrony
- protony
- ionty/atomy

Tato interakce ovšem může materiál poškodit. Např.

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

Podle rozsahu poškození je třeba zvolit sekvenci metod.

7.2 Jevy způsobené dopadem fotonů

Elmag záření může interagovat buď s elektrony pevné látky (excitace na vyšší elektronové hladiny, fotoelektrické jevy) nebo s atomovou mříží (fonony). Obecně jsou fotoelektrické jevy vyvolané pohlcením elmag záření o libovolné vlnové délce, ale v užším slova smyslu jde o jevy vyvolané dopadem viditelného, infračerveného a ultrafialového světla:

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

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

$$\frac{1}{2}mv^2 = E_F \pm \delta E - E_{af} + h\nu - \Delta E. \quad (7.1)$$

Za teploty 0 K je max. kinetická energie

$$\left(\frac{1}{2}mv^2\right)_{\max} = h\nu - (E_{af} - E_F) = h\nu - \chi = h(\nu - \nu_0), \quad (7.2)$$

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

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

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - \chi - E_B, \quad (7.3)$$

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

7.2.1 Fowlerova-Dubridgeova teorie fotoemise

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

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

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

$$i_f = e\alpha \frac{4\pi mkT}{h^3} \int_{E_{af}-h\nu}^{\infty} \ln\left(1 + \exp\left(\frac{E_F - \epsilon}{kT}\right)\right) d\epsilon. \quad (7.4)$$

Po zavedení nové integrační proměnné t a substituci za x

$$t = \frac{E_F - \epsilon}{kT} \quad x = \frac{h(\nu - \nu_0)}{kT} \quad (7.5)$$

má fotoproud tvar

$$i_f = \alpha \frac{4\pi emk^2}{h^3} T^2 \int_{-\infty}^x \ln(1 + e^t) dt = \alpha A_0 T^2 f(x). \quad (7.6)$$

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

$$\begin{aligned} \text{pro } x \leq 0 : f(x) &= e^x - \frac{e^{2x}}{2^2} + \frac{e^{3x}}{3^2} - \dots \\ \text{pro } x \geq 0 : f(x) &= \frac{x^2}{2} + \frac{\pi^2}{6} - e^{-x} - \frac{e^{-2x}}{2^2} - \frac{e^{-3x}}{3^2} + \dots, \end{aligned} \quad (7.7)$$

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

$$\begin{aligned} \text{pro } \nu > \nu_0 : i_f &= \frac{\alpha A_0 h^2}{2k^2} (\nu - \nu_0)^2 \\ \text{pro } \nu < \nu_0 : i_f &= 0, \end{aligned} \quad (7.8)$$

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

7.2.2 Měření výstupní práce fotoelektricky

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

$$\ln \frac{i_f}{T^2} = \ln(\alpha A_0) + \ln f(x) = B + \Phi\left[\frac{h}{kT}(\nu - \nu_0)\right]. \quad (7.9)$$

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

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

$$i_f = \frac{\alpha A_0}{2} \left[\frac{h^2(\nu - \nu_0)^2}{k^2} + \frac{\pi^2}{3} \right], \quad (7.10)$$

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

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

$$i_f = \alpha A_0 T^2 \exp\left(-\frac{h(\nu_0 - \nu)}{kT}\right). \quad (7.11)$$

Pro tento případ tedy vychází silná exponenciální závislost.

7.2.3 Interakce vzbuzených elektronů v látce a jejich výstup do vakua

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

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

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

7.2.4 Fotoemise polovodičů

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

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

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

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

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

7.2.5 Fotokatody

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

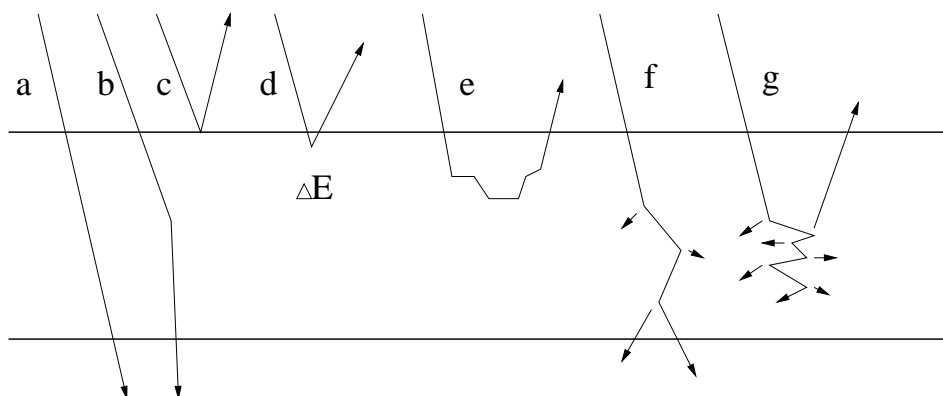
7.2.6 Interakce se zářením o velkých vlnových délkách ($\geq 1\text{mm}$)

Zahrnuje radiové a mikrovlnné frekvence. Molekula s buď magnetickými jádry nebo nespárovanými elektrony bude mít jaderné nebo elektronové stavy, které lze ovlivnit magnetickým polem. Magnetické pole sejme degeneraci elektronových hladin a dojde k jejich rozštěpení. Kombinací magnetického pole a vhodného elmag záření, může dojít k přechodu mezi těmito hladinami.

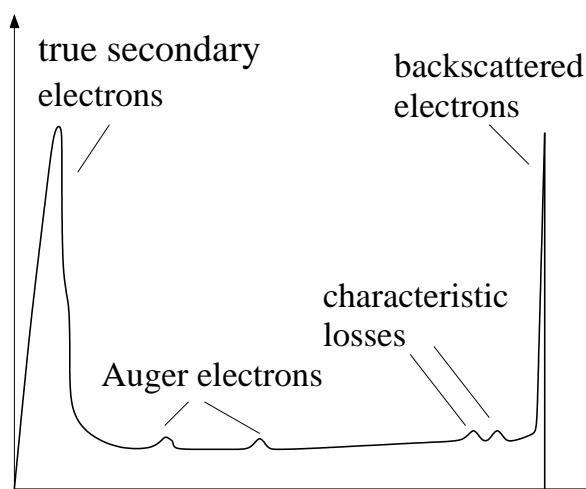
⇒ Metody NMR, ESR a EPR.

7.3 Jevy způsobené dopadem elektronů na pevné látky

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



7.3.1 Emise elektronů



Celkový proud elektronů vycházejících z látky je **proud sekundárních elektronů** v širším slova smyslu (na odraz nebo průchod). Poměr tohoto proudu I_s k proudu primárnímu I_p se nazývá **koeficient sekundární emise** $\sigma = I_s/I_p$. Rozložíme-li proud sekundárních elektronů podle energie, můžeme identifikovat jednotlivé procesy interakce.

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

$$\frac{dQ(\theta)}{d\Omega} = \frac{1}{4} \left(\frac{e^2 (Z - F(\theta))}{4\pi\epsilon_0 m_{\text{red}} g^2} \right)^2 \frac{1}{\sin^4(\theta/2)}, \quad (7.12)$$

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

$$l\lambda = 2d_{\text{hkl}} \sin \theta, \quad (7.13)$$

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

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

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

$$\omega_p = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{n_0 e^2}{m} \quad (7.14)$$

pro objemový plazmon nebo

$$\omega_s = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \epsilon_r}} = \text{(pro vakuum)} \frac{\omega}{\sqrt{2}} \quad (7.15)$$

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

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

- menší maxima, která se se změnou primární energie neposunují \Rightarrow Augerovy e^- mající pro každou látku určité charakteristické polohy

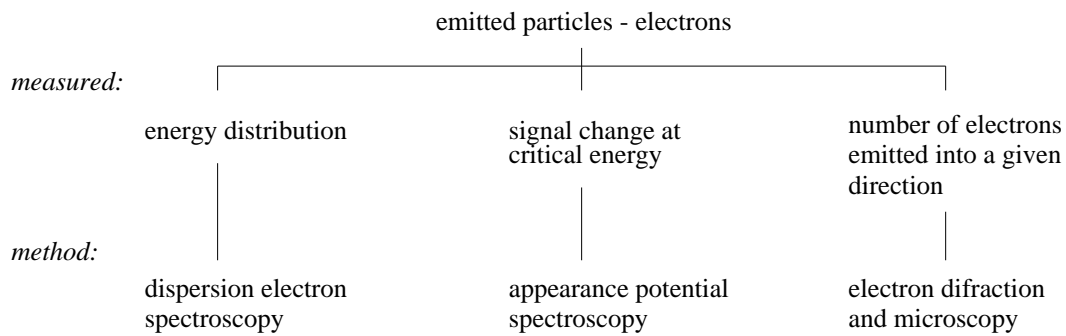
Primární e^- vyrazí e^- z některé vnitřní slupky (např. slupka K). Vzniklá díra má omezenou dobu života. Po určité době se zaplní e^- z některé vyšší hladiny (slupka L). Takto uvolněná energie $E_K - E_L$ se při Augerově procesu předá dalšímu e^- na určité energetické hladině (valenční pás V). Pokud tento e^- může bez další interakce vyjít z látky, bude mít kin. energii

$$E_k = E_K - E_L - E'_V - E_{af}. \quad (7.16)$$

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

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

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



7.4 Jevy způsobené dopadem iontů

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

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

Kromě toho nastávají změny v ostřelované látce a iontová implantace.

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

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

$$S \equiv \frac{dE}{dx} \quad (7.17)$$

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

$$\epsilon = \frac{1}{N} \frac{dE}{dx} \quad \text{nebo} \quad \epsilon = \frac{1}{\rho} \frac{dE}{dx}, \quad (7.18)$$

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

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

- Pro $v_{\text{iont}} \ll v_0$, kde v_0 je Bohrova rychlost elektronů atomu, ionty si sebou nesou svoje elektrony a mají tendenci být neutralizovány zachycením elektronu. Při těchto rychlostech převažují pružné srážky s jádry terče, tj. převažují jaderné energ. ztráty (“nuclear energy losses”).
- Pro vyšší rychlosti důležitost jaderných energ. ztrát klesá s faktorem $1/E$ a nepružné srážky s e^- atomů se stávají nejdůležitější interakcí. Nad 200 keV/amu je příspěvek jaderných energ. ztrát typicky méně než 1 % ztrát elektronových. V rozsahu rychlostí $0.1v_0 \leq v_{\text{iont}} \leq Z_1^{2/3}v_0$ jsou elektronové energetické srážky přibližně úměrné rychlosti neboli $E^{1/2}$.

- Pro $v \gg v_0$ se náboj iontu zvyšuje až je iont úplně zbaven všech e^- . Bethe-Blochův vztah pro energetické ztráty je

$$\frac{dE}{dx} = NZ_2(Z_1e^2)^2 f(E/M_1), \quad (7.19)$$

kde Z_1 je atomové číslo iontu.

7.4.2 Iont-elektronová sekundární emise

Koeficient iont-elektronové SE, γ je definován jako

$$\gamma = \frac{i_e}{i_i}. \quad (7.20)$$

Tento celkový koeficient γ je ve skutečnosti dán součtem

$$\gamma = \gamma_p + \gamma_k, \quad (7.21)$$

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

$$E_i \geq 2\chi, \quad (7.22)$$

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

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

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

7.5 Hloubka vniku

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

• fotony

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

- infračervená oblast: charakterizace materiálů podle toho jaké specifické vl. délky jsou absorbovány;
- viditelná oblast: často používaná na zobrazení povrchu. Některé materiály jsou neprůhledné, jiné transparentní. I pro naprosto neprůhledné materiály nebo materiály s vysokou reflektivitou proniká záření min. do hloubky desetiný vl. délky, tj. 50–300 nm.

- ultrafialová oblast: můžeme získat informaci o distribuci elektronů povrchových atomů. Většina látek absorbuje v uv více než ve viditelné oblasti.
- rtg záření: po viditelném záření jde o nejvíce používaný zdroj fotonů pro zkoumání mikrostruktury látek. Vnik rtg záření do materiálu je méně proměnlivý než pro viditelné světlo a dá lépe předpovídat. Hloubka vniku je typicky několik μm . Intenzita prošlého světla skrz tloušťku d je

$$I = I_0 \exp(-\alpha d), \quad (7.23)$$

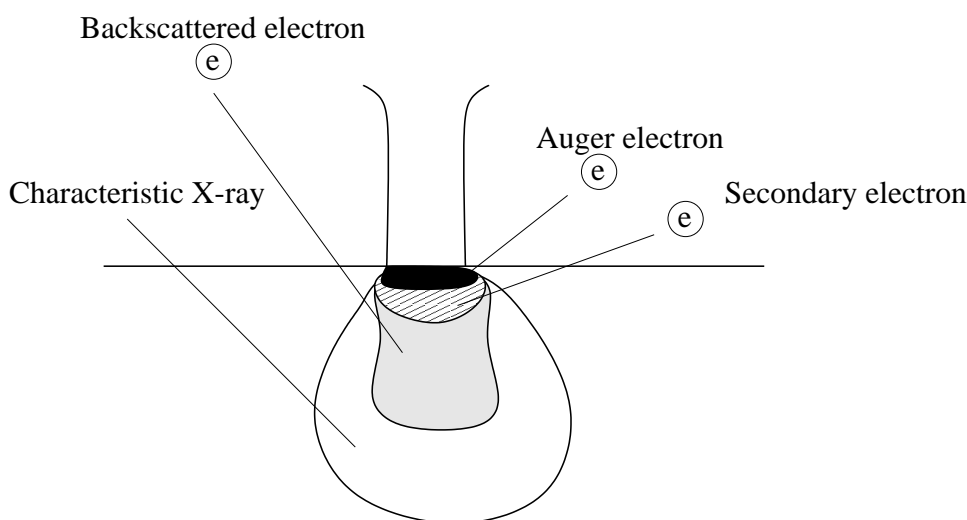
kde I_0 je intenzita dopadajícího světla a α roste s atomovým číslem.

- gamma záření: energie 50 keV–50 MeV, vl. délka $\approx 10^{-2}$ nm. Zeslabení záření se opět řídí vztahem (7.23), ale α je nepřímo úměrné atomovému číslu. Gamma záření pronikne skrz téměř jakékoliv laboratorní vzorky.

• elektrony

Hloubka vniku se výrazně mění s energií elektronů i atomovým číslem materiálu:

- pro nerezovou ocel: od desetiny μm pro energie okolo 10 keV po 2 μm pro 30 keV,
- pro energie nad 10 keV: prvky s atomovým číslem pod 20 mohou mít hloubku vniku až 10 μm zatímco prvky s číslem větším než 40 ji mají obecně pod 2 μm
- pro energie 0–2 keV: vliv materiálu je redukován, hloubka 0.4–300 nm



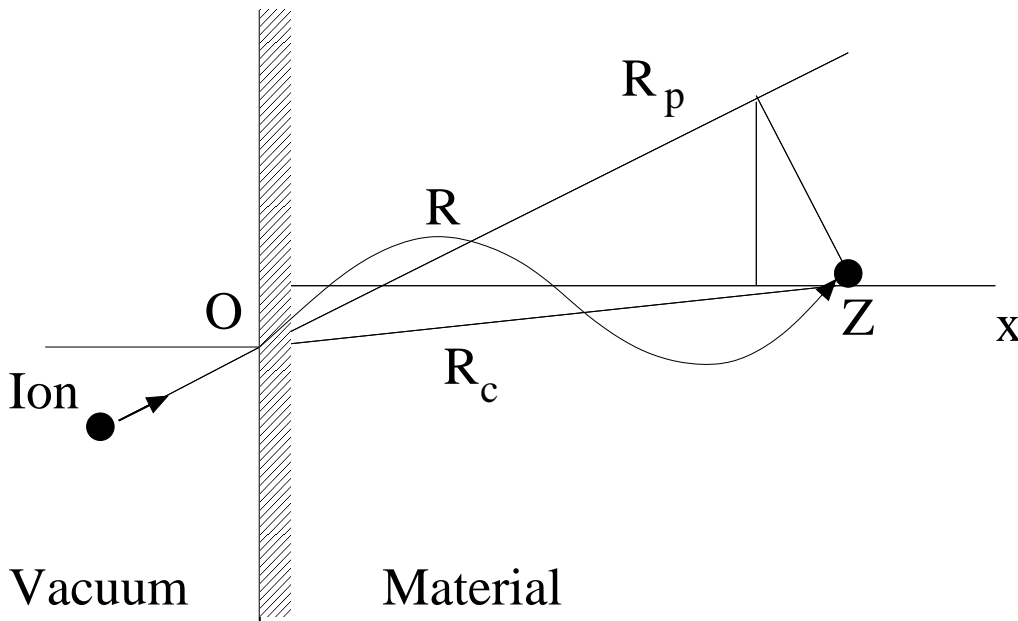
• neutrony

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

• protony

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

- ionty/atomy



Zobecnění interakce protonů, hloubka vniku závisí na energii iontu, protonovém čísle iontu i materiálu. Pro nízké energie (několik eV) dojde k odrazu od povrchu a část energie je přenesena na povrchový atom. Pro vyšší energie vnikají ionty do materiálu a způsobují emisi atomů, iontů i jejich klastrů. Zároveň jsou atomy materiálu zaráženy hlouběji. Vytváří se kaskáda srážek. Vzdálenost R , kterou ionty putují, je delší než hloubka vniku x .

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

$$R_p = C_1(\mu)M_2 \left[\left(\frac{Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}}{Z_1 Z_2} \right) E \right]^{2/3}, \quad (7.24)$$

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

$$R_p = C_1(\mu)M_2 \left[\left(\frac{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}}{Z_1 Z_2} \right) E \right]^{2/3}. \quad (7.25)$$

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

7.6 Poškození materiálu

- fotony

Obecně jsou fotony považovány za nejméně poškozující, ale míra poškození není nikdy nula! Poškození může vzniknout díky zahřívání vzorku, což závisí na energii záření, toku fotonů a hloubce vniku do materiálu. Rtg záření může zredukovat povrch některých oxidů a laser může vypálit do materiálu díru. Ovšem většina záření způsobuje jen velmi malé poškození \Rightarrow začít se studiem materiálu zde.

- **elektrony**

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

- **ionty a atomy**

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

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

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

7.7 Rozlišení

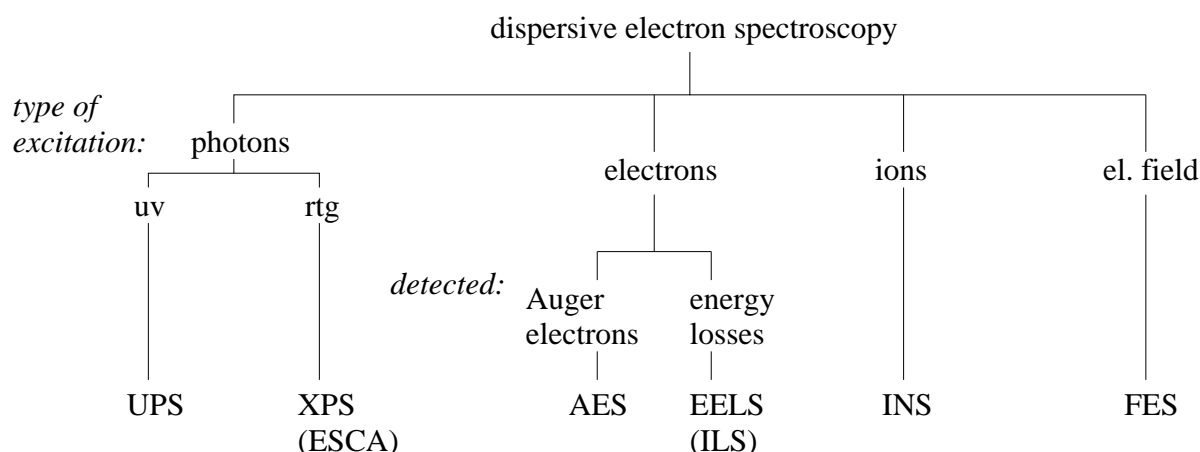
Střední volná dráha určuje hloubkové rozlišení, která má určitý vliv i na prostorové rozlišení (definované jako kolmo na směr dopadajícího svazku). Obecně je prostorové rozlišení dále ovlivněno průměrem svazku a vl. délkou. Obraz předmětu můžeme získat dvěma různými způsoby:

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

Kapitola 8

Elektronová spektroskopie

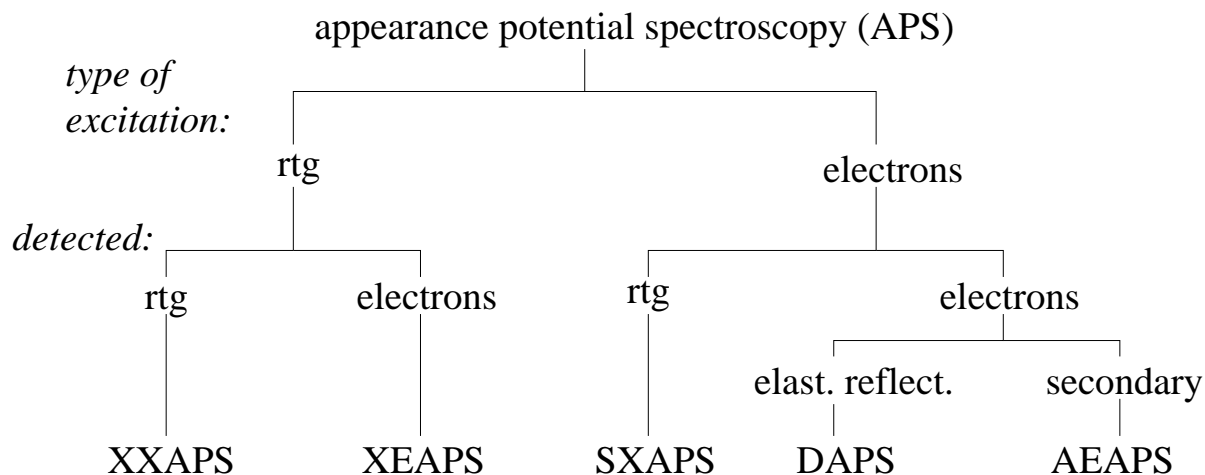
- UPS - Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, ultrafialová oblast až do dalekého (vakuového) ultrafialového oboru, zejména při použití synchrotronového záření;
- XPS - X-ray Photoelectron Spectroscopy (ESCA - Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), měkké rtg paprsky;
- AES - Auger Electron Spectroscopy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



- XXAPS, XEAPS - X-ray X-ray Appearance Potential Spectroscopy, X-ray Electron Appearance Potential Spectroscopy. Metody s buzením rtg paprsky jsou uvedeny pro úplnost, prakticky se však téměř nepoužívají, protože buzení elektrony je experimentálně daleko jednodušší.
- SXAPS - Soft X-ray APS, registrují se změny emitovaného rtg záření.

- DAPS - Disappearance Potential Spectroscopy, registrují se změny proudu pružně odražených elektronů.
- AEAPS - Auger Electron APS, registrují se změny proudu sekundárních elektronů.

Energetická analýza detekovaných e^- není principiálně nutná.



8.1 Podmínky realizace metod elektronové spektroskopie

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

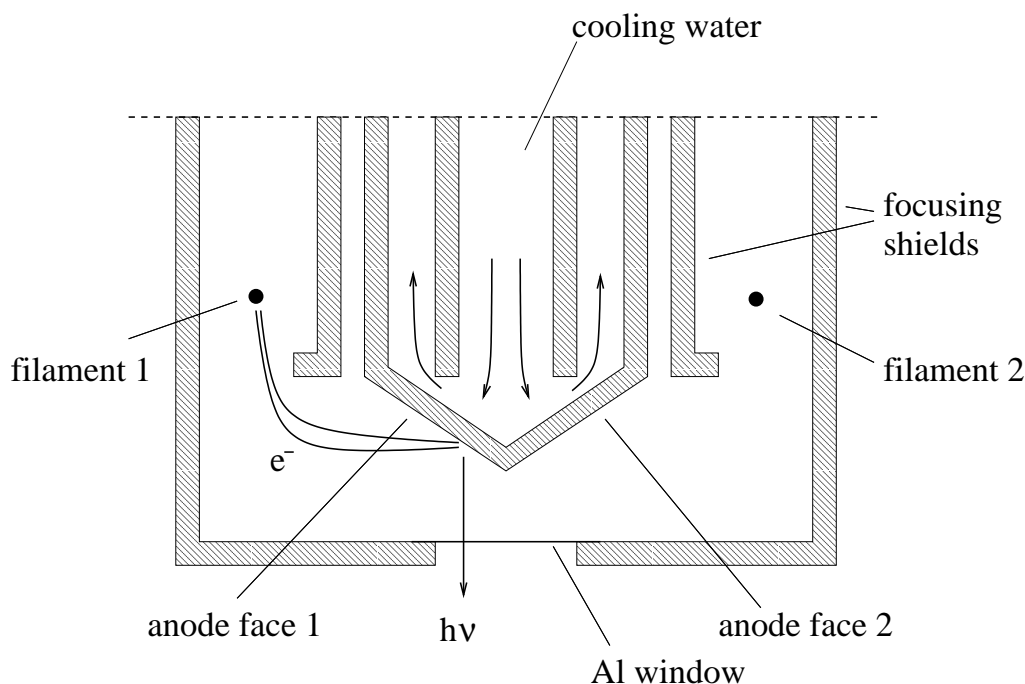
8.2 Zdroje primárních částic

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

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

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

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



Zdroj e^- je co nejbližší anodě, často se používá zdroj se dvěma anodami. Pro kontinuální provoz s výkonem 1–8 kW je nutná rotující anoda. Kromě základních charakteristických čar ($K\alpha$ pro Mg a Al) existují ve spektru i satelitní čáry, čáry $K\beta$ a spojité pozadí (Bremsstrahlung) \Rightarrow někdy se používá monochromatizovaného záření: využívá se Bragg. difrakce na krystalu; po stránce vzdálenosti krystal. rovin vyhovuje dobře křemen, který se dá navíc elasticky ohnout do potřebného tvaru (Rowlandova fokuzující sféra o poloměru 0.5 m.)

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

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

8.3 Analyzátoary energie elektronů

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

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

Při volbě analyzátoary jsou posuzovány:

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

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

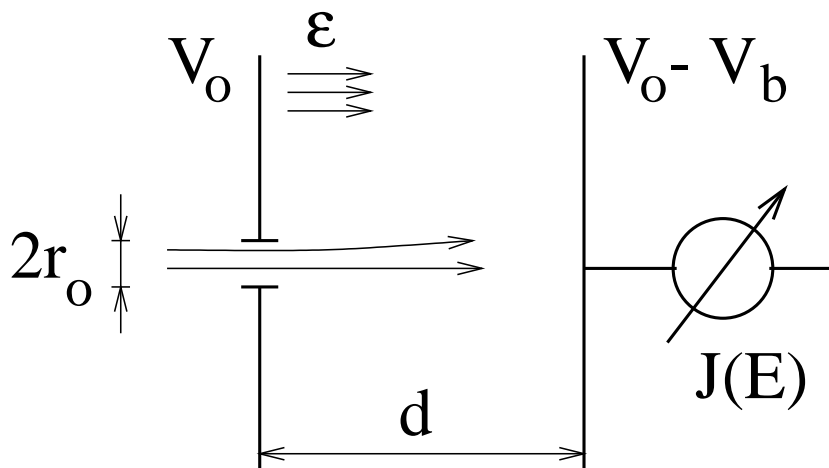
8.3.1 Analyzátor s brzdným polem

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

$$J(E) = \int_E^{\infty} N(E') dE', \quad (8.1)$$

kde $N(E')$ je energetické rozdělení částic, $E = eV_b$ je dolní hranice energie a symbol ∞ horní hranice, tj. max. energie částic. Ze vztahu (8.1) vidíme, že derivací v okolí brzdného napětí je možno získat energetické rozdělení částic.

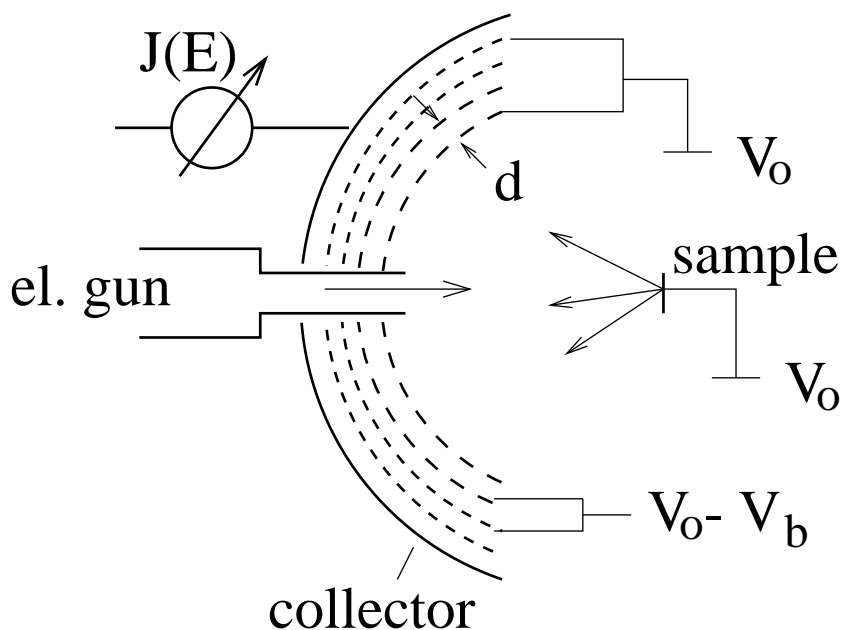
Planární analyzátor Analyzovaný svazek je obvykle vymezen vstupní štěrbinou, jejíž vlastnosti



jsou rozhodující pro přesnost určení energie. Protože odděluje prostor bez pole od prostoru s brzdným polem, tvoří štěrbinu elstat. rozptylku (nehomogenita pole způsobuje, že i částice rovnoběžného svazku získávají kolmou složku rychlosti; max. odklon nastává pro e^- jdoucí krajními body štěrbinou). V okolí mezní energie $E = eV_b$ je rozlišovací schopnost

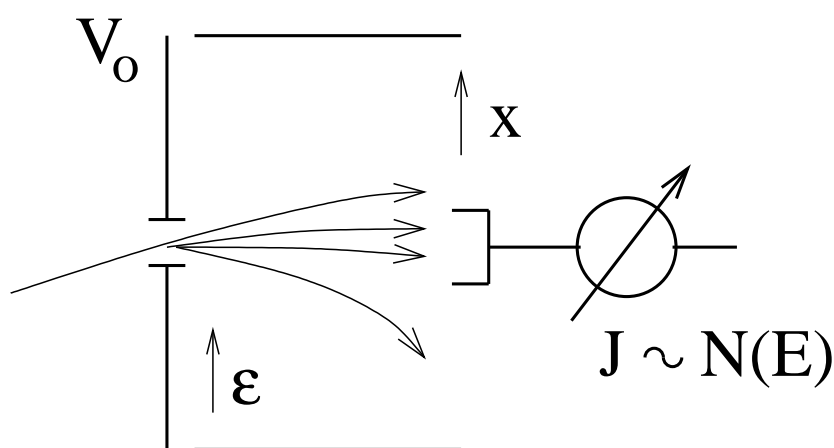
$$R_{r_0} = \frac{16d^2}{r_0^2}. \quad (8.2)$$

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



Sférický analyzátor Často je místo kompaktních elektrod užíván systém 3 (4) mřížek. Analýza probíhá podle celkové energie částic (radiální trajektorie). Je-li systém opatřen fluorescenčním stínítkem nebo malým pohyblivým detektorem, lze jej použít i pro LEED. Brzdné pole je vytvářeno mezi 1. a 2. (resp. 3. a 4.) mřížkou. Kladný potenciál kolektoru zajišťuje odsávání prošlých e^- , případně urychlování kvůli fluorescenci. Rozlišovací schopnost je opět dána nehomogenitou pole (oka mřížek, počet mřížek). Propustnost analyzátoru je vysoká, neboť detekujeme částice z velkého prostorového úhlu (120° nebo 180°).

Disperzní analyzátor (deflektory) Bud' jsou detekovány souřadnice dopadu částic nebo



vybírány částice o určité energii E_0 . Analyzační vlastnosti udává disperze $D(E) = E \partial x / \partial E$, která spolu s fokusačními vlastnostmi pole určuje rozlišovací schopnost.

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

$$R \doteq \frac{2D}{Ms_1 + s_2 + \Sigma}, \quad (8.3)$$

kde s_1 a s_2 jsou velikosti vstupní a výstupní štěrbin, M je zvětšení obrazu vstupní štěrbin (většinou blízké 1) a Σ je rozmazání obrazu vstupní štěrbin v důsledku divergence vstupního svazku. Z výrazu (8.3) je opět zřejmý pokles R s růstem velikosti štěrbin, a to jak přímo ($M s_1 + s_2$), tak zprostředkovaně přes Σ . Disperzní analyzátoři dále dělíme na

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

Závěr

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

8.4 Ultrafialová fotoelektronová spektroskopie

- Pokud je energie dopadajícího kvanta < 3 eV (viditelné záření), může fotomise nastat pouze u látek s velmi nízkou χ a energetické spektrum je úzké, protože e^- jsou emitovány pouze z bezprostředního okolí nejvyšší obsazené hladiny \Rightarrow informace pouze o χ .

- Pokud je energie kvanta vyšší (uf obor), mohou být emitovány elektrony z valenčního pásu (UPS) \Rightarrow rozložení hustoty stavů ve valenčním pásu.
- Kromě energetického rozdělení je možné měřit i rozdělení úhlové (ARUPS), tj. měřit i vlnový vektor fotoelektronu \Rightarrow pásová struktura zkoumané látky.
- Pro metodu UPS mají fotoelektrony střední volnou dráhu pouze 0,5–2 nm \Rightarrow skutečně povrchová metoda.

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

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

Princip fotoemise

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

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

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_f^N | \Delta | \psi_i^N \rangle|^2 \delta(E_f^N - E_i^N - \hbar\omega) \quad (8.4)$$

- pohyb excitovaného e^- k povrchu
- přechod přes povrchovou bariéru

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

$$\vec{k}_{\parallel}^{\text{vn}} = \vec{k}_{\parallel}^{\text{u}} + \vec{G}_S \quad (8.5)$$

Uvnitř krystalu se vl. vektor zachovává:

$$\vec{k}_f^{\text{u}} = \vec{k}_i^{\text{u}} + \vec{G}_B, \quad (8.6)$$

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

$$E_{\text{kin}} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_{\parallel}^2 + k_{\perp}^2). \quad (8.7)$$

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

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

$$k_{\parallel} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_{\text{kin}} \sin \theta}, \quad (8.8)$$

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

EDC

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

CFC

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

CIS

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

8.5 Spektroskopické značení fotoemise z vnitřních elektronových stavů

Tato kapitola je nutným úvodem k Augerovské elektronové a Rentgenovské fotoelektronové spektroskopii (AES a XPS), neboť v obou metodách se na procesech fotoemise podílejí vnitřní elektronové hladiny (slupky). Je proto nutné si zopakovat znalosti o momentech asociovaných s pohybem elektronů kolem jádra. Protože je elektron nabitá částice, jeho pohyb kolem jádra indukuje magnetické pole, jehož intenzita a směr závisí na rychlosti elektronu a poloměru jeho dráhy. Tyto dvě veličiny mohou být charakterizovány orbitálním momentem hybnosti (vedlejší kvantovým číslem) $l = 0, 1, 2, 3 \dots$. Elektronu náleží i spinový moment, který také indukuje magnetické pole. Tento moment je dán spinovým kvantovým číslem $s = \pm 1/2$. Celkový moment hybnosti elektronů v atomu je pak kombinací obou zmíněných momentů. Tato kombinace ovšem může být provedena dvěma způsoby:

8.5.1 j-j interakce

celkový úhlový moment pro jeden e^- : $j = l + s$,

celkový atomový úhlový moment: $J = \sum j$

Správně je tento popis interakce elektronů platný jen pro atomy s vyšším atomovým číslem ($Z > \sim 75$), ale ve skutečnosti se tato nomenklatura používá pro Augerovy a spektroskopické jevy v případě celé periodické tabulky. V případě fotoelektronů to tolik nevádí, protože výsledný atom je pouze jedenkrát ionizovaný, ale při Augerově procesu, kdy je výsledný atom ionizovaný dvakrát, může interakce dvou děr vést k situaci, že j-j interakce už není platná.

Značení založené na j-j interakci využívá hlavní kvantové číslo n a kvantová čísla l a j . V historickém rtg značení se stavy s $n = 1, 2, 3, 4 \dots$ značili K, L, M, N, zatímco stavů s různými kombinacemi $l = 0, 1, 2, 3 \dots$ a $j = 1/2, 3/2, 5/2, 7/2 \dots$ se dávali přípony 1, 2, 3, 4 \dots (viz tabulka ??). Toto rtg značení je obvykle používáno pro Augerovy přechody, takže v j-j interakci by předpovězené přechody KLL obsahovaly vlastně celkem šest přechodů: KL_1L_1 , KL_1L_2 , KL_1L_3 , KL_2L_2 , KL_2L_3 .

Spektroskopické značení ekvivalentní k rtg značení a je jasněji spojeno s různými kvantovými čísly. Ve značení se nejprve objeví hlavní kvantové číslo. Stavů $l = 0, 1, 2, 3 \dots$ jsou značeny písmeny s, p, d, f, \dots , které následují za hlavním kvantovým číslem, a hodnoty j jsou přidány jako dolní index. Emise se identifikuje pomocí hladiny, ze které byl fotoelektron vyražen.

8.5.2 L-S (Russell-Saunders) interakce

celkový orbitální úhlový moment $L = \sum l$ a celkový spin $S = \sum s$,

celkový úhlový moment $J = |L - S| \dots |L + S|$

L-S interakce je platná pro atomy s nízkým atomovým číslem ($Z < \sim 20$). Značení je dáno termy ve formě (^{2S+1}L) popisující výsledný stav atomu. Analogicky jako pro vedlejší kvant. číslo l jsou stavy s $L = 0, 1, 2, 3, \dots$ označeny písmeny $S, P, D, F \dots$. Podobně jako j-j interakce předpovídá L-S interakce celkem 6 možných přechodů série KLL, ale jeden z nich je zakázaný z důvodů zákona zachování parity.

8.6 Augerovská elektronová spektroskopie

8.6.1 Augerův proces

V levé části obrázku ?? je znázorněno energiové schéma pevné látky měřeno od Fermiho hladiny dolů. Správně se nula škály umísťuje do hladiny vakua, ale v XPS a AES se obvykle vazebné energie měří od Fermiho hladiny. Prostřední obrázek znázorňuje jevy po dopadu energetického elektronu a pravá část ukazuje konečný stav. Energie, která je získána přechodem elektronu z hladiny L_1 na K , může být využita buď pro emisi dalšího elektronu (Augerovský elektron) nebo emisi rtg fotonu. Pravděpodobnost těchto dvou procesů závisí na atomovém čísle prvku (viz obr. ??). Energie vyraženého elektronu z příkladu na obrázku ?? je

$$E_{KL_1L_{2,3}} = E_K - E_{L_1} - E_{L_{2,3}}^* \quad (8.9)$$

kde E_i jsou vazebné energie atomových energiových hladin a $E_{L_{2,3}}^*$ je označena hvězdičkou, protože energie hladiny $L_{2,3}^*$ se při existenci díry na hladině L_1 mírně liší od energie hladiny $L_{2,3}$.

Fyzikálně správný výraz pro energii Augerova přechodu (obecně ABC) je

$$E_{ABC} = E_A - E_B - E_C - \mathcal{F}(BC : x) + R_x^{\text{in}} + R_x^{\text{ex}}, \quad (8.10)$$

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

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

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

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

8.6.2 Augerovská jemná struktura

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

8.6.3 Kvantitativní analýza

Existují dva přístupy ke kvantitativní analýze.

- Metoda citlivostních faktorů: velikost proudu Augerových e^- je popsána vztahem

$$I_{\alpha,XYZ} = I_p \gamma_{\alpha,XYZ} T(E_{\alpha,XYZ}) D(E_{\alpha,XYZ}) \int_{E_{\alpha,X}}^{E_p} \sigma_{\alpha,X}^{\text{total}}(E) dE \int_0^{\infty} n_{\alpha}(z) e^{\left(-\frac{z}{\lambda^M(E_{\alpha}) \cos \theta}\right)} dz \quad (8.11)$$

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

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

$$\sigma_{\alpha,X}^{\text{total}} = \sigma_{\alpha,X}(E_p) + \int_{E_{\alpha,X}}^{E_p} \sigma_{\alpha,X}(E) n(E) dE \quad (8.12)$$

Vztah (8.12) je často aproximován jako

$$\sigma_{\alpha,X}^{\text{total}} = \sigma_{\alpha,X}(E) [1 + r^M(E_{\alpha,XYZ}, \psi)] \quad (8.13)$$

Pro homogenní látky lze vztah (8.11) zjednodušit

$$I_{\alpha,XYZ} = I_p \gamma_{\alpha,XYZ} T(E_{\alpha,XYZ}) D(E_{\alpha,XYZ}) \sigma_{\alpha,X}(E) [1 + r^M(E_{\alpha,XYZ}, \psi)] n_{\alpha} \lambda^M(E_{\alpha}) \cos \theta \quad (8.14)$$

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

$$I_{\alpha,XYZ} = I_p n_{\alpha} \cos \theta S_{\alpha,XYZ} \quad (8.15)$$

a atomová koncentrace prvku α v matici M

$$c_{\alpha} = \frac{n_{\alpha}}{\sum_{\alpha'} n_{\alpha'}} = \frac{I_{\alpha,XYZ}}{S_{\alpha,XYZ}} \sum_{\alpha'} \frac{I_{\alpha',XYZ}}{S_{\alpha',XYZ}} \quad (8.16)$$

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

- Metoda standardů: Pro jednoduchost budeme uvažovat analýzu binární slitiny $\alpha\beta$ bez kontaminace na povrchu a bez segregáčních jevů. Pak rovnice (8.14) vede k

$$\frac{I_{\alpha} I_{\beta}^s}{I_{\alpha}^s I_{\beta}} = \frac{n_{\alpha}}{n_{\beta}} \left(\frac{n_{\alpha}^s}{n_{\beta}^s} \frac{\lambda_{\alpha} \lambda_{\beta}^s}{\lambda_{\beta} \lambda_{\alpha}^s} \frac{(1+r_{\alpha})(1+r_{\beta}^s)}{(1+r_{\beta})(1+r_{\alpha}^s)} \right) = \frac{n_{\alpha}}{n_{\beta}} K \quad (8.17)$$

a koncentrace prvku α je

$$c_{\alpha} = \left(1 + \frac{I_{\beta} I_{\alpha}^s}{I_{\alpha} I_{\beta}^s} \frac{1}{K} \right)^{-1}. \quad (8.18)$$

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

8.7 Rentgenovská fotoelektronová spektroskopie

Je založena na ionizaci aotmů povrchu fotony, přičemž se detekuje a měří energie vyraženého elektronu. Většinou se používá měkké rtg záření.

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

Detekujeme charakteristické píky **fotoelektronů** vzniklých elasticky:

$$E_k = h\nu - E_B - \chi \quad (8.19)$$

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

Vnitřní slupky

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

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

Tabulka 8.1: Spin-orbitální rozštěpení

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

$$\Delta E = (\Delta E_n^2 + \Delta E_p^2 + \Delta E_a^2)^{1/2}, \quad (8.20)$$

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

– ΔE_n souvisí s dobou života τ iontového stavu vzniklého fotoemisí

$$\Gamma = \frac{h}{\tau}. \quad (8.21)$$

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

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

Valenční slupky

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

Augerovské série

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

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

8.7.1 Kalibrace energiové škály

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

$$h\nu = E_B + E_K^v + \chi^v = E_B + E_K^s + \chi^s \quad (8.22)$$

a tedy

$$E_B = h\nu - E_K^s + \chi^s. \quad (8.23)$$

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

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

8.7.2 Informační obsah z primární struktury

Linie vnitřních slupek

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

$$E_B = E_B^0 + kq_i + \sum_{i \neq j} \frac{q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}, \quad (8.24)$$

kde E_B^0 má význam kalibračního faktoru, k je konstanta vyjadřující průměrné odpuzování mezi vnitřním a valenčním e^- , q_i je efektivní náboj atomu i a sumace představuje součet potenciálů

sousedních atomů j , tzv. Madelungův potenciál, kde r_{ij} jsou mezijaderné vzdálenosti. Model nazahrnuje např. relaxační procesy.

Linie valenčního pásu

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

Augerovský chemický posun

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

$$\alpha = E_K(jkl) - E_K(i) = E_K(jkl) + E_B(i) - h\nu, \quad (8.25)$$

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

V tabulkách se uvádí hodnota modifikovaného Augerova parametru

$$\alpha' = \alpha + h\nu = E_K(jkl) + E_B(i). \quad (8.26)$$

Tvar Augerovských linií

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

8.7.3 Informační obsah z druhotné struktury

Rtg satelity a “duchové”

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

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

Rozštěpení multipletů

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

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

$$\text{Shake-up satelity} \quad \Delta E = (2S^v + 1)K_{sd} \quad \text{a} \quad \frac{I(S^v + 1/2)}{I(S^v - 1/2)} = \frac{S^v + 1}{S^v}, \quad (8.27)$$

Při ztrátě e^- z vnitřní slupky dochází k relaxaci, což je přeuspořádání valenčních e^- . Může dojít k excitaci jednoho z nich na vyšší nezaplněnou hladinu \Rightarrow rozlišená struktura na straně nižších kinet. energií. Pro systém atomů (Ne) tyto přechody splňují výběrová pravidla. Pro pevné látky jde o složitý proces (často bez teoret. vysvětlení). V organických látkách jsou shake-up satelity spojeny s aromatickými sloučeninami (až 5–10 % intenzity hlavní linie), zde jsou spojeny s přechody $\pi \rightarrow \pi^*$. Silné satelity se objevují pro určité přechodové kovy a vzácné zeminy.

Asymetrické linie vnitřních slupek kovů

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

Asymetrické linie vnitřních slupek nekovů

Projevuje se jen při velké rozlišení. Asymetrie se objevuje díky jemné vibrační struktuře molekuly.

Po ionizaci dochází ke změně meziatomové vzdálenosti a zúžení potenciálové křivky molekuly. Proto dochází k excitaci vibrací.

Shake-off satelity

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

8.7.4 Kvantitativní analýza povrchů

Pro intenzitu fotoemisní linie i prvku A platí

$$I_A^i \sim Q \mathcal{A} c_A \sigma_A^i \lambda^i T^i L_A^i f(\phi, \theta), \quad (8.28)$$

kde Q je tok fotonů [$\text{cm}^{-1}\text{s}^{-1}$], \mathcal{A} efektivní plocha vzorku, c_A koncentrace prvku A, σ_A^i parciální fotoionizační průřez pro emisi fotoelektronu z hladiny i , λ^i střední volná dráha elektronů, T^i transmise analyzátoru, L_A^i koeficient úhlové asymetrie a $f(\phi, \theta)$ funkce, jejíž hodnota závisí na geometrii experimentu. Vztah (8.28) neumožňuje zjistit absolutní koncentraci prvků. Z intenzit linií jednotlivých prvků změřených za stejných podmínek lze určit jejich relativní atomární koncentrace. Pro poměr intenzit linií i a j prvků A a B platí

$$\frac{I_A^i}{I_B^j} = \frac{c_A \sigma_A^i \lambda^i T^i L_A^i}{c_B \sigma_B^j \lambda^j T^j L_B^j} = \frac{c_A \sigma_A^i L_A^i}{c_B \sigma_B^j L_B^j} R. \quad (8.29)$$

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

$$T \sim 1/E_k \quad \text{pro mod konst. energie (CAE)} \quad (8.30)$$

a

$$T \sim E_k \quad \text{pro mod konst. rozlišení (CRR)}. \quad (8.31)$$

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

$$\lambda = aE_k^{-2} + bE_k^{1/2}. \quad (8.32)$$

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

$$\frac{I_A^i}{I_B^j} = \frac{c_A S_A^i}{c_B S_B^j}. \quad (8.33)$$

8.7.5 Úhlové jevy

1. zvýšení povrchové citlivosti nebo hloubkový profil

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

$$d = 3\lambda \sin \theta \quad (8.34)$$

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

$$I^s(d) = I_0^s e^{-d/\lambda \sin \theta} \quad \text{a} \quad I^v(d) = I_0^v (1 - e^{-d/\lambda \sin \theta}). \quad (8.35)$$

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

2. studium monokrystalů

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

8.7.6 Numerická analýza dat v XPS

Jednoduché operace s daty:

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

Odečtení pozadí

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

Poměr signálu k šumu

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

$$S/N = \sqrt{\frac{S+B}{F}}, \quad (8.36)$$

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

$$F = \frac{(S/B + 1)(S/B + 2)}{(S/B)^2}. \quad (8.37)$$

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

$$t_2/t_1 = F_2/F_1. \quad (8.38)$$

Vyhlazování

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

$$y_r^{\text{sm}} = \sum_{r=-m}^m \frac{C_r y_r}{\text{NORM}}, \quad (8.39)$$

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

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

Analýza překrývajících se spektr. linií

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

$$y_j^{\text{m}} = \sum_{i=1}^N y_i^{\text{t}} g_{j-1} + n_j, \quad (8.40)$$

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

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

$$f(E) = \frac{A}{[1 + M(E - E_0)^2/\beta^2] \exp([1 - M][\ln 2(E - E_0)^2/\beta^2])}, \quad (8.41)$$

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

8.8 Spektroskopie ztrát energie elektronů

Metoda EELS je založena na **nepružném rozptylu primárních e^-** pevnou látkou, při níž dochází k vybuzení e^- nebo skupiny e^- (vybuzení plazmonů) pevné látky do vyššího stavu. Hodnoty **energie primárních e^-** jsou několik **desítek eV** \Rightarrow povrchová metoda.

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

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

Zákon zachování energie a impulzu mají tvar

$$E'(\vec{k}') = E_0(\vec{k}) - \hbar\omega, \quad (8.42)$$

$$\vec{k}'_{\parallel} = \vec{k}_{\parallel} - \vec{q}_{\parallel} \pm \vec{g}_{\parallel}, \quad (8.43)$$

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

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

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

Jsou možné tři nezávislé způsoby měření spekter:

1. Měření při konst. úhlech θ , θ' a konst. hodnotě energetické ztráty $\hbar\omega$ v závislosti na primární energii e^- , tzv. energetické profily ztrát
2. Měření vybrané ztráty $\hbar\omega$ při konst. \vec{k} v závislosti na úhlu rozptylu θ' .
3. Měření při konst. \vec{k}' rozptýlených e^- v daném směru v závislosti na velikosti energetické ztráty, tzn. proměňování spektra ztrát energie při dané energii a směru dopadajících e^- ve směru daném detektorem.

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

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

8.9 Spektroskopie prahových potenciálů

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

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

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

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

$$E_p = eV_p + \chi + kT. \quad (8.44)$$

Platí zákon zach. energie

$$E_p - E_1 = E_B + E_2, \quad (8.45)$$

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

$$W(E_p) \approx \int_0^{E_p} \psi(E' - E_B) \int_0^{E_p + E'} \quad (8.46)$$

Kapitola 9

Iontové metody analýzy povrchů

9.1 Iontové zdroje

V souvislosti s analýzami povrchů a povrchových vrstev se uplatní jen některé typy iontových zdrojů, kterými se budeme zabývat. Jsou to zdroje, které poskytují iontový svazek k čištění povrchu vzorků a k odprašování povrchových vrstev při hloubkovém profilování povrchovými metodami (jako je XPS nebo AES), primární svazek pro statický i dynamický SIMS, primární svazek pro zobrazující SIMS. Dále pak i zdroje do urychlovačů pro analýzy energetickými ionty (jako jsou RBS, PIXE, NRA, ERD atd.)

Podle způsobu ionizace rozlišujeme

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

Podle použití mohou být rozlišovány zdroje

- poskytující široký svazek
- zdroje pro tenké fokusované svazky

9.1.1 Zdroje s ionizací nárazem elektronu

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

Jiná modifikace zdroje - zdroj s dvojitou anodou (zdroj se sedlovým polem). Zde jsou podél osy válcové katody jsou umístěny dvě rovnoběžné tyče - anody (napětí několik až 10 kV). Vytváří se tak elstat. pole, jehož potenciál má na ose mezi anodami sedlový bod. Zde mohou v okolí roviny

symetrie oscilovat elektrony a účinně ionizovat přítomný plyn. Ionty jsou pak urychlovány podél roviny symetrie od anod směrem ke katodě, kde je otvor, kterým vyletují. Tlak max. desetin Pa, proud iontů desítky μA , při modifikaci výstupního otvoru až stovky μA . Vyletující ionty tvoří rozbíhavý svazek, a protože vznikly v místech se značným potenciálovým rozdílem, mají široké energ. rozdělení \rightarrow nejsou vhodné pro další zpracování iontovou optikou, protože způsobují velkou chromatickou vadu. Používají se k odprašování povrchu.

9.1.2 Plazmové zdroje

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

$$I \approx U_{\text{ex}}^{3/2} / d^2. \quad (9.1)$$

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

Vysokofrekvenční iontový zdroj

Výboj buzen buď kapacitně nebo induktivně. Budící pole má frekvenci v oboru desítek MHz a přivádí do výboje výkon desítky až stovky W. Tlak jednotky Pa, extrakční napětí do 10 kV, proud desítky μA až desítky mA. Účinnost ionizace může být zvýšena přiložením mg. pole (omezení úniku, ECR). Plynová účinnost, tj. poměr mezi množstvím zdrojem poskytovaných iontů a množstvím přivedených neutrálů, se u různých zdrojů tohoto typu pohybuje od několika procent do několika desítek procent.

Duoplazmatron

Využívá ionizaci plynu v nízkotlakém výboji s dvojitým zúžením výbojového kanálu mezi katodou a anodou [?, ?]. Díky vysoké intenzitě ionizace u anody má duoplazmatron vysokou plynovou účinnost, která se může blížit až 100 %.

Uspořádání duoplazmatronu je schematicky znázorněno na obr. ???. Výbojka duoplazmatronu sestává ze tří elektrod:

- katody K - běžně se používá žhavená termoemisní katoda, v některých případech, zejména když jde o vytváření iontů kyslíku, se používá katoda dutá, nežhavená [?],
- mezielektrody ME,
- anody A.

Mezielektroda a anoda jsou feromagnetické a jsou částmi magnetického obvodu, který se uzavírá přes mezeru mezi nimi. V této mezeře, před emisním otvorem v anodě, dosahuje magnetické pole hodnot indukce desetin T. Mezielektroda je spojena s anodou odporem o řádu několik set Ω až k Ω , při hořícím výboji však může být odpojena a ponechána na plovoucím potenciálu.

Ve výboji se objevují dvě oblasti, katodová a anodová, spojené přechodem, který hraje důležitou roli:

- V katodové oblasti (oblast mezi katodou a mezielektrodou) je plazma podobné plazmatu pozitivního sloupce doutnavého výboje. Jeho potenciál je vůči potenciálu mezielektrody mírně (asi o 10 V) kladnější. Elektrony jsou do tohoto plazmatu urychlovány katodovým spádem při povrchu katody.
- V přechodu mezi katodou a anodovou oblastí prochází výboj u katody geometrickým zúžením, při kterém vzniká v plazmatu potenciálová dvojrstva urychlující elektrony z katodové oblasti do oblasti anodové a ionty naopak. Dvojrstvou urychlené elektrony jsou fokuzovány do kanálu mezielektrody.
- V anodové oblasti navazuje druhé zúžení výbojového kanálu vlivem relativně silného nehomogenního magnetického pole. Mezi anodou a mezielektrodou se tedy vytváří úzký výbojový kanál s intenzivním tokem elektronů, urychlených potenciálovou dvojrstvou. V této oblasti dochází k intenzivní ionizaci plynu. Částečný únik elektronů produkovaných při ionizaci, odpovídajících jejich větší pohyblivosti v porovnání s ionty, vyvolá v této oblasti lokální maximum kladného potenciálu a tedy záporný anodový spád, který podporuje transport iontů jednak k anodě, jednak do katodové části výboje. Oblast mezi anodou a mezielektrodou je hlavním zdrojem iontů v duoplazmatronu.

Husté plazma vytékající otvorem v anodě není příliš vhodné pro přímou extrakci ionotého svazku. Nechává se expandovat na větší průměr, tj. nižší hustotu. Odtud je pak už napětím několik desítek eV extrahován iontový svazek.

Duoplazmatron může být provozován i jako zdroj záporných iontů. V okrajových částech úzkého výbojového kanálu u anody jsou záporné ionty, které mohou být extrahovány (spolu s elektrony). Extrakční otvor v anodě je pak poněkud posunut vůči ose kanálu v mezielektrodě a tudíž se neextrahuje z centrální části výbojového kanálu. Po odseparování elektronů lze získat svazek záporných iontů.

9.1.3 Iontové zdroje s povrchovou ionizací

Je-li atom, popř. páry, adsorbován na povrchu pevné látky, může docházet mezi ním a pevnou látkou k výměně elektronu. Proto existuje konečná pravděpodobnost, že při desorpci bude atom v ionizovaném stavu. Poměr hustoty toku emitovaných kladných iontů j_+ k hustotě toku emitovaných atomů j_a je dán vztahem

$$j_+/j_a = \frac{g_+}{g_a} e^{-\frac{V_i - \phi}{kT}}, \quad (9.2)$$

přičemž g_+ a g_a jsou statistické váhy ionizovaného a atomárního stavu adsorbovaného atomu, V_i je ionizační energie adsorbovaného atomu, ϕ značí výstupní práci pevné látky, T udává její teplotu a k je Boltzmannova konstanta. Necháme-li na horký povrch pevné látky opdat nejvýše takový tok atomů, který stačí v neutrální či ionizovaného formě desorbovat, můžeme účinnost povrchové ionizace η_+ vyjádřit jako

$$\eta_+ = \frac{j_+}{j_+ + j_a} = \left[1 + \frac{g_a}{g_+} e^{-\frac{V_i - \phi}{kT}} \right]^{-1}. \quad (9.3)$$

Když je $\phi_i - V_i$ velké proti kT , blíží se účinnost povrchové ionizace jedné. Toho lze dosáhnout při ionizaci těžších alkalických kovů (Cs, Rb, K) na horkém povrchu látky s vysokou hodnotou výstupní práce, např. W, Re, Os, Ir. Důležité při tom je, aby se povrch nepokryl adsorbovanou látkou, protože by se tím změnila jeho výstupní práce. Proto musí být povrch dostatečně horký (s teplotou vyšší než kritickou).

Analogicky lze dosáhnout tvorby záporných iontů z atomů o velké elektronové afinitě A (např. z halogenů) na povrchu látky s nízkou výstupní prací. V tomto případě lze uvažovat účinnost η_-

$$\eta_- = \left[1 + \frac{g_a}{g_-} e^{-\frac{V_i - \phi}{kT}} \right]^{-1}, \quad (9.4)$$

kde g_- a g_a jsou statistické váhy záporně ionizovaného a atomárního stavu adsorbovaného atomu.

9.1.4 Autoemisní iontové zdroje

Silné el. pole se používá ke tvorbě iontů v autoemisních iontových zdrojích. Existují dva základní typy:

- iontové zdroje s kapalným kovem (liquid metal ion source - LMIS)
- autoemisní zdroje iontů plynu (gas field ion source - GFIS)

V obou těchto zdrojích se využívá el. pole o intenzitě asi 10 V/nm, které se vytváří kolem vodivého hrotu a má lokální charakter. Proto je i virtuální velikost těchto zdrojů malá a jsou vhodné pro zařízení vyžadující ostře fokuzovaný svazek iontů.

9.2 Spektroskopie rozptýlených iontů o nízkých energiích - metoda ISS

Anglická zkratka pochází z názvu Ion Scattering Spectroscopy. Můžeme se setkat i s alternativním názvem Low Energy Ion Scattering Spectroscopy (LEIS). Termínem nízká energie se míní energie iontů v oblasti stovek eV až jednotek keV. V této spektroskopické metodě se měří energie a intenzity iontů, které se rozptýlily na povrchu vzorku s cílem získat informace o jeho prvkovém složení a atomární struktury.

9.2.1 Kvalitativní analýza prvkového složení povrchů a tenkých vrstev

Aplikací zákonů zachování energie a hybnosti na případ binární srážky lze vypočítat kinetickou energii iontového projektilu po srážce s atomem terče bez znalosti interakčního potenciálu (platí i pro spektroskopii iontů o vyšších energiích, např. RBS).

Jestliže předpokládáme, že dopadající iont má energii E_0 , hmotnost M_1 a atom tvořící povrch hmotnost M_2 , dostaneme ze ZZE a ZZH vztah pro energii E_1 rozptýleného iontu

$$\frac{E_1}{E_0} = \left[\frac{\cos \theta \pm [(M_2/M_1)^2 - \sin^2 \theta]^{1/2}}{M_2/M_1 + 1} \right]^2, \quad (9.5)$$

přičemž kladné znaménko platí pro $M_2/M_1 > 1$ (lehčí projektil) a obě znaménka pro $1 > M_2/M_1 > \sin \theta$ (θ je úhel rozptylu iontu v laboratorní vztažné soustavě. Při odvození tohoto vztahu byla kinetická energie atomu pevné látky zanedbána.

Vztah (9.5) se výrazně zjednoduší pro úhly rozptylu 90° a 180° :

$$\frac{E_1}{E_0} = \frac{M_2 - M_1}{M_2 + M_1} \quad \text{pro } \theta = 90^\circ \quad (9.6)$$

$$\frac{E_1}{E_0} = \frac{(M_2 - M_1)^2}{(M_2 + M_1)^2} \quad \text{pro } \theta = 180^\circ \quad (9.7)$$

$$(9.8)$$

Poměr energií $K = E_1/E_0$ se nazývá kinematický faktor a vztahy (9.5) až (9.8) ukazují, že energie iontového projektilu po srážce s pevnou látkou je dána pouze hmotnostmi projektilu a atomu terče a úhlem rozptylu (pro konstantní E_0) \implies určování hmotnosti M_2 atomu terče.

S klesající hmotností iontových projektilů vzhledem k atomům terče se prodlužuje interval hmotností ΔM_2 , pro které kinematický faktor K zůstává téměř konstantní. Naopak pro hmotnost iontu větší než hmotnost terče ($M_2/M_1 < 1$), může být úhel rozptylu max. $\arcsin(M_2/M_1)$, tj. menší než 90° . Při rozptylových úhlech menších než 90° ztrácí těžší ionty při srážce méně energie a všechny píky v energiovém spektru odpovídající rozptylu na atomech s odlišnou hmotností jsou vtěsnány do úzké oblasti spektra \implies limituje hmotnostní rozlišení metody ISS pro těžké prvky povrchu zkoumané lehkými projektily i lehké prvky povrchu zkoumané těžkými projektily. Nejvyšší rozlišení $M_2/\Delta M_2$ získáme pro přibližně stejnou hmotnost atomů povrchu a iontů a velké rozptylové úhly. Při rostoucích úhlech rozptylu klesá však účinný průřez rozptylu a dochází ke snížení citlivosti metody.

9.3 Rutherfordovský zpětný rozptyl - metoda RBS

Metoda ISS diskutovaná v předchozí kapitole využívá elastického rozptylu iontů na povrchových atomech. Jestliže se energie iontového svazku zvyšuje, pronikají ionty hlouběji do materiálu a dochází i k neelastickým srážkám, při kterých ztrácejí energii. Proto mohou být některé ionty elasticky rozptýleny ionty na povrchu a jiné, které ztratili část své původní energie, mohou rozptýleny atomy z hloubky vzorku. Měření energie a intenzity zpětně odražených iontů je možné zjistit složení zkoumaného vzorku. Zkratka metody pochází z anglického názvu Rutherford Backscattering (RBS) a metoda ISS je vlastně jejím speciálním případem, ačkoliv termín RBS se používá právě jen pro ionty energie vyšší než 10 keV.

Pro kinematický faktor $K = E_1/E_0$ platí vztahy (9.5) až (9.8) uvedené v předchozí kapitole. Další, z hlediska analytického využití metody RBS významnou veličinou je účinný průřez pružného rozptylu, který spojuje počet rozptýlených částic s počtem atomů ve zkoumané látce. Ve standardním uspořádání může být pružný rozptyl popsán jako rozptyl částice v centrálním elstat. poli nestíněného atomového jádra. Differentiální účinný průřez rozptylu pod laboratorním úhlem θ je pak

$$\frac{d\sigma_R}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E_0} \right)^2 \frac{[(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_2 \cos \theta]^2}{M_2 \sin^4 \theta (M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2}}, \quad (9.9)$$

kde Z_1 a Z_2 jsou atomová čísla rozptylujícího se iontu (částice) a atomu vzorku.

Vztah (9.9) platí striktně pouze v případě, že iont pronikne až do blízkosti jádra atomu vzorku a při rozptylu lze zanedbat stínící efekt elektronového obalu. Při analýzách pomocí těžších částic a při nižších energiích částic může elektronové stínění hrát významnější roli. V takových případech lze v prvním přiblížení korigovat účinný průřez (9.9) vynásobením korekčním faktorem F ve tvaru (zde psáno pro celkový účinný průřez)

$$F = \frac{\sigma}{\sigma_R} = 1 - \frac{0,049 Z_1 Z_2^{4/3}}{E_{CM}}, \quad (9.10)$$

kde E_{CM} je energie částice v těžišťové soustavě v jednotkách keV. V obvyklém provedení metody RBS se korekce pohybuje pod 5 %.

Při zvyšování energie částic a u částic s nižším atomovým číslem se objevují významné odchylky účinného průřezu pružného rozptylu od hodnot daných výrazem (9.9), které jsou způsobeny

interkci částice s atomovým jádrem prostřednictvím jaderných sil. Pozorovatelný efekt jaderných sil lze očekávat při rozptylu částic na velké úhly a při energiích $E_0 > E_{\text{krit}}$

$$E_{\text{krit}} = 10^3 Z_1 Z_2 M_2^{-1/3}. \quad (9.11)$$

Z tohoto vztahu například vyplývá, že při rozptylu částice alfa ($Z_1 = 2$, $M_1 = 4$) na atomech křemíku ($Z_2 = 14$, $M_2 = 28$) se jaderné efekty projeví až při energiích $E_{\text{krit}} > 9$ MeV. Obecně lze podle vztahu (9.11) očekávat rostoucí vliv jaderných sil při rozptylu lehčích částic (protonů) na lehkých jádrech. Jaderná interkace v některých případech vede ke zvýšení účinného průřezu nad hodnoty vypočtené podle (9.9) a (9.10) a k rezonančnímu průběhu účinného průřezu. Oba tyto efekty mohou být výhodně využity při stanovení některých lehkých prvků.

9.3.1 Určování složení tenkých povrchových vrstev

Základním vztahem je

$$Y = QN \int_{\Delta\omega} \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega, \quad (9.12)$$

kde Y udává počet registrovaných rozptýlených částic, Q je počet dopadajících částic, N je plošná hustota atomů daného prvku ve vrstvě (atomy/cm²) a $\Delta\omega$ představuje interval prosotrového úhlu, z něhož detekujeme rozptýlené částice. Je zřejmé, že vztah (9.12) platí pouze v případě, kdy při analýze můžeme zanedbat energetickou závislost účinného průřezu, tj. v tzv. povrchové aproximaci. Rovnici (9.12) můžeme aplikovat i v případě vrstvy obsahující víceprvků nebo případu tenké vrstvy na silnějším substrátu (viz příklady).

9.3.2 Analýza tlustých vzorků a určení hloubkových koncentračních profilů

Při analýze tlustých vzorků je nutné vzít v úvahu energetické ztráty dopadajících a rozptýlených částic při průchodu látkou a energetickou závislost účinného průřezu pružného rozptylu.

Energetické ztráty částic se obvykle charakterizují lineární brzdou schopností látky S

$$S = -\frac{dE}{dx} \quad (\text{keV} \cdot \text{cm}^{-1}), \quad (9.13)$$

která udává energetickou ztrátu na jednotkové dráze částice. Z hlediska fyzikálního principu metody RBS je vhodnější používat tzv. brzdny účinný průřez ϵ udávající energetickou ztrátu na vrstvě s určitou plošnou hustotou atomů:

$$\epsilon = \frac{1}{N} S \quad (\text{keV} \cdot \text{cm}^2), \quad (9.14)$$

kde N je atomová hustota látky v atomech na cm^3 . Brzdné účinné průřezy se systematicky měří po dlouhou dobu, lze je rovněž s omezenou přesností počítat teoreticky nebo je zjistit pomocí simulací Monte-Carlo. Brzdny účinný průřez pro částici o energii E a pro směs prvků resp. sloučeninu získáme lineární kombinací brzdných účinných průřezů jednotlivých elementárních složek podle tzv. Braggova pravidla, které pro směs prvků $A_m B_n$ dává

$$\epsilon^{A_m B_n} = m\epsilon^A(E) + n\epsilon^B(E), \quad (9.15)$$

kde $\epsilon^A(E)$ a $\epsilon^B(E)$ jsou brzdné účinné průřezy pro čisté prvky A a B.

9.4 Detekce vyražených atomů - metoda ERDA

Detekce lehkých prvků metodou RBS je obtížná vzhledem k nízkým účinným průřezům elastického rozptylu a často i proto, že příslušný signál leží na vysokém pozadí vzniklém rozptylem částic na těžších prvcích. V případě, kdy částice mají větší hmotnost než atomy látky, k jejich rozptylu do velkých úhlů nedochází vůbec a RBS analýza není možná (případ vodíku!). Proto se využívá metoda ERDA (Elastic recoil detection analysis), která je založena na registraci a energetické analýze atomů analyzovaného vzorku vyražených dopadajícími částicemi. Této metodě pro nízké energie dopadajících částic se také říká Direct Recoil Spectroscopy (DRS).

Na vzorek dopadají monoenergetické částice (nejčastěji částice α) pod malým úhlem (zpravidla $< 15^\circ$) vzhledem k povrchu vzorku. Při jejich elastickém rozptylu dochází k vyražení lehčích atomů vodíku ze vzorku. Tyto vyražené atomy pak mohou být registrovány a energeticky analyzovány běžným polovodičovým detektorem. Pro částice α s energií 2 MeV a při laboratorním úhlu rozptylu $< 10^\circ$ je energie atomů vodíku vyražených z povrchu vzorku zhruba 1,2 MeV. Atomy vyražené z vrstev pod povrchem vzorku jsou pak registrovány s energií sníženou o energetické ztráty dopadajících částic α a atomů vyražených z materiálu vzorku. Z tvaru energetického spektra vyražených atomů lze podobným způsobem jako u metody RBS zjistit hloubkový koncentrační profil vodíku.

Pro potlačení vysokého pozadí způsobeného částicemi α rozptýlenými na vzorku do malých úhlů se využívá skutečnosti, že lineární brzdná schopnost pro částice α je mnohem vyšší než pro vyražené ionty vodíku (protony). Před detektor proto stačí umístit tenkou fólii (např. 10 μm Al), ve které se částice α absorbují.

9.5 Hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů - metoda SIMS

Metoda SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) je hmotnostní spektrometrií atomárních a molekulárních iontů, které jsou emitovány při bombardování povrchu pevné látky energetickými primárními částicemi (ionty nebo atomy). Tento proces se nazývá odprašování (anglicky sputtering). Většina odprašovaných částic se nachází v neutrálním stavu. Pouze asi 1 % je emitováno jako ionty. Analýza těchto sekundárních iontů hmotnostním spektrometrem je základem metody SIMS.

Hlavními přednostmi jsou vysoká citlivost, převyšující o několik řádů většinu ostatních metod povrchové analýzy, schopnost detekce všech prvků, možnost izotopické analýzy, velké plošné rozlišení a možnost zjišťovat hloubkové profily prvků. Nevýhodou je její destruktivnost a obtížnost kvantitativní analýzy.

Základní rovnice pro intenzitu sekundárních iontů J_s^\pm vybraného prvku je

$$J_s^\pm = J_p c Y \beta^\pm f, \quad (9.16)$$

přičemž J_p je proud primárních iontů, c je koncentrace vybraného prvku ve vzorku, Y je odprašovací výtěžek korigovaný na zastoupení daného prvku vázaného v sekundárních molekulárních iontech o různé hmotnosti, β^\pm je stupeň ionizace rozprašovaných částic a f je kolekční účinnost (transmise spektrometru a účinnost detektoru spektrometru). Odprašovací výtěžek je pro různé kombinace primárních částic a terče tabelován. Pro standardní SIMS experimenty bývá v řádu jednotek až desítek. Stupeň ionizace β^\pm bývá v rozmezí 10^{-6} – 10^{-1} a silně závisí na chemickém okolí, ze kterého je sekundární částice emitována (vliv matrice).

9.5.1 Iontové odprašování

Dopadající iont se srazí s některými z povrchových atomů terče a předá mu část své energie podle zákona o pružných srážkách, což může vést k jeho vyražení z rovnovážné polohy. Pokud vyražený atom získá značnou hybnost směrem dovnitř pevné látky, srazí se se sousedními atomy a opět způsobí jejich vyražení z rovnovážných mřížkových poloh. Původní iont rovněž dále pokračuje v průchodu látkou, může být odražen zpět (metoda RBS) nebo zabrzděn v látce. Série srážek v pevné látce iniciovaná primárním iontem se nazývá zrážková kaskáda. V závislosti na energii a hmotnosti primárních iontů a na typu terče je možné rozlišit tři různé režimy srážkových kaskád:

- “řídke“ srážkové kaskády, které nastávají dopadem lehkých primárních iontů, zahrnují pouze malý počet atomů a většinou nedochází k emisi klastrů
- lineární srážkové kaskády nastávají pro středně těžké a těžké ionty o energiích řádově keV. Tyto kaskády jsou větší a hustší a může dojít i k emisi velkých klastrů. Většinou se používá pro SIMS
- srážkový klín vzniká pro těžké ionty o vysokých energiích a terčičky složené z těžkých atomů