

Fotoelektronová spektroskopie Instrumentace

RNDr. Věra Vodičková, PhD.

Katedra materiálů

TU Liberec



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



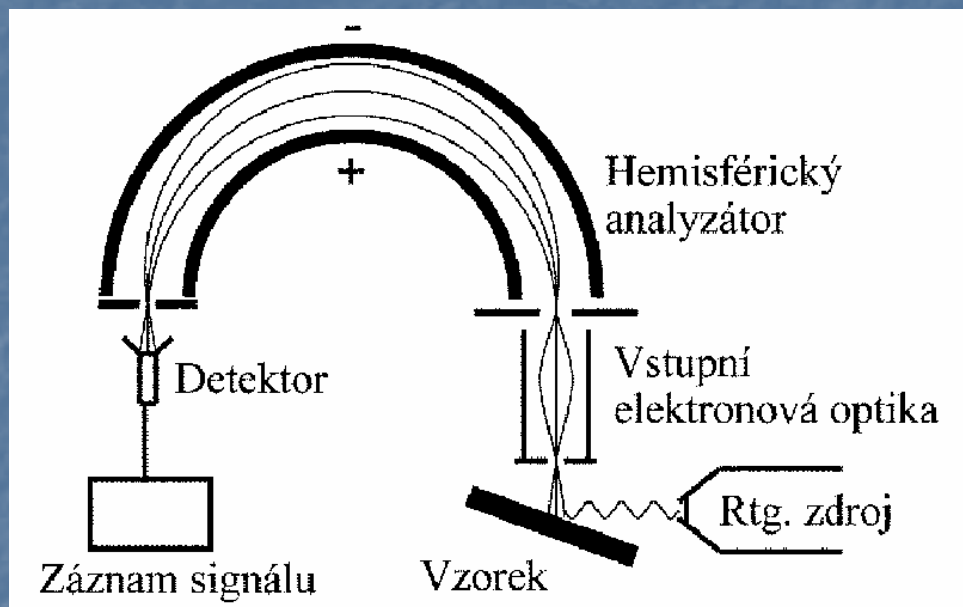
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

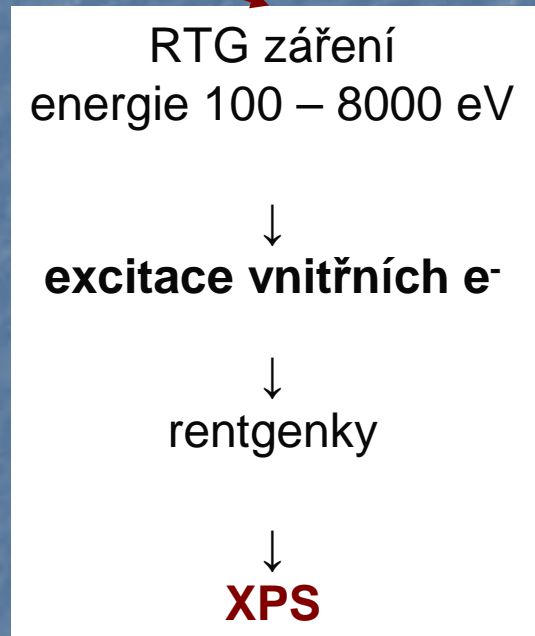
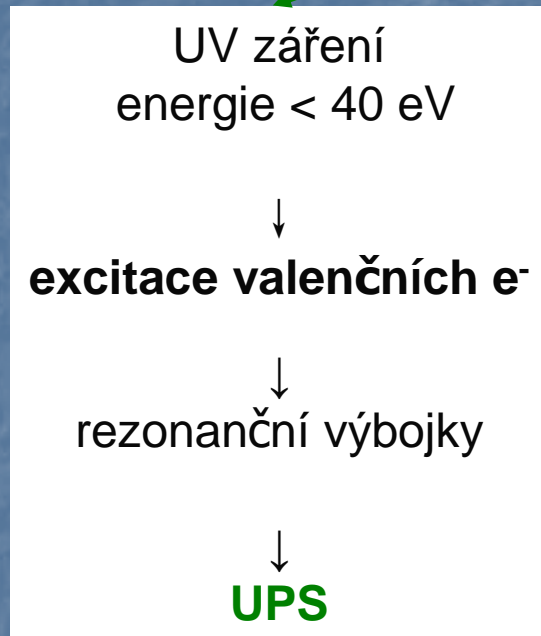
Obecné schéma metody



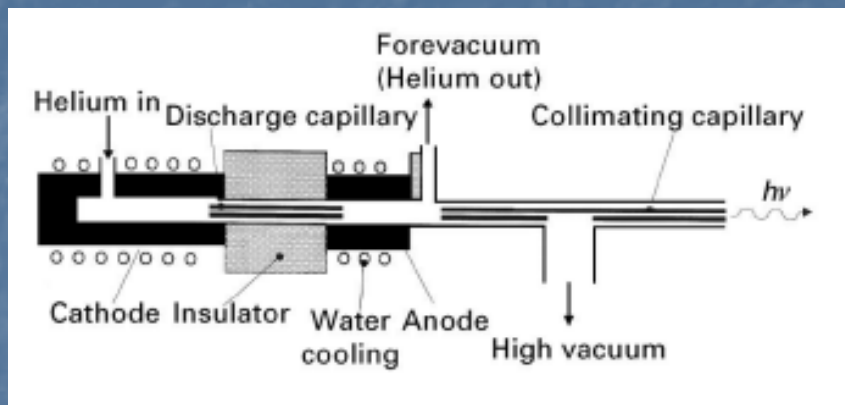
Dopad rtg záření emitovaného ze zdroje na vzorek → průnik fotonů několik μm pod povrch → absorpce fotonu → energie absorbovaného fotonu předána vnitřnímu elektronu → následná emise e^- s kinetickou energií = rozdíl energie fotonu a vazebné energie e^- v atomu.
Detekce e^- emitovaných ze vzorku → měření jejich kinetických energií

Zdroje záření

Zdroj



UV zdroje



Rezonanční výbojky:

- vznik záření výbojem ve vzácných plynech
- šířka čáry 0.005-0.03 eV

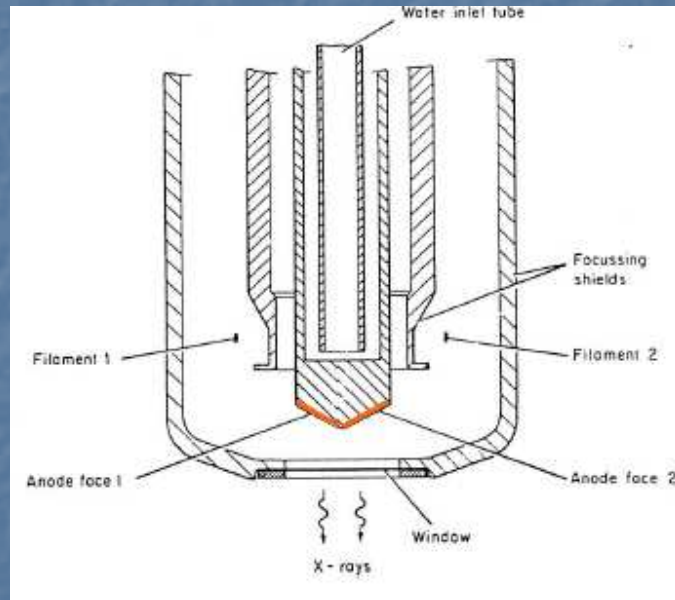
Gas	Line	Energy (eV)	λ (nm)
He	He(I) α	21.2175	58.5
	He(I) β	23.0865	53.8
	He(II) α	40.8136	30.4
Ne	Ne(I) α	16.6704, 16.8476	
Ar	Ar(I) α	11.6233, 11.8278	
Xe	Xe(I)	8.4363, 9.5695	
H	Lyman α	10.1986	
	Lyman β	12.0872	
	Lyman γ	12.7482	

Instrumentace metody

Zdroje rtg záření

1. Rentgenové lampy

-urychlené elektrony emitovány z katody na kovovou anodu → interakce e^- s atomy kovu → emise rtg fotonů



Nejběžnější materiály
používané pro anody

Anode	Transition	Energy (eV)	Line width (eV)
Be	K	108.9	5.0
Ni	L_{α}	851.5	2.5
Cu	L_{α}	929.7	3.8
Mg	K_{α}	1253.6	0.7
Al	K_{α}	1486.6	0.85
Zr	L_{α}	2042	1.7
Ti	K_{α}	4510	2.0
Cr	K_{α}	5417	2.1
Cu	K_{α}	8048	2.6

Instrumentace metody

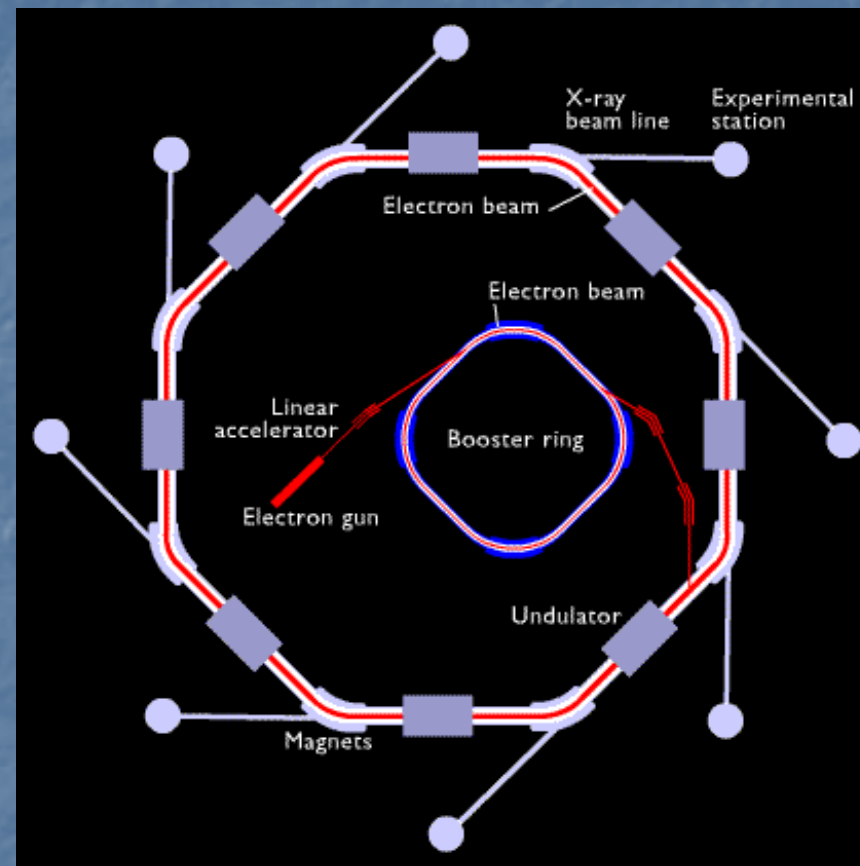
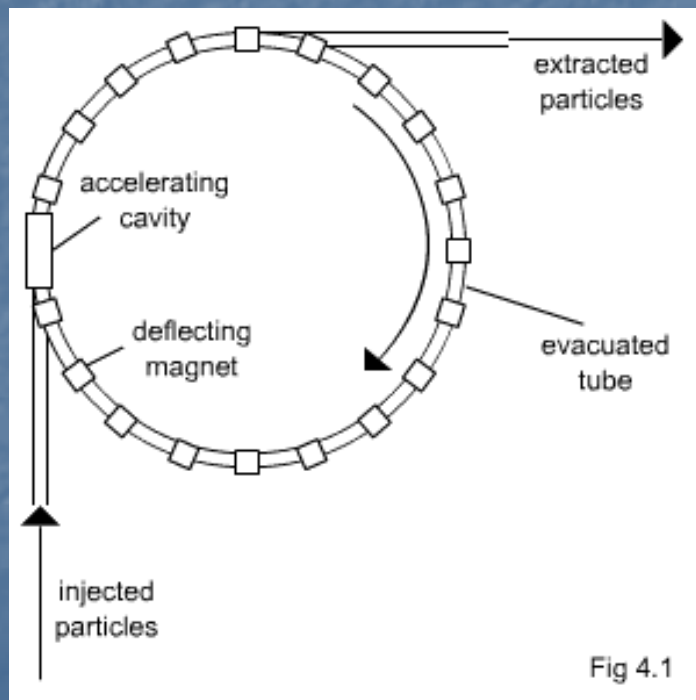
Zdroje rtg záření

Standartně zdroj se dvěma anodami Mg (charakteristická čára Mg K_{α}) a Al (charakteristická čára Al K_{α}) z důvodu možnosti identifikace Augerových čar ve spektru, které by mohly zneřehlednit spektrum.

	energie	pološírka
Mg K_{α}	1253,6	0,7
Al K_{α}	1486,6	0,85

Instrumentace metody Zdroje rtg záření

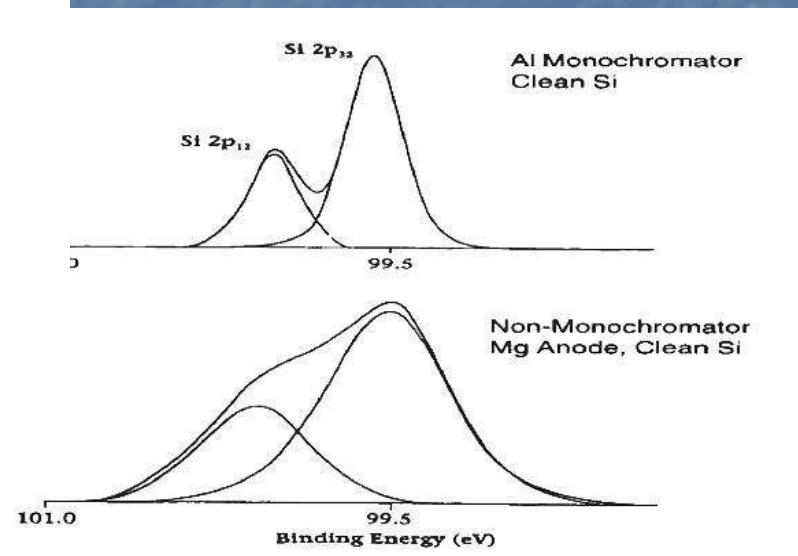
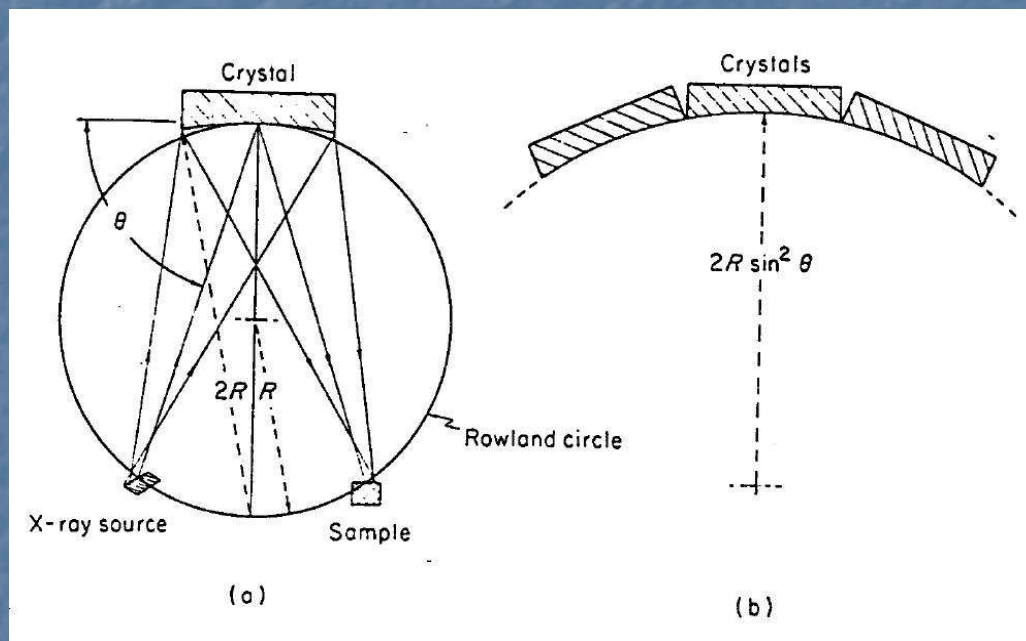
2. Synchrotronové záření Záření vznikající v kruhovém urychlovači částic



Instrumentace metody

Monochromátor

- křemenné krystaly,
- geometrie taková, aby byla splněna Braggova podmínka
- zlepšuje rozlišení na cca 0.3 eV



Instrumentace metody

Analyzátor kinetické energie elektronů

RFA (Retarding Field Analyzer)

Průchod e^- přes mřížku s brzdícím potenciálem, který s časem roste → průchod jen pro e^- jejichž $E > U_B$

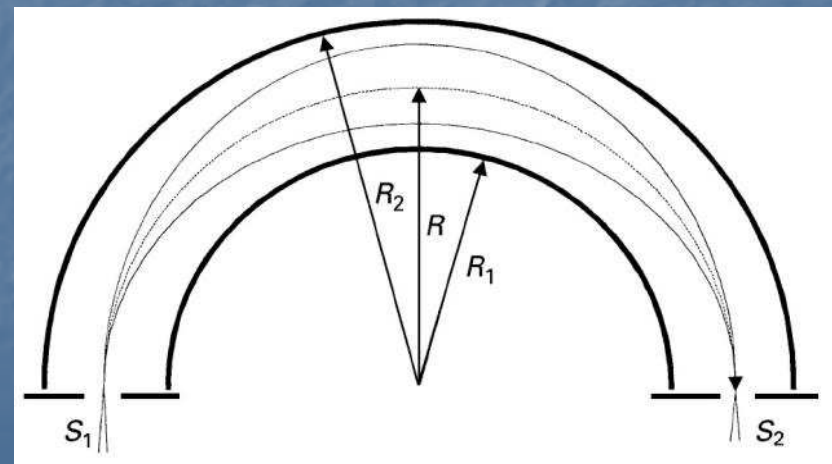
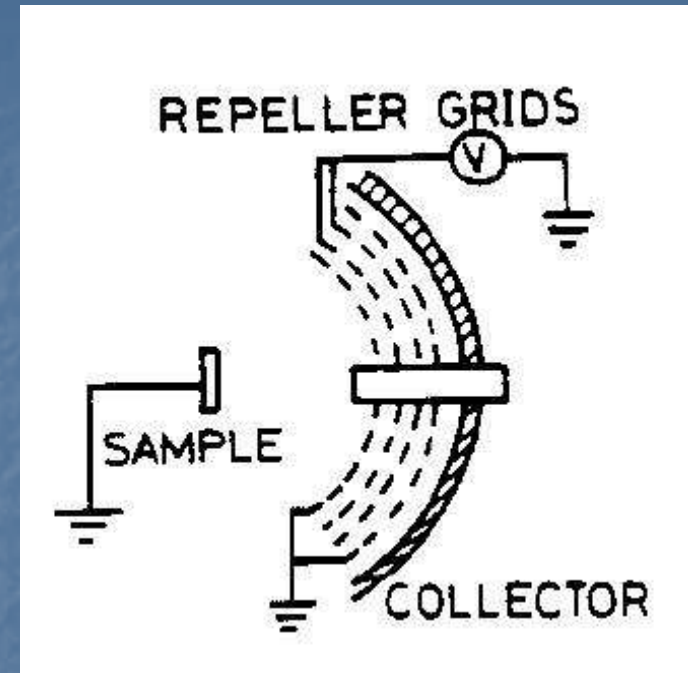
Postupná detekce e^- s různou E . Integrovaný detektor → spektrum derivací signálu

Elektrostatické analyzátoary

Zakřivení dráhy elektronů v elektrickém nebo magnetickém poli v závislosti na jejich rychlosti

TOF (Time Of Flight)

měření času potřebného k překonání vzdálenosti, dlouhé odezvy (ns)

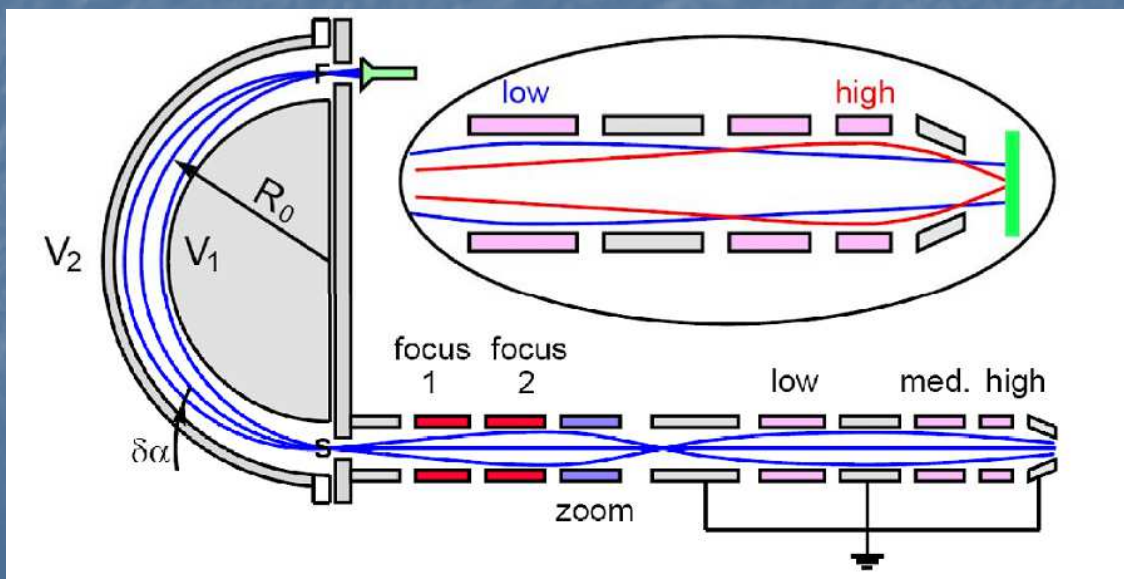


Instrumentace metody

Nejčastěji používané analyzátoři kinetické energie elektronů

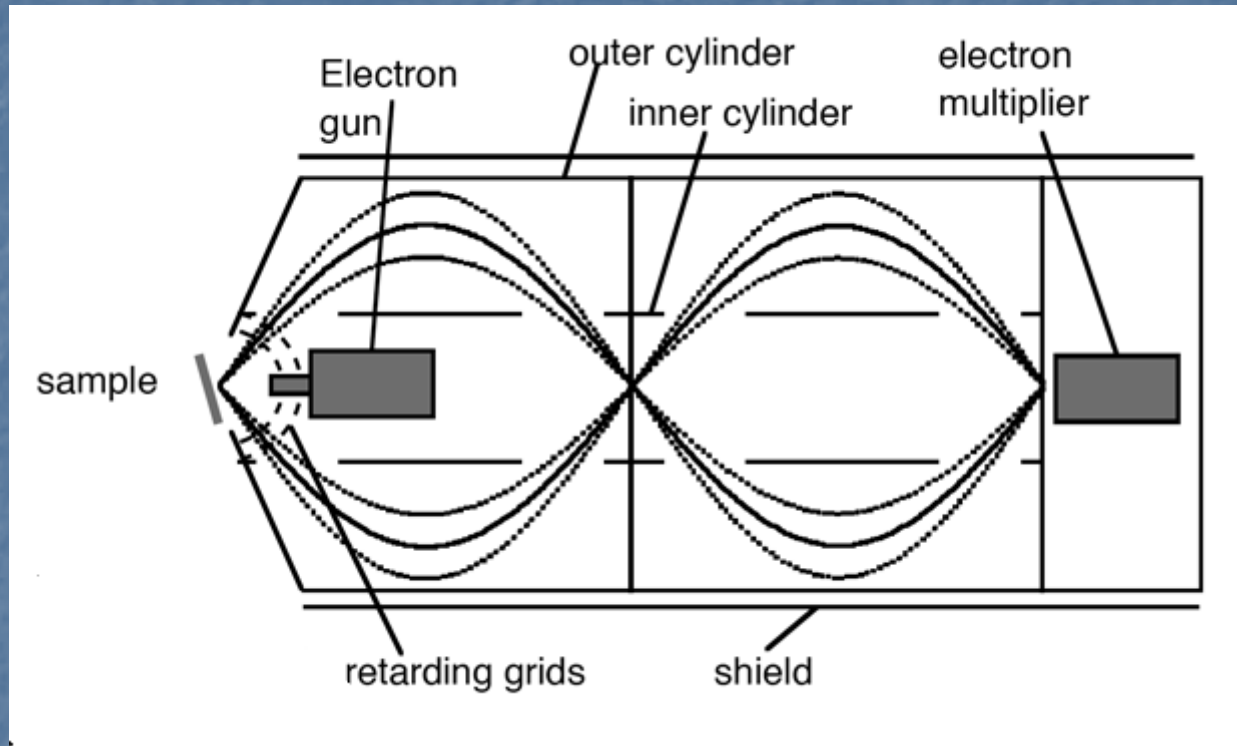
1. Elektrostatický hemisférický analyzátor

Elektrony po průchodu elektronovou optikou vstupují vstupní štěrbinou S a pohybují se v radiálním poli mezi dvěma soustřednými sférickými elektrodami: e- se stejnou energií, na jakou je nastaven analyzátor, vstoupí do analyzátoru tečně ke střednímu poloměru → jeho dráha bude kruhová podél středního poloměru → e- bude detekován (dráha se může od ideální trajektorie odchýlit o úhel $\delta\alpha$, rozdíl energie je ΔE)



Vstupní optika →
fokusace a vymezení e-
(různé režimy měření – low
mag vhodný pro měření
větších oblastí a úhlově závislá
měření, high mag pro analýzu
malých oblastí), rozlišení je
ovlivněno také nastavením
štěrbín

2. Válcový analyzátor (CMA –Cylindrical mirror Analyzer)



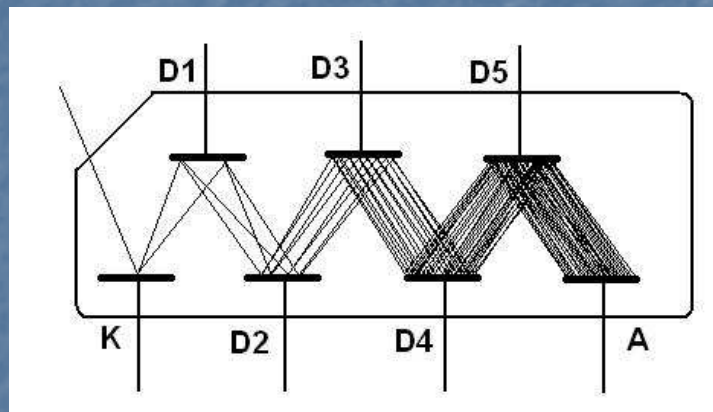
- elektrony se pohybují radiálním repulzivním poli mezi dvěma koncentrickými válci
- za výstupní stěrbinou je umístěn elektronový násobič

Instrumentace metody

Detektor elektronů

Cu-Be dynody – násobiče elektronů → zesílení signálu

Chanelltron – kontinuální dynoda (skleněná či keramická trubice, vnitřní povrch - polovodič) → zesílení až 10^8

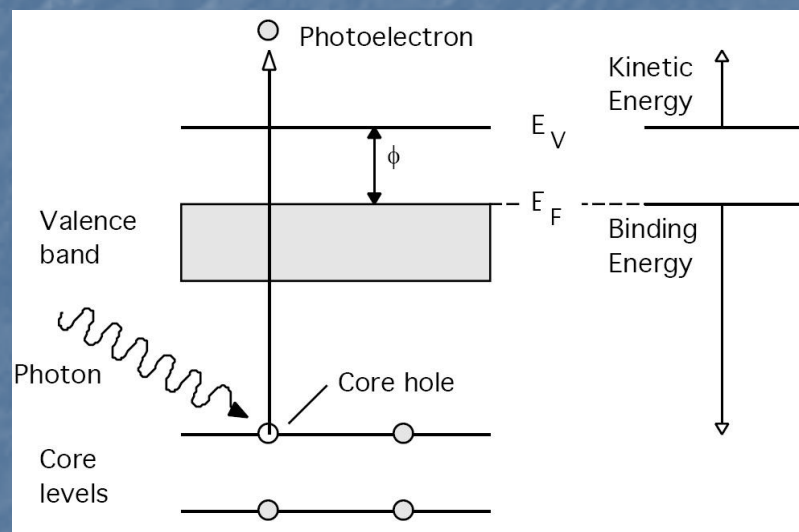


Vyhodnocení

Fotoelektronové spektrum

- Závislost počtu detekovaných fotoelektronů na kinetické energii

Měří se **kinetická energie** elektronů emitovaných ze vzorku E_k působením fotonů s energií $h\nu$:



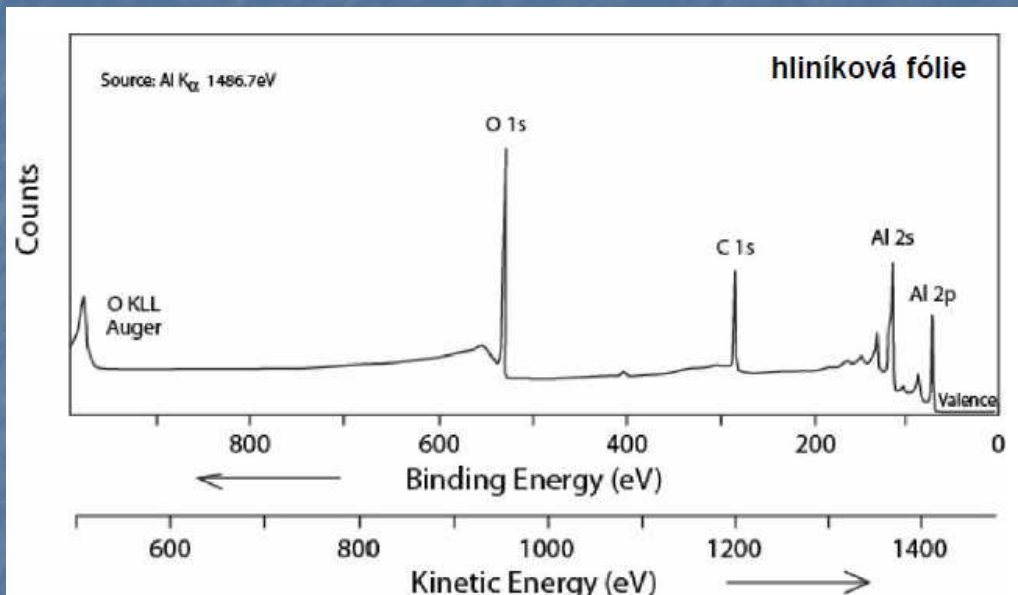
V pevných látkách hodnoty vazebné energie elektronů E_B^F vztaženy k Fermiho hladině, která je snížena o výstupní práci Φ . Pak vazebná energie elektronu je

$$E_B = h\nu - E_K - \phi$$

E_f – energie fotonu
 E_B – vazebná energie elektronu
charakteristická pro **prvek a vazebné okolí**
 E_k - kinetická energie fotoelektronu
 ϕ - výstupní práce (druh vazebné energie)

→ Chemická analýza

Vyhodnocení Struktura fotoelektronového spektra



škála kinetických energií $E_k = h\nu - E_B - \phi$

škála vazebných energií $E_B = h\nu - E_k - \phi$

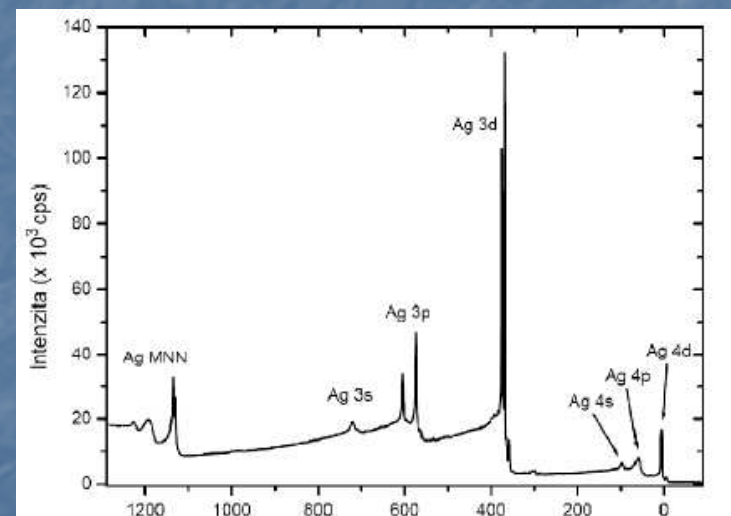
Fotoelektronové spektrum – popis čar pomocí kvantových čísel
Augerovo spektrum – konvence užívaná pro rtg záření



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

Kromě fotoelektronových čar lze detekovat linie Augerových e⁻

Není-li zdroj rtg monochromatický, v záření se projeví i sekundární čáry → vybudeny další fotoelektrony → satelitní struktura spektra



Vyhodnocení

Struktura fotoelektronového spektra – chemický posuv

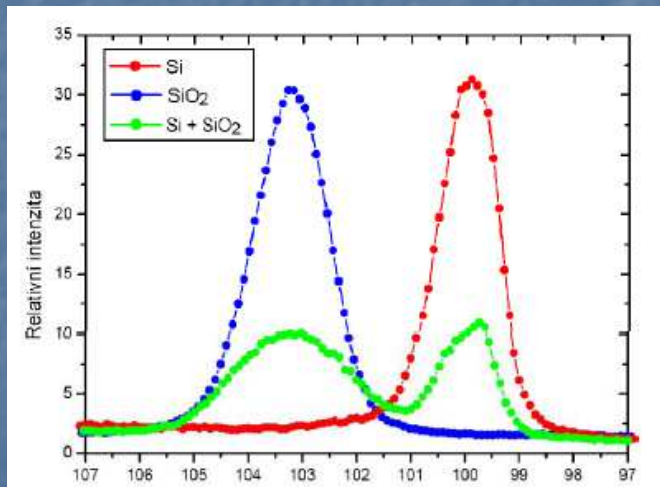
U atomů, které

- jsou vázány na atomy jiných prvků
- jsou v různém oxidačním stavu
- nemají ekvivalentní polohu v krystalové mřížce
- se nacházejí na povrchu vzorku

měřitelné posuvy čar ve spektru - **chemický posuv**

Velikost chemického posuvu 0 -10 eV

Rozlišení chemických stavů



Chemický posuv píku Si 2p: vazba Si-O → posun píku o 3.6 eV oproti vazbě Si-Si. (Zelená linie - tenká vrstva SiO₂ na Si)

Pozn.: podobný posuv vykazují i čáry Auger spektra – bývá výraznější → využití pro rozlišení chemických stavů v případě velmi malé hodnoty posuvu fotoelektronových čar (někdy se užívá tzv. Augerův parametr = rozdíl polohy Augerovy a fotoelektronové čáry)

Vyhodnocení

Kvantitativní analýza

Stanovení koncentrace prvků z intenzit spektrálních čar

Za předpokladu homogenního rozložení atomů je výsledná intenzita čáry fotoelektronového spektra

$$I_A = J_T \sigma_A(h\nu) T_D(E_p, E_{k,A}) Q_A L_A(\beta_{\text{eff},\gamma}) \int_{z=0}^{\infty} n_A(z) \Phi(z, \vartheta) dz,$$

J_T ...celkový tok rtg záření

$\sigma_A(h\nu)$...celkový účinný průřez fotoemise pro danou hladinu prvku A a energii fotonu

T_D ...transmisní funkce analyzátoru

E_p ...průchozí energie analyzátoru

$E_{k,A}$...kinetická energie elektronů hladiny prvku A

Q_A a β_{eff} ...parametry korekce elastického rozptylu elektronů

$L_A(\gamma)$...úhlová asymetrie fotoemise

γ ...úhel mezi dopadajícím zářením a detektorem

$n_A(z)$...počet atomů prvku A v jednotkovém objemu v hloubce z

ϑ ...emisní úhel

$\Phi(z, \vartheta)$...hloubková distribuční funkce

Pro relativní koncentrace atomů rovnoměrně rozložených v homogenním vzorku lze úpravou získat vztah

$$R_A = \frac{\frac{I_{A,m}}{I_A^{Av}}}{\sum_i \frac{I_{i,m}}{I_i^{Av}}},$$

kde faktory citlivosti průměrné mřížky

$$I_A^{Av} = \sigma_A Q_{Av}(E_{k,A}) L_A n_{Av} \lambda_{i,Av}(E_{k,A})$$

Vyhodnocení

Určení tloušťek velmi tenkých homogenních vrstev (< 10 nm)

- z poměru intenzit spektrálních čar (při jednom emisním úhlu)
(Intenzita měřená ve vrstvě a substrátu závisí na tloušťce vrstvy)
- lze měřit i složitější systémy z více homogenních vrstev – měření při více emisních úhlech (AR-XPS)
- koncentrační profily - závislost koncentrace prvků na hloubce

Pro tloušťku vrstvy d v případě přítomnosti prvku A v různém chemickém stavu ve vrstvě a substrátu platí

$$\frac{d}{\lambda_{A,L}(E_{k,A}) \cos \theta} = \ln \left(\frac{I_{A,L} I_{A,S}^{\infty}}{I_{A,S} I_{A,L}^{\infty}} + 1 \right)$$

(Poměr faktorů citlivosti lze zjistit experimentálně jako poměr intenzit měřených na vzorcích čistých materiálů)