
ZAHRADA

**FOTOELEKTRONOVÁ
SPEKTROSKOPIE VE TŘETÍM
TISÍCILETÍ****ZDENĚK BASTL***Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského, Akademie věd České republiky, v.v.i., Dolejškova 3, 182 23 Praha 8*

Došlo 4.8.08, přijato 18.12.08.

Klíčová slova: ultrafialová fotoelektronová spektroskopie, laserová fotoelektronová spektroskopie, rentgenová fotoelektronová spektroskopie

Obsah

1. Úvod
2. Metody fotoelektronové spektroskopie
 - 2.1. Metody ultrafialové fotoelektronové spektroskopie
 - 2.2. Metody laserové fotoelektronové spektroskopie
 - 2.3. Rentgenová fotoelektronová spektroskopie
3. Závěr

1. Úvod

Fotoelektronová spektroskopie je, jak název napovídá, založena na fotoelektrickém jevu. Tento jev pozoroval poprvé v roce 1887 Heinrich Hertz při experimentech zaměřených na verifikaci Maxwellovy klasické teorie elektromagnetismu. Podstatu fotoelektrického jevu vysvětlil s použitím Planckovy kvantové teorie v r. 1905 A. Einstein, za což mu byla v r. 1921 udělena Nobelova cena. Energetická bilance fotoemise, na které je fotoelektronová spektroskopie založena, je dána známým vztahem, nazývaným někdy Einsteinova rovnice:

$$h\nu = E_B + E_K \quad (1)$$

kde $h\nu$ je energie fotonu, E_B vazebná energie elektronu ve studovaném materiálu a E_K kinetická energie fotoemitovaného elektronu.

Fotoemise se řídí dipólovým výběrovým pravidlem. Vzhledem k tomu, že elektron v kontinuu může nést libovolný orbitální moment, je toto pravidlo vždy splněno. Odtud též vyplývá, že pravděpodobnost fotoionizace je podobně jako u jiných dipólových přechodů úměrná druhé mocnině transitního momentu.

Fotoelektronová spektra molekul v plynné fázi excitovaná UV zářením byla získána počátkem 60. let minulého století nezávisle Turnerem¹ a Vilesovem². O rozvoj

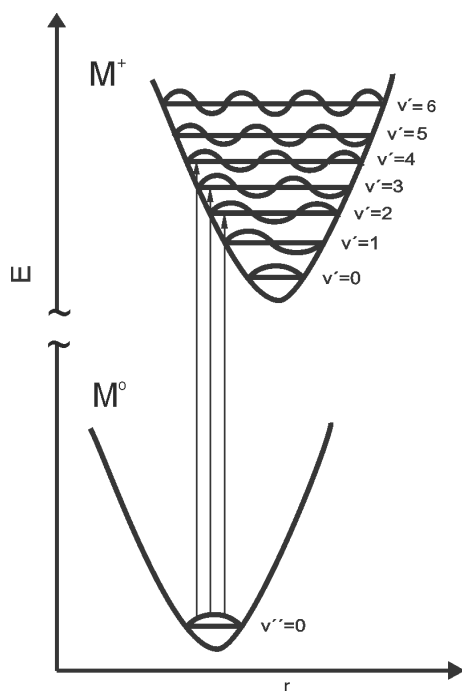
fotoelektronové spektroskopie s excitací elektronů rentgenovým zářením se zasloužil především Kai Siegbahn (Nobelova cena udělena v r. 1981), který dokázal podstatně zvýšit rozlišení spektrometru a tím rozlišit spektrální linie náležející neekvivalentním chemickým stavům atomů ve studovaném vzorku přítomných prvků³. Od Siegbahna pochází též akronym ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). Zájemce o detailní historii vývoje fotoelektronové spektroskopie v letech 1910–1960 lze odkázat na reprezentativní přehledný článek australských autorů⁴. První komerčně dostupné fotoelektronové spektrometry byly k dispozici na přelomu 60. a 70. let minulého století. V ČR byl první spektrometr umožňující studium fotoelektronů excitovaných UV i rentgenovým zářením instalován v r. 1977 v Ústavu fyzikální chemie a elektrochemie J. Heyrovského, ČSAV.

Metody fotoelektronové spektroskopie patří tedy k relativně novějším experimentálním spektroskopickým technikám. V posledních dvou desetiletích prodělaly tyto metody dramatický rozvoj, který souvisel zejména s rozvojem vakuové techniky, mikroelektroniky, výpočetní techniky a vývojem nových zdrojů záření, zejména laserů a synchrotronů třetí generace (tj. synchrotronů s undulátory a wigglerly). V důsledku tohoto rozvoje se významně rozšířil počet laboratoří ve světě, ve kterých jsou tyto metody používány a podstatným způsobem vzrostl i okruh jejich aplikací. Metoda XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) se stala v současnosti již rutinní metodou charakterizace povrchů pevných látek.

Je nemožné rozvoj všech metod fotoelektronové spektroskopie v posledních desetiletích popsat a zhodnotit v krátkém a zdaleka ne vyčerpávajícím článku a autor tohoto příspěvku si ani takové ambice nečiní.

2. Metody fotoelektronové spektroskopie**2.1. Metody ultrafialové fototoelektronové spektroskopie**

Tradičně se fotoelektronová spektroskopie dělí podle energie fotonů excitačního záření na UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) a XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy). Zatímco energie fotonů UV záření postačuje pouze k ionizaci valenčních elektronů, energie fotonů rentgenového záření dovoluje studovat i ionizaci vnitřních, na atomech lokalizovaných elektronů („core levels“). Metoda UPS je používána ke studiu elektronové struktury molekul v plynné fázi, molekul adsorbovaných na povrchu pevných látek a pásové struktury povrchových vrstev pevných látek. Tato metoda byla nazývána experimentální kvantovou chemií, neboť výsledky experimentů byly v souladu s Mullikenovou názornou představou molekulárních orbitalů (MO).



Obr. 1. Křivky potenciální energie hypotetické molekuly v základním stavu a iontu s vibračními hladinami ilustrující vertikální přechody a původ vibrační struktury v UP spektrech. Přechod $v''=0 \rightarrow v'=0$ odpovídá adiabatickému ionizačnímu potenciálu

V současnosti s rostoucím využíváním přeladitelného synchrotronového záření ke studiu fotoemise se však hranice mezi metodami UPS a XPS ztrácí.

Fotoemisní proces lze popsat vztahem:



kde M^0 je studovaný objekt (atom, molekula) v základním stavu a M^+ vzniklý ion. Ve spektrech jednoduchých molekul lze často pozorovat vibrační strukturu, odrážející vibrační hladiny iontu. Původ vibrační struktury spekter je zřejmý z obr. 1. Intenzity vibračních linií jsou úměrné čtverci překryvového integrálu vibračních vlnových funkcí počátečního a konečného stavu (Franck-Condonův princip).

Dojde-li k fotoemisi elektronu z některé z vnitřních hladin, vznikne ion v excitovaném stavu, který deexcituje emisí fotonu („X-ray fluorescence“) nebo Augerovým procesem, spočívajícím v nezářivém přenosu deexcitační energie na jiný elektron, který je též emitován (obr. 2). Fotoemise je velmi rychlý proces, trvající řádově 10^{-15} s a může být doprovázena excitací dalších elektronů, řídící se monopólovými výběrovými pravidly („shake-up“ přechody).

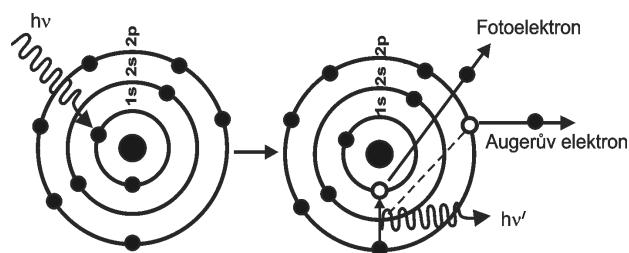
Hodnota vazebné energie elektronu je obecně dána rozdílem celkové energie $N-1$ elektronového systému po ionizaci a N elektronového systému ve výchozím stavu

(viz obr. 3):

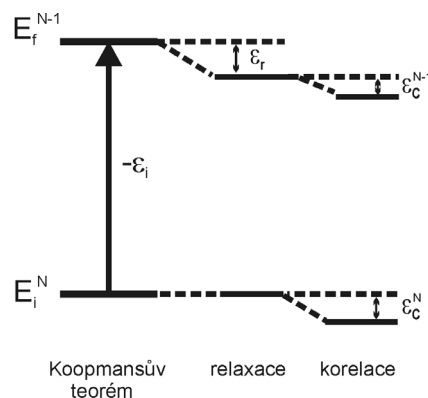
$$E_B = E_f^{N-1} - E_i^N = -\varepsilon_i - \varepsilon_r + \varepsilon_c \quad (3)$$

U atomů a molekul je vazebná energie E_B elektronu totožná s ionizační energií.

Zanedbáme-li odezvu ostatních elektronů na lokální změnu potenciálu způsobenou fotoemisí, je vazebná energie rovna záporně vzaté energii orbitalu, ze kterého je elektron emitován. Fotoelektronová spektra molekul v tomto přiblížení představují repliku obsazených molekulárních orbitalů s intenzitami fotoemisních linií úměrnými pravděpodobnosti fotoemise z jednotlivých orbitalů. Toto přiblížení je známo jako Koopmansův teorém. Uvedená aproximace však platí pouze pro přibližný model elektronové struktury molekul, který je známý jako SCF (Self-Consistent Field) model. Není proto překvapující, že v mnoha případech poskytuje výsledky, které se dosti liší od výsledků experimentu. Změřené hodnoty vazebných (resp. ionizačních energií) jsou zpravidla nižší, než hodnoty získané v aproximaci Koopmansova teorému. Je to způsobeno zanedbáním reorganizace ostatních elektronů při fotoemisi. V důsledku reorganizace zbývajících elektronů je energie konečného stavu E_f^{N-1} snížena o hodnotu relaxační energie ε_r . Korelační energie ε_c má význam rozdílu mezi minimální energií získanou SCF výpočtem a energií experimentální a je úměrná počtu elektronů. Je tedy vyšší



Obr. 2. Fotoemise 1s elektronu z atomu, deexcitace emisí fotonu a Augerovým procesem



Obr. 3. Vazebná energie elektronu v Koopmansově přiblížení, vliv relaxační (ε_r) a korelační ($\varepsilon_c = |e_c^N - e_c^{N-1}|$) energie

pro N elektronový systém než pro $N-1$ elektronový systém a částečně kompenzuje vliv relaxace. Poznamenejme, že v rovn. (3) nejsou zahrnuty relativistické efekty, které jsou s výjimkou těžkých atomů často zanedbávány.

Problémy při interpretaci fotoelektronových spekter na základě výpočtů orbitálních energií tedy spočívají ve skutečnosti, že experiment poskytuje výpověď o mnohaelektronových základních a excitovaných stavech molekul, zatímco při výpočtu orbitálních energií používáme jednoelektronové aproximace. Zahrnutí relaxace a korelace elektronů, případně i relativistických efektů, výpočet značně komplikuje. Díky rozvoji výpočetních metod a výpočetní techniky lze však v současné době vypočítat fotoelektronová spektra velkého počtu molekul včetně jejich vibrační a satelitní struktury s velkou přesností. U jednoduchých molekul bylo možno spolehlivě interpretovat jejich fotoelektronová spektra získaná excitací zářením He I ($h\nu = 21,2$ eV) na základě výpočtů *ab initio* již v 80. letech minulého století⁵.

Technika UPS je dosud chemiky používána zejména ke studiu částic s krátkou dobou života (např. při pyrolyze nebo výbojích v plynech) a semiempirických korelací orbitálních energií s vlastnostmi a reaktivitou molekul. Spektrální rozlišení této metody činí 10 meV, ve speciálních případech (použití molekulového svazku, mikrovlákného výboje jako zdroje záření a analyzátoru elektronů s vysokým rozlišením) lze dosáhnout rozlišení 2–3 meV. Vzhledem k rozvoji laserových metod poskytujících mnohem vyšší rozlišení je metoda UPS ke studiu valenčních elektronů volných molekul užívána v posledních letech méně často.

To však neplatí o studiu elektronové struktury povrchu pevných látek a molekul, adsorbovaných na monokrystalických površích pevných látek. K těmto studiím je nejčastěji používáno synchrotronové záření, které lze přeladovat vhodným monochromátorem a které je polarizované, což v kombinaci se studiem difrakce fotoelektronů umožňuje určit např. orientaci a způsob vazby molekul adsorbovaných na povrchu pevné látky. Při použití Mottova detektoru, který využívá závislosti rozptylu elektronů na jejich spinu, lze určit i spin fotoemitovaného elektronu a studovat závislost polarizace elektronů na jejich vazebné energii⁶. Hlavními objekty těchto studií jsou magnetické povrchy, mezifáze a tenké vrstvy. Studium závislosti polarizace fotoemitovaných elektronů na vložení vnějším magnetickým poli lze získat hysterezní křivky pro povrchové vrstvy o tloušťce několika atomárních vrstev. Tloušťku studované vrstvy lze měnit změnou energie fotonů excitačního záření.

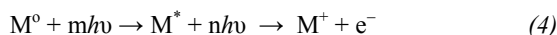
Fotoemise excitovaná UV zářením je v poslední době používána i k mikroskopickým studiím (PEEM – Photoelectron Emission Microscopy), tj. k zobrazení povrchu fotoexcitovanými elektrony. Rozlišení těchto mikroskopů závisí na vlastnostech použitého elektronově-optického systému a typu vzorku – za rutinní se považují hodnoty 100–300 nm. Použití laditelného zdroje světla, obvykle synchrotronu případně laseru na volných elektronech, umožňuje i určení prahových fotoionizačních energií. Zaji-

mavé výsledky byly získány např. při studiu biologických materiálů, u kterých kromě jejich zobrazení lze sledovat i lokální ionizační potenciály. Příkladem může být použití metody⁷ UV FEL PEEM (UV Free Electron Laser Photoelectron Emission Microscopy) k určení fotoionizačního potenciálu některých biologických pigmentů, u kterých touto metodou zjištěné hodnoty byly v souladu s výsledky elektrochemických měření⁸. Metoda PEEM tedy poskytuje současně mikroskopickou, chemickou i strukturní informaci.

2.2. Metody laserové fotoelektronové spektroskopie

Dalším krokem ve vývoji molekulárních fotoelektronových spektroskopií jsou metody, používající k excitaci a ionizaci molekul záření pulzních laserů a TOF (Time of Flight) analyzátoru elektronů. Z nich patří k nejznámější metoda⁹ REMPI (Resonantly Enhanced Multiphoton Ionization) a metoda¹⁰ ZEKE (Zero Kinetic Energy). Posledně zmíněná metoda poskytuje rozlišení až 0,01 meV, což je téměř o 3 řády vyšší rozlišení než u „klasické“ UPS a umožňuje proto i studium rotačně-vibračních stavů u větších molekul.

REMPI proces lze popsat vztahem:



kde M^0 je základní stav molekuly, M^* rezonanční excitovaný stav molekuly a M^+ konečný stav iontu po emisi elektronu. Metoda dovoluje volbou rezonančního stavu získat spektroskopickou informaci o excitovaném stavu molekuly a stavu iontu. U této metody však, podobně jako u klasické UPS, je nutné měřit kinetické energie emitovaných elektronů a nejlepší dosažené rozlišení činilo 0,5 až 1 meV u REMPI spekter *n*-propylbenzenu. Takové rozlišení však nelze dosáhnout rutinně u libovolného vzorku. Multifotonová excitace umožňuje studovat dynamické chování excitovaných stavů a stavy, které jsou pro excitaci jedním fotonem zakázané. Byla rovněž úspěšně použita ke studiu van der Waalových komplexů a klastrů v supersonických svazcích.

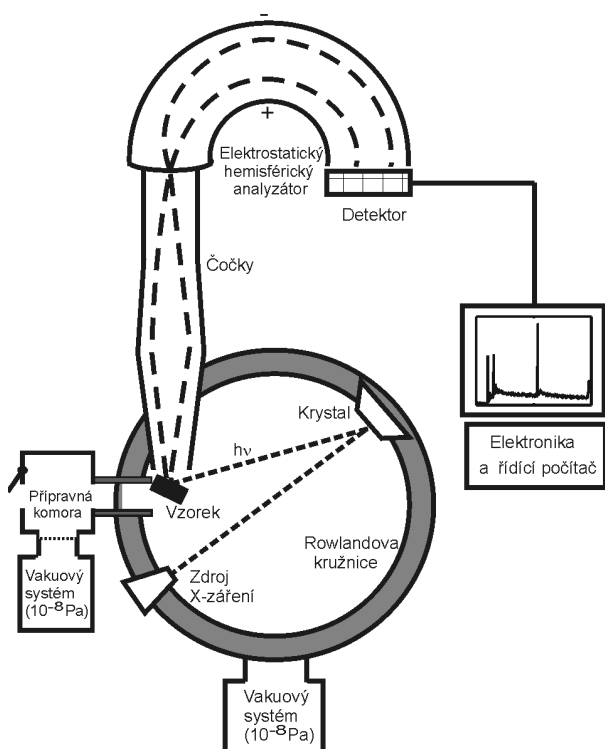
Původní myšlenka, na které je založena metoda ZEKE, je prostá – namísto měření distribuce fotoemitovaných elektronů, které vede k malému rozlišení, přeladovat zdroj budičeho záření a měřit prahové energie fotoemise. Takto získané spektrum představuje závislost ionizačních prahů na vlnové délce záření. K výraznému zvýšení rozlišení vedlo použití přeladitelných laserů s úzkou distribucí energií emitovaných fotonů. Při metodě ZEKE je excitovaným stavem některý z výše ležících Rydbergových stavů, ze kterého je ZEKE elektron získán aplikací pulzu elektrického pole v krátké době (cca několik μ s) po excitaci. Tímto způsobem lze snadno oddělit elektrony s nulovou a nenulovou kinetickou energií a metoda se proto nazývá obvykle PFI (Pulse Field Ionization) ZEKE. Překvapujícím zjištěním byla neočekávaně dlouhá doba života Rydbergových stavů, vysvětlená později vlivem parazitních polí ve spektrometru a nehomogenními, časově závislými elektrickými poli, generovanými ionizací vzniklými ionty. ZEKE spektroskopie byla použita ke studiu řady

molekulárních iontů, van der Waalsových komplexů a klastřů. Tato metoda dovoluje studovat i intermediáty chemických reakcí s velmi krátkou dobou života. Podrobnější informace o metodě ZEKE a jejich aplikacích lze nalézt v knize E.W. Schlaga¹⁰.

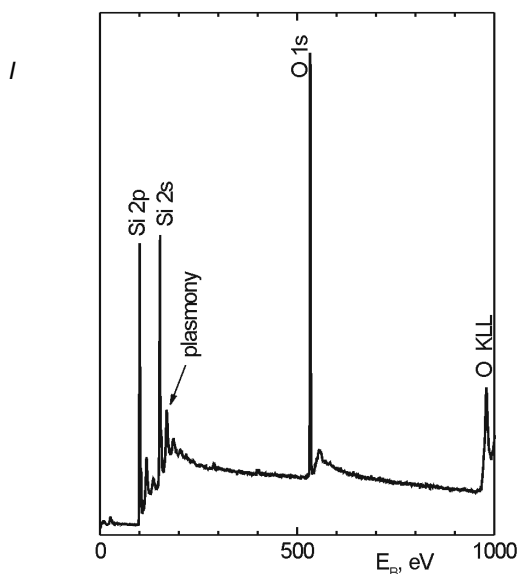
2.3. Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

V další části tohoto příspěvku se budeme věnovat metodě XPS, která je v současné době nejčastěji používanou nedestruktivní metodou charakterizace povrchů, mezifází a tenkých vrstev. Praktický význam takových studií je zřejmý. Na površích probíhá řada procesů, z nichž k nejznámějším patří adsorpce, adheze, heterogenní katalýza, elektrokatalýza a koroze. Chemické složení povrchu implantátů předurčuje, zda bude implantát organismem akceptován. K porozumění povrchovým procesům a optimalizaci povrchového složení z hlediska zamýšlené aplikace je důležité znát chemické složení povrchových vrstev a způsob vazby přítomných atomů. K získání těchto informací existuje v současné době několik experimentálních metod, z nichž většina je založena na studiu interakce fotonů, elektronů, iontů příp. metastabilních atomů se studovanými povrchy. Mezi těmito metodami nepochybně k nejvýznamnějším patří metoda XPS.

Při metodě XPS je studovaný vzorek ozařován měkkým rentgenovým zářením. Obvykle je používána linie



Obr. 4. Schéma fotoelektronového spektrometru pro excitaci elektronů monochromatickým rentgenovým zářením



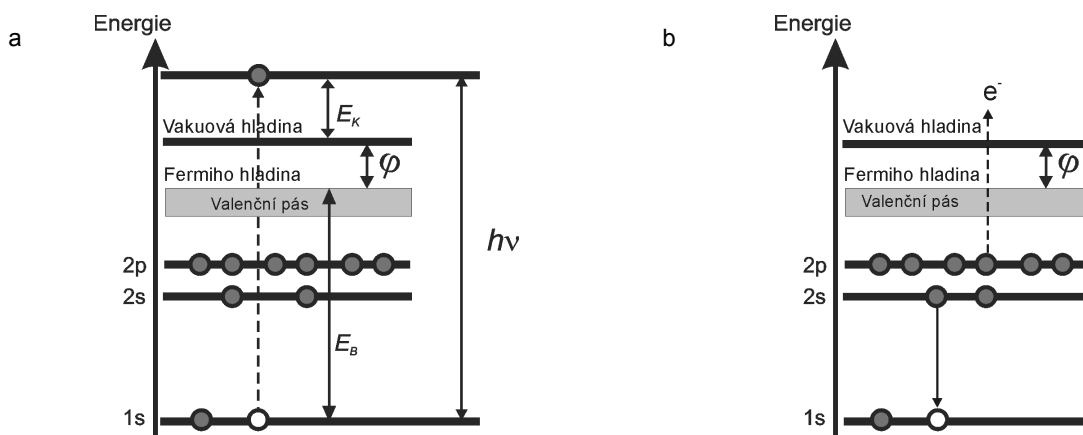
Obr. 5. XP spektrum krystalu Si s povrchovou vrstvou nativního oxidu změřené v oboru vazebných energií 0–1000 eV

AlK α s energií fotonů $h\nu = 1486,6$ eV, příp. Mg K α s $h\nu = 1253,6$ eV, jejichž průniková hloubka do pevných látek činí několik μm . Schéma spektrometru je uvedeno na obr. 4. Energie fotonů postačuje nejen k ionizaci valenčních elektronů, ale i k ionizaci vnitřních elektronů ve studovaném vzorku přítomných atomů. Změřené fotoelektronové spektrum je tedy, podobně jako v metodě UPS, replikou obsazených elektronových stavů ve vzorku přítomných prvků, pro které platí $E_B < h\nu$ (viz příklad na obr. 5). Fotoemisi elektronu z některé z vnitřních slupek atomu vznikne ion v excitovaném stavu, který deexcituje emisí fotonu nebo Augerovým procesem (viz obr. 6). Fotoionizace elektronů vnitřních tak vede k emisi více elektronů – fotoelektronu a Augerových elektronů. U prvků s atomovým číslem nižším než 20 je pravděpodobnost Augerovy deexcitace vyšší než deexcitace vyzářením fotonu. Augerův proces je tedy tříhladinový a kinetická energie E_K Augerových elektronů přechodu uvedeného na obr. 6 je dána vztahem:

$$E_K = E_B(1s) - E_B(2s) - E_B(2p) - U + \epsilon_r \quad (5)$$

kde U je energie coulombické interakce dvou děr v konečném stavu a ϵ_r je relaxační energie, zahrnující intraatomární a extraatomární relaxaci. Z historických důvodů se u Augerových přechodů používá jiné nomenklatury než u fotoemise a přechod $1s2s2p$ znázorněný na obr. 5 se v literatuře označuje jako přechod KL_1L_{23} .

Fotoemise z pevných látek bývá často doprovázena excitací dalších elektronů, řídící se monopólovými výběrovými pravidly nebo excitacemi kolektivních oscilací vodivostních elektronů. Tyto oscilace mají frekvence charakteristické pro daný materiál, a proto se projevují ve spektrech separátním pásem jako tzv. charakteristické plasmové ztráty. (viz obr. 5). Hodnota vazebné energie elektro-



Obr. 6. Schéma a) fotoemise 1s elektronu z kovu a b) deexcitace fotoemisí vzniklé díry Augerovým KL_1L_{23} přechodem vedoucí k emisi L_{23} elektronu. ϕ je výstupní práce kovu

nů E_B je u pevných látek obvykle definována k Fermiho hladině. Tato definice přináší určité problémy u polovodičů a izolátorů, u kterých na rozdíl od kovů Fermiho hladina nekoinciduje s nejvyšší obsazenou hladinou.

U elektricky špatně vodivých materiálů navíc dochází při fotoemisi ke vzniku statického povrchového náboje, který posouvá vazebné energie k vyšším hodnotám. U moderních spektrometrů je tento problém řešen pomocí zdroje pomalých elektronů, které neutralizují povrchový náboj nebo kombinací zdroje pomalých elektronů a pomalých iontů (obvykle Ar^+).

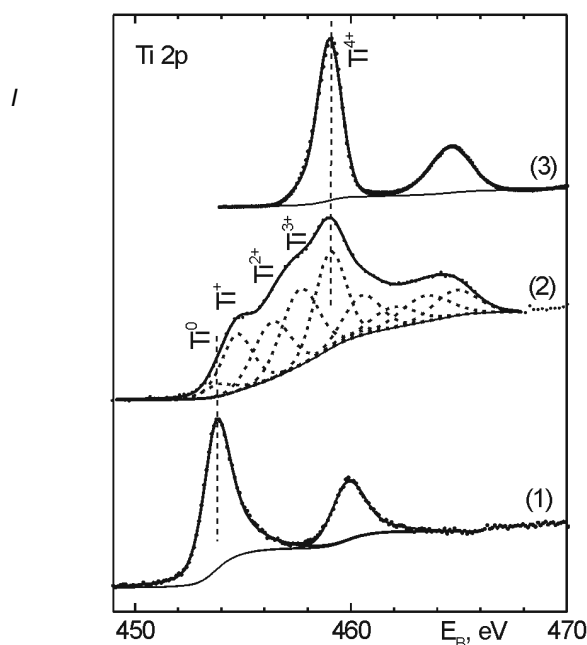
Hodnoty vazebné energie elektronů vnitřních slupek závisí na lokálním náboji a chemickém okolí emitujících atomů, což dovoluje rozlišit ve spektrech neekvivalentní chemické stavy atomů, např. různé oxidační stavy sledovaného prvku nebo identifikovat funkční skupiny přítomné v povrchové vrstvě vzorku (obr. 7). Vzhledem k narušené symetrii u povrchu vzorku se liší i hodnoty vazebných energií elektronů povrchových atomů od hodnot v podpovrchových vrstvách. V současnosti již existují rozsáhlé databáze hodnot vazebných energií (databáze¹¹ NIST obsahuje 29 000 dat) pro chemicky odlišné stavy prvků, které jsou užitečné pro určení způsobu vazby atomů prvků přítomných ve studovaném vzorku.

Přesný výpočet vazebných energií zahrnující vliv relaxační a korelační energie je, jak bylo již dříve uvedeno, náročný, a proto byla vypracována řada přibližných metod, které díky své názornosti umožnily pochopit některé empirické a semiempirické korelace. Z nich je nejznámější elektrostatický model CPM (Charge Potential Model) pocházející od Siegbahna, který kvalitativně objasňuje často pozorovanou korelaci vazebné energie elektronů vnitřních hladin a lokálního náboje na atomu.

Podle tohoto modelu je vazebná energie elektronu na vnitřní slupce atomu i E_B^i dána vztahem:

$$E_B^i = E_0^i + kq_i + \sum_j q_j / r_{ij} \quad (i \neq j) \quad (6)$$

kde E_0^i je referenční energie, q_i náboj na atomu i , r_{ij} vzdálenosti atomu i od sousedních atmů, $\sum_j q_j / r_{ij}$ je potenciál na atomu i vyvolaný působením sousedních atomů (nazývaný někdy Madelungův potenciál). Hodnoty nábojů na atomech lze získat populační analýzou. Tento model zanedbává relaxaci a je proto vhodný pro interpretaci změn vazebných energií u série podobných sloučenin.



Obr. 7. Spektra Ti 2p fotoelektronů emitovaných z Ti s atomárně čistým povrchem (1), Ti po oxidaci ionty kyslíku (2) a TiO_2 (3)

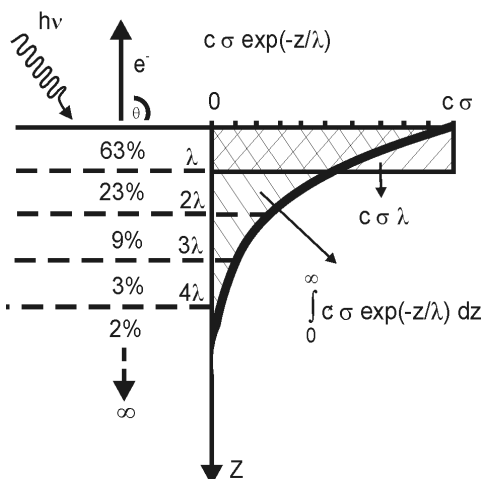
V současné době výkonných počítačů mají tyto přibližné metody omezený význam, jsou však stále pro svoji jednoduchost a názornost úspěšně používány, např. pro interpretaci vazebných energií C 1s elektronů série polymerů¹². Většina výpočtů vazebných energií se v současnosti provádí obvykle některou z variant DFT (Density Functional Theory) metod¹³.

Prvním krokem fotoemise je excitace elektronu v penetrační hloubce rentgenového záření. Dalším krokem je transport elektronu k povrchu vzorku. Přitom elektrony z hlubších vrstev ztrácejí část své kinetické energie v důsledku neelastického rozptylu. Pouze elektrony generované v povrchové vrstvě o tloušťce srovnatelné s jejich střední volnou dráhou λ ve studovaném materiálu mohou být emitovány bez ztráty energie. Hodnota λ závisí na chemickém složení vzorku a pohybuje se řádově v nm. Odtud vyplývá již dříve zmíněná povrchová selektivita metody XPS. Povrchovou citlivost lze ještě řádově zvýšit, dopadá-li záření na vzorek pod velmi malým úhlem ($\sim 1^\circ$) a dochází k totální reflexi (metoda je známá jako TRXPS, Total Reflection X-ray Photoelectron Spectroscopy).

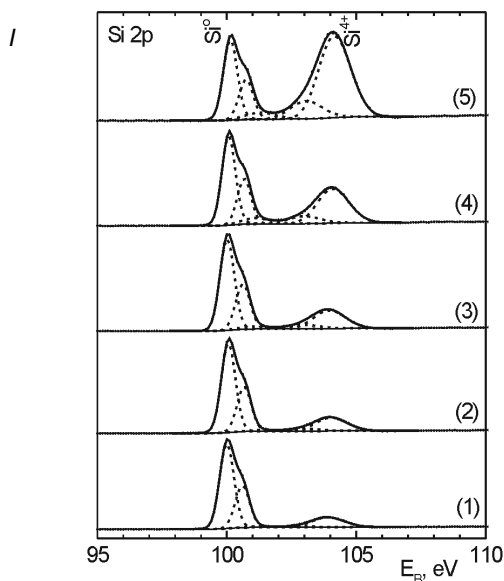
Intenzita fotoemisní linie i prvku A je úměrná konvoluci koncentračního hloubkového profilu $c(z)$ a pravděpodobnosti, že fotoelektron z hloubky z opustí vzorek bez ztráty kinetické energie (obr. 8):

$$I_A^i = K \sigma \int_0^\infty c(z) \exp(-z/\lambda_A \sin \theta) dz \quad (7)$$

kde K zahrnuje aparaturní faktory (tok fotonů, velikost ozařované plochy, transmise analyzátoru elektronů, geometrie vzorku ve spektrometru, atd.), σ je parciální fotoionizační průřez, $c(z)$ koncentrace prvku A, která se obecně od povrchu do objemu vzorku mění, θ úhel měřený od po-



Obr. 8. Exponenciální pokles příspěvku k intenzitě fotoemisní linie se vzdáleností od povrchu do objemu vzorku, při kolmé fotoemisi pochází 95 % fotoelektronů z hloubky 3λ , viz rovn. (7)

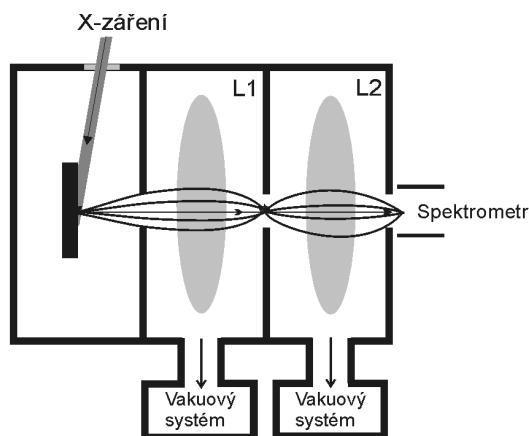


Obr. 9. Závislost intenzit komponent spektru Si 2p fotoelektronů na úhlu emise pro vzorek tvořený vrstvou nativního oxidu křemičitého na křemíku. Detekční úhel 90° (1), 70° (2), 50° (3), 30° (4) a 15° (5)

vrchu vzorku a λ_A je tzv. útlumová délka (attenuation length), která bývá často nahrazována jejich střední volnou dráhou. V současné době lze hodnoty λ_A získat pro prvky i jejich různé kombinace z databáze¹⁴ NIST. Jejich velikost se obvykle pohybuje od 1 do 5 nm. Povšimněme si, že rovn. (7) má tvar Laplaceovy transformace funkce $c(z)$ a koncentrační hloubkový profil je dán inverzní Laplaceovou transformací. Rovn. (7) umožňuje vypočítat intenzitu linie pro známý koncentrační profil. Naopak z intenzit spektrálních linií změřených u planárních vzorků pro několik detekčních úhlů lze v principu určit povrchový koncentrační gradient přítomných prvků (např. difuzní profil) nebo tloušťku vrstvy na povrchu vzorku (obr. 9). Pro obecný koncentrační profil je nutno řešení hledat numericky. Tato metoda má však řadu omezení, diskutovaných podrobně v literatuře¹⁵. Nejdůležitější z nich jsou podmínka rovinnosti povrchu vzorku a zanedbatelná refrakce a difrakce fotoelektronů.

Alternativní možnost nedestruktivního určení koncentračního hloubkového profilu a morfologie povrchových nanostruktur je založena na detailní analýze tvaru fotoemisní linie, který v důsledku neelastického rozptylu fotoelektronů závisí na hloubce, ze které je elektron emitován, a na nehomogenitě ve složení povrchové vrstvy¹⁶.

V posledních deseti letech došlo ke značným technickým zdokonalením XPS spektrometrů. Prakticky všechny spektrometry již používají fokusované, monochromatizované záření. Zdroj záření, vzorek, analyzátor i detektor jsou umístěny v komorách, které jsou čerpány obvykle turbomolekulárními a iontovými vývěvami do ultravysok-



Obr. 10. Systém čerpaných komor s elektrostatickými čočkami, umožňující měření fotoelektronových spekter za tlaku plynné fáze nad vzorkem $p \leq 5$ mbar

kého vakua řádu $\sim 10^{-8}$ Pa. K podstatnému zdokonalení došlo u analyzátorů elektronů a vstupních elektrostatických čoček. Současné spektrometry jsou standardně vybaveny mnohakanálovými detektory. V důsledku těchto technických zdokonalení lze měřit spektra elektronů, emitovaných z plochy o velikosti několika μm^2 a získat chemickou mapu vybrané oblasti na povrchu vzorku, t.j. laterální rozložení daného prvku nebo jeho určitého chemického stavu¹⁷. V r. 2007 byl uveden do prodeje spektrometr, který představuje kombinaci fotoelektronového emisního mikroskopu a dvou sériově spojených hemisférických analyzátorů a který dosahuje laterálního rozlišení 650 nm s klasickým zdrojem Al K α záření. Při použití synchrotronového záření je možné dosáhnout rozlišení až 150 nm. V blízké budoucnosti lze očekávat¹⁸ rozlišení lepší než 5 nm. V kombinaci s měřením úhlově rozlišených spekter tak lze u planárních vzorků získat trojrozměrnou informaci o distribuci vybraného prvku případně jeho chemického stavu.

V poslední době dochází k růstu zájmu o fotoelektronovou spektroskopii s vyššími excitačními energiemi (3 až 15 keV), označovanou¹⁹ HAXPES nebo HXPS (Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy). Lze ji využít ke studiu elektronové struktury a chemického složení v hlubších vrstvách materiálů a potlačit tak výrazně příspěvek povrchu, který je dominující při energiích fotonů do 2 keV. Vzhledem k tomu, že fotoionizační průřez klesá s třetí mocninou energie fotonů budícího záření, jsou pro tato studia jako zdroj záření používány synchrotrony třetí generace a zdokonalené detektory elektronů.

Většina prakticky důležitých povrchových procesů však neprobíhá ve vakuu, ale za vyšších tlaků nebo dokonce v mezifázi kapalina/pevná látka. Střední volná dráha elektronů v plynu klesá s rostoucím tlakem a pro energie, připadající v úvahu u metody XPS již při tlaku 1 mbar, činí jen několik mm. Díky neelastickým srážkám elektro-

nů s molekulami plynu by měření spekter nebylo možné. Spektrometry určené pro měření za vyšších tlaků proto používají diferenciální čerpání, při kterém je vzorek oddělen od analyzátoru elektronů několika separátně čerpanými komorami opatřenými aperturou pro průchod fotoelektronů. Tato konstrukce byla podstatně zdokonalena instalací elektrostatických čoček, fokusujících elektrony na apertury^{20,21} (viz obr. 10). V současné době existují pouze dva spektrometry tohoto zdokonaleného typu (v Berlíně a v Berkeley), umožňující měření XP spekter za tlaku plynné fáze do 5 mbar a používající k excitaci fotoelektronů synchrotronové záření. Touto novou technikou, nazývanou někdy APPEs (Ambient Pressure Photoelectron Spectroscopy) bylo možno mj. potvrdit MD simulacemi předpovězené²² obohacení povrchu vodných roztoků alkaliálních halogenidů anionty (Br^- , I^-) či popsat na molekulární úrovni mechanismus kondenzace vody na povrchu některých oxidů. Metoda byla rovněž úspěšně použita ke studiu povrchových a katalytických reakcí. Její výhoda spočívá v možnosti sledovat při jednom experimentu kromě změn povrchu katalyzátoru při reakci i změny plynné fáze nad katalyzátorem. Omezení spočívají v možnosti ovlivnění studovaného vzorku intenzivním synchrotronovým zářením a v některých případech v problémech spojených s povrchovým statickým nábojem. Metoda APPEs má velmi rozsáhlé možnosti využití při studiu katalyzátorů a biologických materiálů, které však vzhledem k tomu, že jde o novou metodu, nemohly být dosud plně využity.

3. Závěr

V příspěvku je podán stručný přehled základů, současného stavu a některých možností využití metod ultrafialové, laserové a rentgenové fotoelektronové spektroskopie známých pod zkratkami UPS, PEEM, REMPI, ZEKE, XPS, HXPS a APPEs. Pozornost je též věnována vztahu měřených a vypočtených hodnot ionizačních a vazebných energií elektronů. U metody XPS jsou diskutovány současné možnosti jejího využití ke studiu povrchových nanostruktur a povrchů kapalné a tuhé fáze za zvýšeného tlaku plynné fáze. Nástup nové generace spektrometrů a zdrojů záření v posledních letech významně rozšířil znalosti v řadě důležitých oblastí, zahrnujících mimo jiné elektronovou strukturu molekul, molekulárních iontů a komplexů, klastrů, intermediátů chemických reakcí, fyziku a chemii povrchových vrstev a nanostruktur, biochemii, atmosférickou chemii a chemii životního prostředí.

Práce byla podpořena projekty AV ČR IET400400413 a GA ČR 106/06/0761. Autor děkuje Ing. I. Spirovové za pomoc při úpravě obrázků.

LITERATURA

1. Al-Joboury M. I., Turner D. W.: J. Chem. Soc. 1963, 5141.
2. Vilesov F. I., Kurbatov B. C., Terenin A. N.: Dokl.

- Akad. Nauk SSSR 138, 1329 (1961).
3. Siegbahn K., Nordling C., Fahlman A., Nordberg R., Hamrin K., Hedman J., Johansson G., Bergmark T., Karlsson S.-E., Lindgren I., Lindberg B.: *ESCA. Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied By Means of Electron Spectroscopy*. Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsaliensis, Ser. IV., Vol. 20, Almquist and Wiksells, Uppsala 1967.
 4. Jenkin J. G., Riley J. D., Liesegang J., Leckey R. C. G.: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 14, 477 (1978).
 5. Kimura K., Katsumata S., Achiba Y., Yamazaki T., Iwata S.: *Handbook of HeI Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules*. Japan Sci. Soc. Press, Tokyo 1981.
 6. Johnson P. D.: Rept. Progr. Phys. 60, 1217 (1997).
 7. Ade H., Yang W., English S. L., Hartman J., Davis R. F., Nemanich R. J., Litvinenko V. N., Pinayev I. V., Wu Y., Madey J. M. J.: Surface Rev. Lett. 5, 1257 (1998).
 8. Samokhvalov A., Garguilo J., Yang W.-C., Edwards G. S., Nemanich R. J., Simon J. D.: J. Phys. Chem., B 108, 16334 (2004).
 9. Kimura K.: J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 100, 273 (1999).
 10. Schlag E. W.: *ZEKE Spectroscopy*. Cambridge Univ. Press, Cambridge 1998.
 11. NIST X-Ray Photoelectron Spectroscopy Database: Version 4.0, Standard Reference Data Program, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899-2310, 2008.
 12. Hoffmann E. A., Körtevényesi T., Wilusz E., Korugic-Karasz L. S., Karasz F. E., Fekete Z. A.: Theochem- J. Mol. Struct. 725, 5 (2005).
 13. Fiolhais C., Nogueira F., Marques M. (ed.): *A Primer in Density Functional Theory*. Springer-Verlag, Berlin 2003.
 14. NIST Electron Inelastic Mean Free Path Database Ver. 1.1., NIST Standard Reference Database 71, NIST, Gaithersburg 2000.
 15. Cumpson P. J.: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 73, 25 (1995).
 16. Tougaard S.: Surface Interface Anal. 26, 249 (1998).
 17. Bastl Z.: Čs. Čas. Fyz. 55, 621 (2005).
 18. Günther S., Kaulich B., Gregoratti L., Kiskinova M.: Progr. Surf. Sci. 70, 187 (2002).
 19. Metodě HAXPES je věnováno celé číslo časopisu Nucl. Instrum. Meth., A 547 (2005)
 20. Ogletree D. F., Bluhm H., Lebedev G., Fadley C., Hussain Z., Salmeron M.: Rev. Sci. Instrum. 73, 3872 (2002).
 21. Ghosal S., Hemminger J. C., Bluhm H., Mun B. S., Hebenstreit E. L. D., Ketteler G., Ogletree D. F., Requejo F. G., Salmeron M.: Science 307, 563 (2005).
 22. Jungwirth P., Tobias D. J.: J. Phys. Chem., B 106, 6361 (2002).

Z. Bastl (*J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*):
Photoelectron Spectroscopy in Third Millenium

The present review gives a concise overview of fundamentals, the present state and potential applications of ultraviolet, laser and X-ray photoelectron spectral methods such as UPS, PEEM, REMPI, ZEKE, XPS, HXPS and APPES are currently used. Attention is also paid to relations between the measured and calculated electron ionization and binding energies. The potentials of XPS methods to study surfaces and surface nanostructures at ambient pressure are highlighted. The advent of a new generation of photoelectron spectrometers and of new radiation sources significantly increased our knowledge in many important areas of chemistry and physics including electron structure of molecules, molecular ions and complexes, clusters, reaction intermediates in atmospheric and environmental chemistry, biochemistry, materials science and nanoscience.