

METODY ANALÝZY POVRCHŮ

(c) David MILDE, 2011 - 2017

Povrch vzorku

◆ 3 definice IUPAC:

- **Povrch:** vnější část vzorku o nedefinované hloubce (Užívaný při diskuzích o vnějších oblastech vzorku).
- **Fyzikální povrch:** nejsvrchnější vrstva atomů vzorku (vrstva v kontaktu s vakuem, pokud je v něm vzorek).
- **Experimentální povrch:** část vzorku, ve které dochází k významným interakcím záření nebo částic použitých pro analýzu vzorku.

- ◆ **Omezená citlivost metod:** v 1 cm² experimentálního povrchu je asi 10¹⁵ atomů. Chceme-li detekovat složku se zastoupením 1 %. Metoda musí být schopna detekovat 10¹³ atomů.

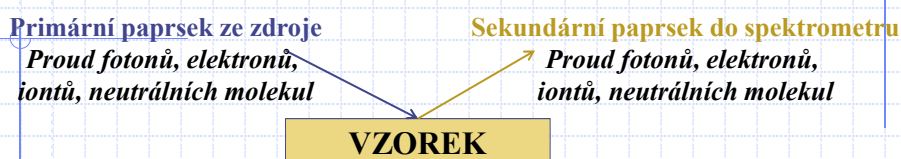
David MILDE, 2017

Druhy povrchových měření

- ◆ **Klasické metody:** optická a elektronová mikroskopie, měření adsorpčních izoterm, velikosti pórů, povrchové plochy apod. – poskytují informace o fyzikálních vlastnostech povrchů.
- ◆ **Spektroskopické metody:** identifikují chemické složení povrchů a případně i koncentraci.
 - Jsou schopny poskytnout kvalitativní i kvantitativní chemickou informaci o povrchu a případně i do „malé“ hloubky – tzv. hloubkové profily.
- ◆ **Moderní mikroskopické metody,** např. mikroskopie atomárních sil – morfologie a snímání povrchů.

David MILDE, 2011

Spektrální metody studia povrchů



- ◆ Existuje více než 20 metod.
- ◆ **Dopadají fotony:**
 - Emise: fotoelektronová spektrometrie (RTG a UV záření)
 - Absorpce: IR, rozptyl: Ramanova spektrometrie
- ◆ **Dopadají elektrony:**
 - Augerova elektronová spektrometrie
 - Elektronová mikroskopie
- ◆ **Dopadají ionty:**
 - PIXE – částicemi indukovaná rentgenová spektrometrie
 - SIMS – hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů

David MILDE, 2017

Snímání povrchu

◆ 3 základní způsoby snímání:

1. *Spot analysis* – malá plocha
2. *Raster pattern* – mapování povrchu a snímání signálu
3. *Depth profiling* – sledování změn s hloubkou

POVRCHOVÁ KONTAMINACE

Častý problém: „kontaminace“ povrchu adsorpcí z atmosféry (O_2 , H_2O , CO_2). Nutno pracovat ve vakuu, což alespoň časově eliminuje adsorpci, nebo čistit povrch zahříváním či ofoukáním inertním plynem.

David MILDE, 2011

Fotoelektronová spektrometrie

- ◆ Fotoelektrický jev může vést k emisi rentgenova záření (analyzuje RFS), fotoelektronová spektrometrie analyzuje uvolněné elektrony.
- ◆ Na vzorek dopadá záření z RTG nebo UV oblasti a analyzují se vystupující elektrony – zejména jejich kinetická energie. 2 typy:
 - **UPS** (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) – buzení UV zářením z vakuové oblasti (např. He, Ar nebo H vysokotlaká výbojka).
 - **XPS** (X-ray Photoelectron Spectroscopy) – buzení měkkým RTG zářením.
- ◆ Práce ze vysokého vakua ($< 10^{-7}$ Pa), aby nedocházelo ke ztrátám e^- a kontaminaci povrchu.

David MILDE, 2017

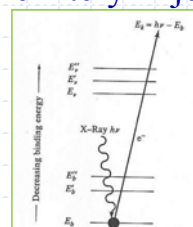
XPS

- ◆ Metoda se často nazývá **ESCA** (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis).
- ◆ RTG záření vyrazí e^- ze slupky u jádra a ve spektru se sleduje jeho E_{kin} po analýze v elektronovém spektrometru.
- ◆ XPS jako jedna z metod elektronové spektrometrie umožňuje identifikaci všech prvků se $Z > 3$ a také lze určit oxidační stav a typ částic, ke kterým je studovaný atom vázán.

$A + h\nu \rightarrow A^{+*} + e^-$, kde A je atom, molekula či ion

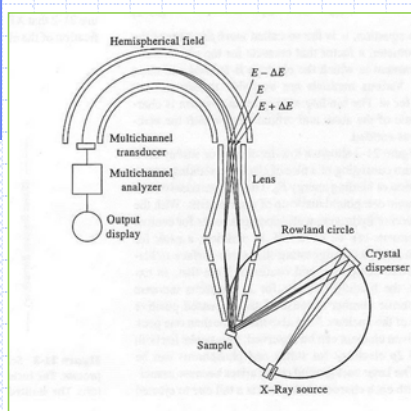
$E_{kin,e} = h\nu - E_{vaz} - W$, kde W je faktor elektrostatického pole spektrometru

David MILDE, 2011



XPS – experimentální uspořádání

- ◆ Existují samostatné XPS spektrometry či jejich kombinace s AES a UPS, ceny (5-15 mil. Kč).



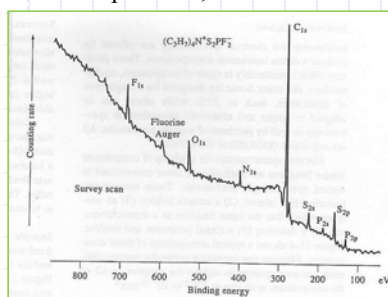
David MILDE, 2011

- Zdroj: rentgentka s Mg nebo Al antikatodou.
- Monochromátor: krystal k vytvoření paprsku s určitou šířkou.
- Hemisférický analyzátor: e^- jsou fokusovány elektromagnetickým polem – skenuje se spektrum.
- Elektronový násobič spojený s mnohokanálovým analyzátozem.

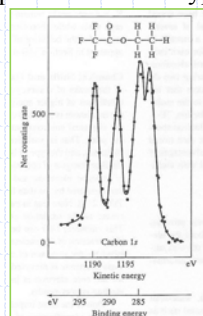
Použití XPS/ESCA

- ◆ Metoda poskytuje kvalitativní a kvantitativní informace o elementárním složení povrchů.
- ◆ Studium spektra při vysokém rozlišení umožňuje podle polohy píku zjistit chemické okolí prvku, tj. zjistit oxidační číslo nebo typ hybridizace.

XPS spektrum, nízké rozlišení



XPS spektrum, vysoké rozlišení
C 1s – podle E lze určit typ vazby

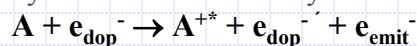


David MILDE, 2011

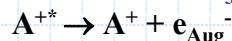
Augerova elektronová spektrometrie

- ◆ Metoda analýzy povrchů založená na měření E_{kin} Augerových e^- . Analyzují se e^- a ne fotony!
- ◆ Proces vedoucí ke vzniku Augerových e^- má 2 kroky:

- Po primární či sekundární excitaci dojde k uvolnění e^- z vnitřní hladiny a vznikne excitovaný ion:



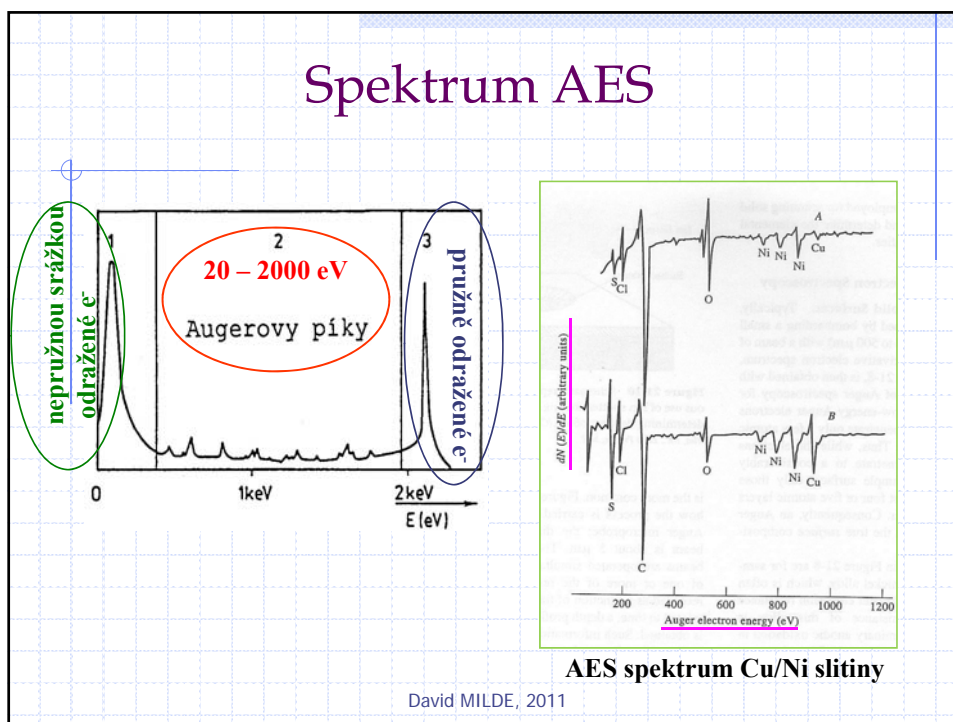
- Pokud se vakance zaplní nezářivým procesem redistribucí e^- a následné emisi sekundárního (Augerova) e_{Aug}^- (E_{kin} e_{Aug}^- je nezávislá na E budícího zdroje):



- Pokud se vakance zaplní vyzářením fotonu a přeskoky e^- = RFS: $A^{+*} \rightarrow A^+ + h\nu$

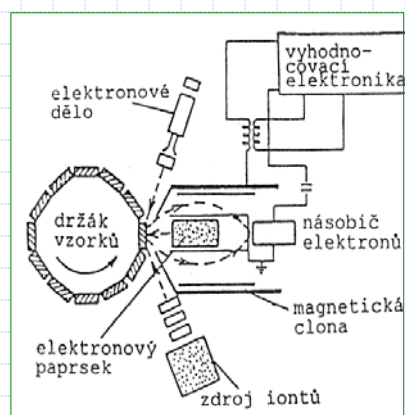
David MILDE, 2011

Spektrum AES



AES - experimentální uspořádání

- ◆ Analýza probíhá za vysokého vakua (10^{-7} Pa) – omezení povrchové kontaminace.
- ◆ Iontové dělo: čištění povrchu vzorku.
- ◆ Elektronové dělo (electron gun) slouží jako zdroj e^- (1-10 keV) může se fokusovat i na $5 \mu\text{m}$.
- ◆ Detekce e_{Aug} elektronovým spektrometrem.



David MILDE, 2011

AES

- ◆ **POUŽITÍ:** převážně pro kvalitativní analýzu povrchů (5-500 μm) s prostupností jen několika málo povrchových vrstev (10^0 Å) – polovodiče, katalyzátory. Kvantitativní je analýza komplikovaná.
- ◆ AES a XPS poskytují obdobné informace o složení vzorku; jsou doplňkové – každá se hodí pro určitou aplikaci.
- ◆ Augerovy elektrony vznikají při zaplnění vakance u lehčích prvků ($Z < 33$). U těžších prvků dochází převážně k fluorescenci.
- ◆ Někteří výrobci umožňuje měření jak XPS tak AES v jednom přístroji!

David MILDE, 2011

Elektronová mikroskopie

- ◆ Transmisní elektronová mikroskopie (**TEM**):
 - Princip obdobný klasické mikroskopii, místo světla se používají elektrony (100-300 keV) z elektronového děla a místo skleněných čoček se používají elektromagnetické čočky.
 - Elektrony dopadají na vzorek umístěný na síťce. Prošlé e^- se zobrazují stínítkem z ZnS. ZnS produkuje viditelné záření snímané CCD kamerou.
- ◆ Rastrovací elektronová mikroskopie (**SEM**):
 - Skenování (rastrování) svazku e^- (10 keV) po povrchu vzorku, ze kterého jsou vyraženy sekundární e^- a ty pak zaznamenány detektorem.
 - Lze získat podrobné informace o topografii vzorku, zvětšení až 500000x, rozlišení v nm.
 - Úprava nevodivých vzorků pozlacením.

David MILDE, 2017

Elektronové mikroskopy

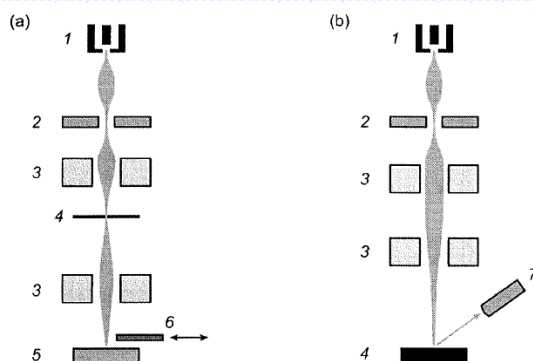
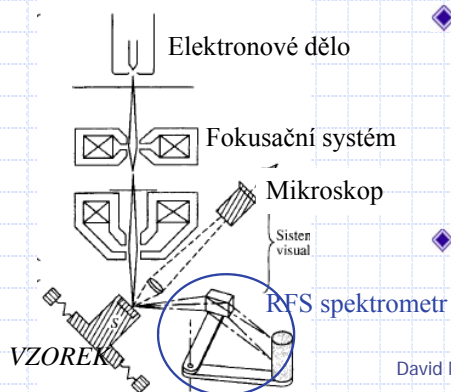


Schéma (a) transmisního a (b) rastrovacího elektronového mikroskopu: 1 – elektronové dělo (katoda), 2 – anoda, 3 – elektromagnetické čočky (kondenzor, fokusační čočka), 4 – vzorek, 5 – fluorescenční stínítko, 6 – zásuvná CCD kamera, 7 – detektor elektronů

David MILDE, 2017

Elektronová mikrosonda

- ◆ Princip: spojení elektronového mikroskopu a lokální elektronové analýzy. V elektronovém mikroskopu jsou urychleny e^- (10^1 keV) a fokusovány na vzorek.
- ◆ Lze připojit různé typy RFS spektrometrů.



- ◆ Využívané děje při interakci se vzorkem:

- vznik charakteristického RTG záření,
- vznik sekundárních e^- ,
- absorpce e^- ,
- vznik světla (katodoluminiscence),
- difrakce e^- RTG záření.

- ◆ **POUŽITÍ:** kvalitativní a kvantitativní informace o povrchu, rastrování: snímání povrchu po řádcích a sloupcích.

David MILDE, 2011

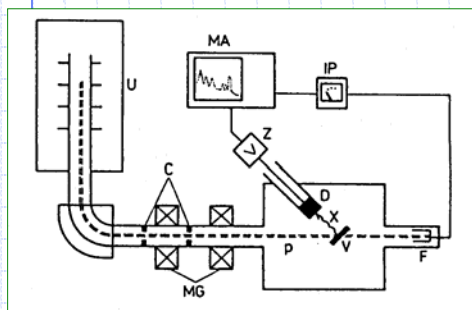
Časticemi indukovaná rentgenová emise

- ◆ PIXE – Particle Induced X-ray Emission
- ◆ K analýze se využívá charakteristické rentgenovo záření vznikající při bombardování vzorku urychlenými ionty.
 - Vysokoenergetickými ionty (protony 1-3 MeV, α částice 4-6 MeV). Vyšší E by vedla k nežádoucím jaderným reakcím.
 - Excitace vnitřních elektronových hladin a zaplnění vakance emisí charakteristického RTG záření nepružnými srážkami iontů s atomy vzorku.
- ◆ Rychlá, nedestruktivní multiprvková metoda pevných vzorků s LOD pro všechny prvky v jednotkách ppm.
- ◆ Ve spektru, jež je shodné s energiově disperzním u RFS vyhodnocujeme intenzitu píků a korigujeme na brzdné záření.

David MILDE, 2011

PIXE – experimentální uspořádání

- ◆ Celá soustava je evakuována na 10^{-3} až 10^{-4} Pa. Faradayova klec: záznam intenzity prošlých iontů.
- ◆ Polovodičové detektory Si(Li), Ge(Li).



U – urychlovač částic
C – clony
MG – magnetické čočky
V – vzorek
D – polovodičový detektor
F – Faradayova klec zaznamenává intenzitu prošlých iontů
MA – mnohokanálový analyzátor

David MILDE, 2011