

Jiří Pavluch

O významu vnějšího fotoefektu pro dnešní fyziku a techniku

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie, Vol. 50 (2005), No. 4, 270--279

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/141280>

Terms of use:

© Jednota českých matematiků a fyziků, 2005

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

O významu vnějšího fotoefektu pro dnešní fyziku a techniku

Jiří Pavluch, Praha

Úvod

Když jsem byl vyzván, abych při příležitosti vyhlášení WYP2005 napsal na uvedené téma článek do „Pokroků“, nejednu chvíli jsem trávil uvažováním jak nad jeho obsahem, tak nad jeho vhodným názvem: Takový článek si totiž ani zdaleka nemůže činit nároky na úplnost podání, uvážíme-li, že tématu fotoelektrického jevu, potažmo fotoelektronové spektroskopie, se věnovala takřka nepřeborná řada monografií. Množství původních vědeckých článků na dané téma stoupalo od počátku sedmdesátých let 20. století možná geometrickou řadou, až posléze dosáhlo téměř nespočetnosti.

Proto v rámci tohoto úvodu nastiňme nejprve přehled jevů, jež do daného tématu spadají. Proč se vůbec v názvu vyskytuje slovo „vnější“, když je přece jasné, že světlo musí na materiál, jenž fotoefektu podléhá, svítit odkudsi zvenčí? Nuže, nejde o to, odkud dopadá záření, nýbrž o to, co se děje s elektrony, kterým fotony předaly energii. Je-li tato energie malá, takže nestačí k tomu, aby elektrony překonaly povrchovou energetickou bariéru, zůstávají v látce a mluvíme o fotoefektu vnitřním. Získají-li energii větší, než činí povrchová bariéra, vystupují s jistou pravděpodobností do vnějšího prostředí, tvořeného více či méně zředěnými plyny, a mluvíme o fotoefektu vnějším neboli fotoemisi. (V této souvislosti ponecháváme stranou přechod nikoliv přes, nýbrž skrze povrchovou bariéru, a to tunelovým jevem. Ten ovšem nastává s významnou pravděpodobností pouze za přítomnosti velmi silného elektrického pole, které povrchovou bariéru dostatečně zúží.)

Z hlediska fyzikální elektroniky tedy vnější fotoefekt patří k jevům, které nastávají na rozhraní pevné látky a vakua pod dopadem elektromagnetického záření. Aplikace fotoemise jsou v podstatě dvojí: Buď se využívá celkového emitovaného fotoelektrického proudu, a to k registraci, měření, popřípadě zesilování a jinému zpracovávání světelných signálů, nebo se měří energetické rozdělení fotoelektronů, z něhož se usuzuje na charakteristické vlastnosti emitujícího povrchu.

Nejdůležitějšími příklady prvního typu jsou fotonky a fotonásobiče. Fotonky čili vakuové elektrony ke snímání světelného signálu mají katody z materiálu, jehož volba závisí na požadované spektrální citlivosti. Mají-li být citlivé k viditelnému světlu, jde vesměs o polovodiče. V biografu či televizi byly již vystřídány modernějšími součástkami, stále se však díky své citlivosti používají například v astronomii. Ve

Doc. RNDr. JIŘÍ PAVLUCH, CSc. (1953), katedra elektroniky a vakuové fyziky, Matematicko-fyzikální fakulta Univerzity Karlovy, V Holešovičkách 2, 180 00 Praha 8, e-mail: pavluch@mbox.troja.mff.cuni.cz

fotonásobičích jsou fotoelektrony urychlovány elektrickým polem a dopadají postupně na kaskádu elektrod z materiálu, který má vysoký koeficient sekundární emise. Tím lze fotoelektrický proud zesílit o mnoho řádů, čehož se využívá například v částicové a kosmické fyzice.

Ve svém skromném příspěvku se zaměřím na druhou jmenovanou kategorii aplikací vnějšího fotoefektu — fotoelektronovou spektroskopii, protože Einsteinova práce o fotoelektrickém jevu má přímý vztah především k ní. V ostatních aplikacích odkazují na souběžně vycházející znamenitý článek L. Eckertové [1].

Můj článek je určen neodborníkům. Rád by vzbudil jejich zájem a ozřejmil jim, oč jde. Proto je obsahově oprostěn jak od všech podrobností, tak od kvantitativních či hluboce exaktních partií. Ty by ho totiž snadno mohly učinit nezáživným, v protikladu s jeho účelem a cílem. Ilustrace, dokládající konkrétní moderní aplikace vnějšího fotoefektu ve fotoelektronové spektroskopii, pocházejí ze zdrojů, jež jsou mi nejbližší a nejdostupnější, tj. z naší laboratoře fyziky povrchů na katedře elektroniky a vakuové fyziky, popřípadě z detašovaného společného pracoviště s Fyzikálním ústavem AV ČR na synchrotronu Elettra v Terstu. Ani v nejmenším nechci jejich výběrem podceňovat či přehlížet fundamentální práci vesměs sprátelených kolegů na pracovištích ústavů Akademie věd ČR, neboť pravý opak je pravdou, jakož ani rozsáhlé a znamenité výsledky aplikované v jiných oblastech, popřípadě na dalších pracovištích.

Od kvantové hypotézy ke spektroskopii fotoelektronu

V době, kdy se Albert Einstein zabýval interpretací pokusů s ozařováním katody vakuové elektronky rentgenovým zářením, stěží mohl tušit, k jak velkolepému vývoji v této oblasti dojde po šesti desetiletích. Historický vývoj fotoelektronové spektroskopie se podobal vývoji jiných moderních analytických metod v tom, že jsou zpravidla založeny na principech, které nejsou nové, nýbrž byly objeveny již na počátku dvacátého století, avšak z příznačných důvodů, o nichž se zmíníme dále, pak buď upadly v zapomnění, nebo přinejmenším zůstávaly nevyužity.

Ve svém slavném pojednání [2] z roku 1905 Einstein postuloval kvantovou hypotézu o světle pomocí fundamentální rovnice

$$E_{\text{kin}}(\text{max}) = h\nu - e\varphi. \quad (1)$$

Tato rovnice vzájemně k sobě vztahuje maximální kinetickou energii $E_{\text{kin}}(\text{max})$ fotoemitovaných elektronů z pevné látky ozářené světlem o frekvenci ν s Planckovou konstantou úměrnosti h . Potenciální energie $e\varphi$ započítává potenciálovou bariéru na jejím povrchu. Jak vidíme, $E_{\text{kin}}(\text{max})$ nezávisí na intenzitě dopadajícího záření, což bylo v příkrém rozporu s ryze vlnovou teorií světla, jehož se Einsteinova genialita ovšem nezalekla.

Z rovnice (1) nevyplývaly zatím žádné spektroskopické aplikace, jelikož v tehdejších raných dobách byl fotoelektrický jev pozorován prostřednictvím celkového proudu fotoemitovaných elektronů. Rovnice (1) tedy pouze určuje práh fotoemise při daném ν a φ .

Čas se však nezastavil: V padesátých letech minulého století Karl Siegbahn se svými spolupracovníky v Uppsale začali intenzivně usilovat o zlepšení energetického rozlišení a citlivosti spektrometrů záření β s cílem umožnit určování vazebných energií elektronů v atomech. Princip mlčky obsažený v těchto experimentech byl jednoduchý: Elektrony jsou uvolňovány ze svých vázaných stavů s energiemi E_b (vzhledem k energetické hladině vakua) světlem o frekvenci ν a kinetická energie emitovaných elektronů je pak dána vztahem

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_b. \quad (2)$$

V Siegbahnově práci byly použity zdroje měkkého Roentgenova záření s $h\nu$ v oblasti kolem 1 keV a rozlišení bylo vylepšeno do té míry, že dokonce tzv. „chemické“ posuvy o velikosti pod 1 eV elektronových vazebných energií se staly detekovatelnými. Nová technika byla podle toho pojmenována elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu — Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA) [3]. Tato zkratka se používá dosud, ačkoli vědečtí pracovníci zabývající se fyzikou povrchů dávají nyní obvykle přednost zkratce XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy — rentgenová fotoelektronová spektroskopie). Práce skupiny v Uppsale byla v roce 1981 oceněna udělením Nobelovy ceny za fyziku K. Siegbahnovi.

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

Ačkoli ESCA byla původně zamýšlena jako analytická metoda objemová, popřípadě plynná, již v polovině šedesátých let bylo rozpoznáno, že její informační hloubka je dosti malá. Nicméně její plné schopnosti jakožto metody k analýze povrchů byly odhaleny teprve v raných letech sedmdesátých.

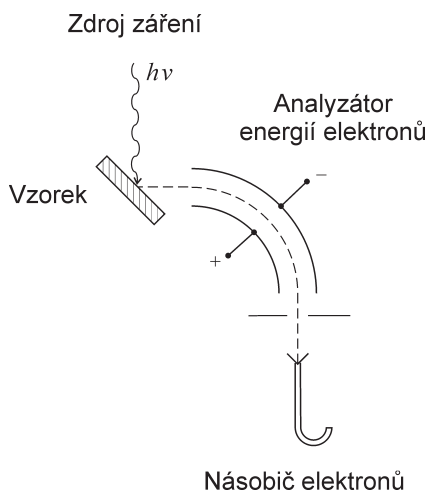
Skutečnost, že ESCA je metodou povrchovou, souvisí nikoliv s nevelkou hloubkou průniku měkkého Roentgenova záření, jak by se snad mohlo zdát laikovi, nýbrž s ještě o několik řádů menší hloubkou, z níž jsou fotoelektrony, které jsou v XPS nositeli informace, schopny vystoupit beze ztráty energie. Tato tzv. úniková hloubka je definována jako hloubka, v níž pravděpodobnost výstupu elektronu beze ztráty energie klesne na 36,8 % (tj. e^{-1}) své původní hodnoty. Informační hloubka je definována jako hloubka, z níž pochází určitá část signálu; v případě exponenciálního útlumu 63,2 % signálu tvoří příspěvek povrchové vrstvy o tloušťce rovné únikové hloubce. Aby nevznikal mylný dojem, že úniková a informační hloubka jsou totéž, je třeba zdůraznit dotyčný předpoklad exponenciálního útlumu signálu, který ve skutečnosti splněn není, jak ukázal základní výzkum zejména v posledních 20–25 letech. Zanedbává totiž elastický rozptyl elektronů. Zevrubnější rozbor těchto procesů a s nimi souvisejících zdánlivě ekvivalentních pojmů ovšem vysoce překračuje rámeček tohoto článku; zainteresovaný čtenář najde bližší informace v literatuře, např. [4].

Konstatujeme však alespoň, že základní veličinou, kterou se popisuje transport elektronů v pevných látkách, je střední volná dráha elektronů pro jejich nepružný rozptyl (Inelastic Mean Free Path — IMFP). Jsou na ní závislé vlastnosti všech elektronově spektroskopických metod analýzy povrchů, a zejména je klíčová při jejich analýze

kvantitativní. Je definována jako střední vzdálenost mezi dvěma po sobě následujícími nepružnými srážkami elektronu. Je to tedy univerzální veličina nezávislá na geometrii experimentu. Způsobům jejího výpočtu v závislosti na energii pro různé materiály, jakož i jejím korekcím na různé povrchové jevy, se systematicky a s nesmírným úsilím věnují přední světoví teoretici z oblasti fyziky povrchů. Jejich modelové výpočty se porovnávají s čím dál přesněji a pečlivěji prováděnými experimenty na různých standardizovaných systémech a sofistikovaných spektrometrech.

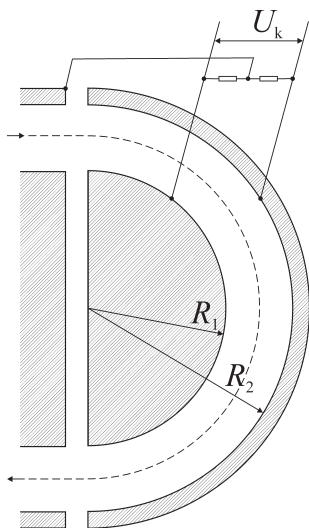
Pro naše účely postačí, že závislost IMFP na energii není monotónní a že její minimum leží v okolí zhruba 50 eV, kde podle materiálu činí jen asi 1–3 monovrstvy. Stoupá na obě strany, přičemž však ani u energie asi 1000 eV nedosahuje více než asi 10 monovrstev. Vzhledem k tomu, že až na výjimky se nepoužívá budící záření o energii větší než asi 1400 eV (viz dále), vyplývá z toho, že ani fotoelektrony uvolňované z nejmělejších slupek, tj. z hladin s nejmenší vazebnou energií, nemívají delší IMFP než oněch asi 10 monovrstev.

Experimentální zařízení pro fotoelektronovou spektroskopii, ať již rentgenovou, či ultrafialovou, tvoří v zásadě tři součásti — zdroj záření, pochopitelně vzorek a analyzátor energií elektronů, který má na výstupu detektor, na nějž jsou pak napojeny potřebné registrační elektronické obvody, což schematicky znázorňuje obr. 1.



Obr. 1. Experimentální uspořádání ve fotoelektronové spektroskopii.

V XPS, jak už bylo naznačeno, bývají zdrojem záření rentgenky. V nich elektronový svazek o kinetické energii několika keV ostřeluje obvykle vodou chlazenou antikatodu, která poskytuje charakteristické záření, tj. záření o pevné energii fotonů, na pozadí záření brzdného. Nejpopulárnější jsou $K_{\alpha 1,2}$ hliníku, jíž přísluší energie fotonů $h\nu = 1486,6$ eV, a $K_{\alpha 1,2}$ hořčíku o energii 1253,6 eV. Tenké, jen asi 20 μm tlusté okénko z hliníku nebo berylia odděluje rentgenku od komory spektrometru, přičemž pro fotony v tomto energetickém rozsahu je dostatečně propustné. Hliníkové a hořčíkové antikatody mohou být kombinovány do formy přepínatelného dvojčete. Takové uspořádání umožňuje odlišit ve spektru elektrony emitované fotoelektrickým procesem, jejichž kinetická energie závisí na $h\nu$, od elektronů, jejichž energie je pevná.



Obr. 2. Schematický příčný průřez hemisférického, ve fotoelektronové spektroskopii nejpoužívanějšího analyzátoru energií elektronů.

Spektrometry používané Siegbahnem v jeho raných pracích využívaly magnetická pole. Takové přístroje mají znamenité fokusační vlastnosti, avšak jejich návrh a obsluha jsou méně příhodné než u analyzátorů elektrostatických. V současnosti jsou zařízení pro fotoelektronovou spektroskopii vybavena nejčastěji analyzátozem hemisférickým (viz obr. 2), popřípadě analyzátozem válcovým zrcadlovým. Hemisférický analyzátor patří k tzv. sektorovým analyzátozům. Je tvořen vnitřní polokoulí a s ní zpravidla soustřednou polokulovou dutinou vnější. Elektrony vstupují do analyzátozu ve směru šipky vstupní šterbinou a výstupní šterbinou proletí jen ty, jejichž tzv. průletová energie eU_e je v pevném vztahu s napětím U_k , vloženým většinou symetricky mezi obě polokoule. Pokud jejich poloměry označíme R_1 a R_2 , jak rovněž znázorňuje obr. 2, pak tento vztah má v případě takto zapojeného hemisférického analyzátozu tvar

$$U_k = U_e(R_2/R_1 - R_1/R_2). \quad (3)$$

K detekci elektronů vybraných podle energie energetickým analyzátozem se obvykle používá kanálkového násobiče, zachyceného již na obr. 1. Může mít různou formu, přizpůsobenou k leckdy velmi sofistikovanému sběru a zpracování dat, odpovídajících málo intenzivním signálům, jak ještě uvedeme dále.

Ultrafialová fotoelektronová spektroskopie

Vrátíme-li se ve vývoji fotoelektronové spektroskopie zpět a shrneme-li roky zhruba 1960–1970, byla fotoemise kombinována se spektroskopií ve třech různých oblastech:

1. Siegbahn se svými kolegy ukázal, že použití Roentgenova záření k excitaci a spektrometrů energií fotoelektronů o vysokém rozlišení umožňuje měřit fotoelektronová spektra, v nichž se ionizace určitých elektronových orbitálů projevuje ve formě dobře

rozlišených piků. Abychom tuto skutečnost znázornili, přepisujeme rovnici (2) do formy

$$E_{\text{kin}}(i) = h\nu - E_b(i), \quad (2a)$$

kde $E_b(i)$ označuje vazebnou energii orbitálu i .

2. Místo Roentgenova záření použili Turner a kol. [5] k fotoexcitaci rezonanční záření helia a měřili fotoelektronová spektra plyných vzorků. Vzhledem k malé vlastní šířce spektrální čáry takového záření se ve spektrech objevila dokonce i vibrační jemná struktura příslušných elektronových stavů. Vibrační jemná struktura souvisí s vibracemi molekul těchto plyných, popřípadě na pevný povrch adsorbovaných vzorků. Aniž bychom šli do detailů, v další modifikaci rovnice (2) je tato jemná struktura zahrnuta posledním členem $E_{\text{vib}}(i)$:

$$E_{\text{kin}}(i) = h\nu - E_b(i) - E_{\text{vib}}(i). \quad (2b)$$

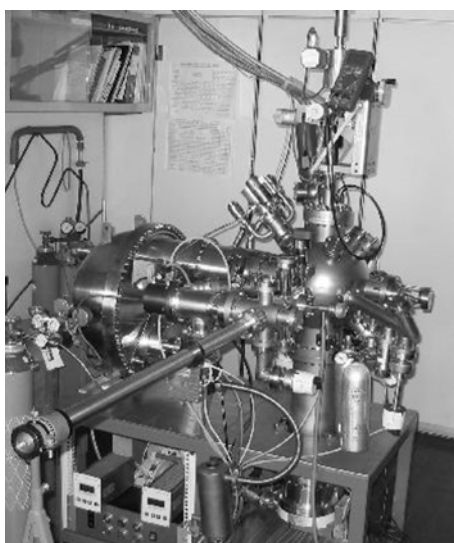
3. Již od poloviny padesátých let Spicer [6] se svými spolupracovníky měřil fotoelektronová spektra pevných látek. Vzhledem k omezujícím vakuovým podmínkám používali energie fotonu jen k absorpční hraně okénka, zhotoveného z fluoridu lithia (LiF), jímž byl prostor výbojky oddělen od komory vzorku a spektrometru. Jelikož energie absorpční hrany LiF činí 11,6 eV a typická velikost povrchové bariéry 5 eV, vychází rozsah dostupných vazebných energií (vztažených k Fermiho hladině vzorku) jen asi 5 eV.

S pojmem „omezujících vakuových podmínek“ a jeho fatálními důsledky se při vývoji metod analýzy povrchu pevných látek setkáváme v několikerém smyslu. Právě ony vedle pokulhávacích metod elektronického zpracování signálu způsobily, že mezi objevem principů, na nichž jsou tyto metody založeny, a jejich uvedením do praxe uplynulo mnoho desítek let. První nesnáz spočívá již ve vytvoření dobře definovaného vzorku a jeho udržení v tomto stavu po celou dobu měření. K vytváření definovaných, respektive čistých povrchů bylo v průběhu desetiletí vyvinuto několik standardních metod, více či méně univerzálních. Ač jsou jak z fyzikálního, tak z technického hlediska velmi zajímavé, jejich popis se vymyká rámci tohoto příspěvku. Nicméně ani původně hypoteticky dokonale čistý povrch není v reálném vakuu nikdy prost vrstvy adsorbovaných plynů, které podle typu adsorpce vcházejí do vzájemného působení s atomy povrchových vrstev vzorku. Ty jsou ovšem z druhé strany vystaveny i pronikání příměsí z objemu vzorku. Nemáme-li tyto procesy pod kontrolou, nemůžeme mluvit o dobré definovanosti povrchu. Měření nejen fotoelektronových, ale i jiných typů spekter pak nutně přináší nereprodukovatelné výsledky, a právě tato situace trápila experimentátory několik desítek let, než se stala komerčně dostupnou technika ultravysokého vakua (Ultra High Vacuum — UHV). Nereprodukovatelné výsledky pochopitelně vrhaly špatné světlo na příslušné metody a neprávem zasévaly pochybnosti o jejich samotných principech.

Druhým omezujícím faktorem, o němž se rovněž nemůžeme blíže rozepisovat, je skutečnost, že ve spektroskopických metodách, povrchově citlivé spektroskopie elektronové nevyjímá, jde zpravidla o registraci velmi slabého signálu překrývaného mohutným pozadím, navíc často obtížně popsateelného charakteru. Teprve vývoj moderních

metod aplikované elektroniky umožnil žádaný signál zvýraznit, respektive z pozadí odseparovat.

Průlom na poli fotoelektronové spektroskopie z hlediska vakuového znamenala práce Eastmanova a Cashionova [7], kteří k UHV analyzační komoře připojili diferenciálně čerpanou heliovou výbojku, čímž dostupný rozsah vazebných energií podstatně rozšířili. Ultrafialové (UV) výbojky plněné vzácnými plyny pracují obvykle při tlacích jednotek Pa, kdežto tlaky, jichž potřebujeme dosáhnout v komoře analyzační, abychom zachovali povrch vzorku čistý, činí řádově 10^{-8} Pa anebo ještě lépe 10^{-9} Pa. Protože pro požadovaný energetický rozsah hermetická okénka neexistují, připojují se výbojky pomocí soustavy tenkých kapilár, obvykle dvoustupňově diferenciálně čerpané, která realizuje potřebný spád tlaku o 9–10 řádů.



Obr. 3. Moderní fotoelektronový spektrometr v laboratoři fyziky povrchů KEVF MFF UK. V levé části obrázku je nápadný velký hemisférický analyzátor energií fotoelektronů.

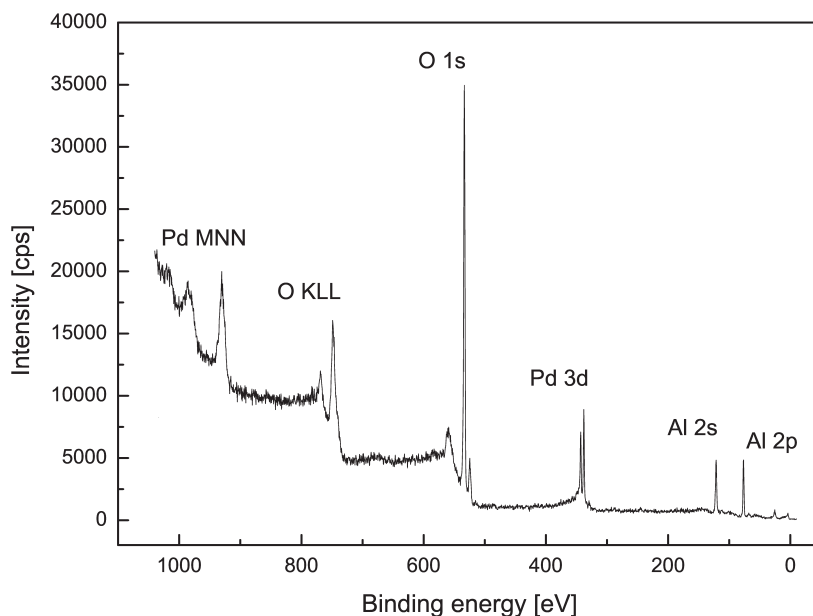
Eastman s Cashionem rovněž ukázali, že dokonce submonomolekulární vrstva adsorbovaných plynů může značně modifikovat naměřené energetické rozdělení elektronů, čímž novou techniku UPS¹⁾ vzala na vědomí komunita fyziků zabývajících se povrchy. Experimentální zařízení pro UPS, skládající se v podstatě z UV zdroje a elektronového spektrometru, se stala brzy komerčně dostupnými. Protože se mezitím potvrdilo, že metoda ESCA je rovněž povrchově citlivá, často se v aparaturách kombinuje heliová výbojka s rentgenkou, přičemž spektrometr je ve vhodných provozních režimech schopný pracovat s fotoelektrony jak o vysokých, tak o nízkých kinetických energiích. Příkladem je moderní spektrometr XPS/UPS na obr. 3, umístěný v laboratoři fyziky povrchů KEVF MFF UK. Je vybaven rentgenkou s hliníkovou i hořčíkovou antikatodou, heliovou dvoustupňově diferenciálně čerpanou výbojkou a mohutným hemisférickým analyzátozem energií fotoelektronů.

¹⁾ Pozn. redakce: Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy.

Dalším krokem bylo zavedení úhlového rozlišení do UPS, protože fyzikové si začali uvědomovat, že fotoemise může sloužit jako mocný nástroj ke studiu pásové struktury pevných látek. V současnosti UPS expanduje díky dostupnosti synchrotronového záření (SRXPS — Synchrotron Radiation XPS). Tyto přístroje umožňují téměř libovolný výběr energie a polarizace fotonů, takže se stávají proveditelnými i vysoce sofistikovaná měření. Poznamenejme paradoxně, že na principiální přítomnost záření při provozu synchrotronů, původně vyvinutých pro účely částicové fyziky, se dříve pohlíželo jako na břemeno, od kterého je třeba experimentátory odstínit.

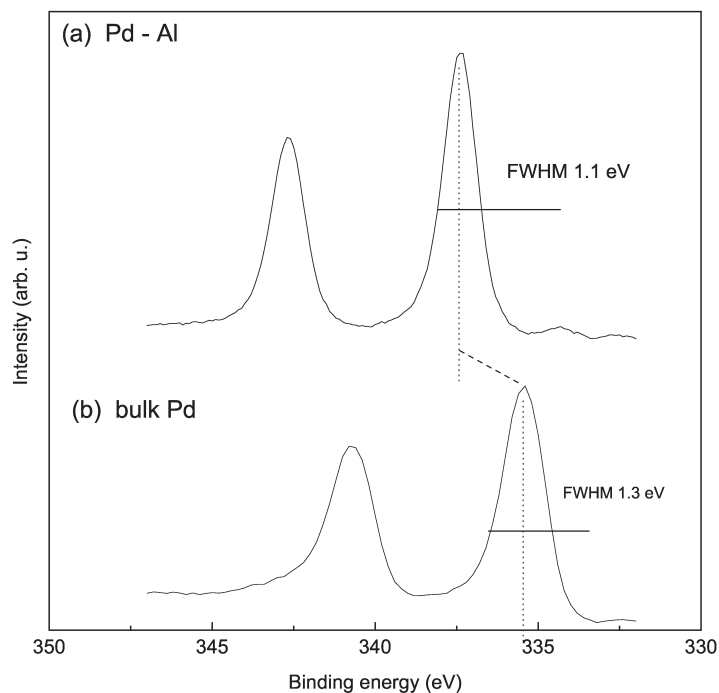
Důležité aplikace fotoelektronové spektroskopie

Za sto let, která uplynula od Einsteinovy geniální interpretace fotoelektrického jevu, proběhl vskutku podivuhodný vývoj, a to jak kvalitativní, tak kvantitativní. Vnější fotoefekt se stal prostředkem ke spektroskopickému studiu látek pevných, plyných a v poslední době dokonce i kapalných. Toto studium je velmi všestranné a zahrnuje určování chemického složení povrchů, kvalitativní a se stále rostoucí spolehlivostí i kvantitativní studium geometrické struktury povrchů pomocí fotoelektronové difrakce a mikroskopie (jež jsme kvůli omezenému rozsahu článku nemohli probírat), jakož i studium jejich struktury elektronové. Ta je, jak známo, určující pro vlastně všechny vlastnosti látek, takže její aplikační pole je vpravdě nedozírné.



Obr. 4. Přehledové spektrum XPS vzorku Al_2O_3 s napařenou ultratenkou vrstvou paladia. Pravá část obrázku obsahuje píky fotoelektronů s vyznačenými hladinami, z nichž pocházejí. V levé části obrázku vidíme vesměs píky tzv. Augerových elektronů s vyznačenými přechody, jimiž vznikly.

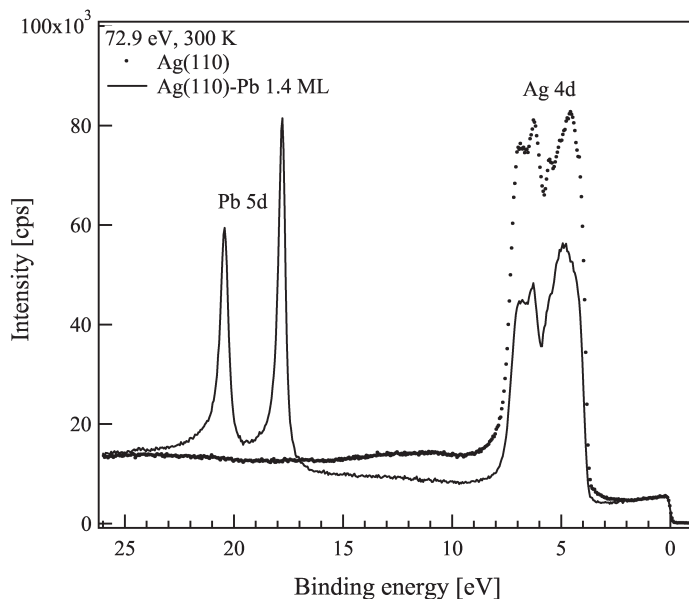
Starší z obou modifikací, XPS, je v současnosti snad nejvšestrannější a nejuni-verzálnější metodou spektroskopie povrchů [8] a její použití sahá od charakterizace katalyzátorů až k fundamentální fyzice ionizace adsorbátů. Příklad na obr. 4 ilustruje studium modelových heterogenních katalyzátorů. Heterogenní katalyzátor se nachází v jiné fázi než katalyzovaná látka. Při katalýze toxických plynů, například z automobilových výfuků, na neškodnou nebo dokonce energeticky užitečnou látku se často používají barevné kovy, připravované z úsporných důvodů ve strukturách s velkým poměrem povrchu, na němž katalytická reakce nastává, ku objemu. V daném případě jde o paladium ve formě ultratenké vrstvy napařené na substrát z aluminu, tj. kysličníku hlinitého (Al_2O_3). Přehledové XPS spektrum takového vzorku na obr. 4 obsahuje nejen píky fotoelektronů, ale i tzv. Augerových elektronů, jejichž analýza je podstatou jiné velmi rozšířené metody analýzy povrchů pevných látek, tzv. Augerovy spektroskopie [9]. Detailní XPS spektrum vzorku částic paladia deponovaných na alumině v tzv. γ -fázi v porovnání se vzorkem čistého objemového paladia demonstruje obr. 5. Porovnání ukazuje chemický posuv vazebných energií paladia na hladinách 3d a změnu pološířky odpovídajících píků, které jsou výsledkem bimetalické interakce mezi Al a Pd.



Obr. 5. Část detailního spektra XPS vzorku částic paladia deponovaných na alumině (Al_2O_3) v γ -fázi v porovnání se vzorkem čistého objemového paladia.

SRXPS spojuje výhody XPS a UPS a přes vysoké pořizovací i provozní náklady je již dostupná, a to nikoli jen zcela ojedinele. Takové kombinované fotoelektronové spektrum znázorňuje obr. 6. Jde o monokrystalické vzorky stříbra a stříbra s napařenou

ultratenkou vrstvou olova. Zatímco před depozicí této vrstvy byly ve valenčním pásu patrné pouze píky 4d stříbra, 1,4 monovrstvy olova stačily k tomu, aby intenzita 4d píky stříbra poklesla asi o třetinu a objevily se píky 5d olova. Tato extrémní povrchová citlivost není překvapením, uvažíme-li vazebnou energii dotyčných píků a nastavenou energii budícího záření (viz obr. 6). Zjistíme, že kinetická energie fotoelektronů pak leží v blízkosti minima závislosti IMFP na energii, o níž již byla řeč.



Obr. 6. Fotoelektronové spektrum buzené synchrotronovým zářením. Za pokojové teploty jsou porovnány monokrystalické vzorky stříbra a stříbra s napařenou ultratenkou vrstvou olova. Energie budícího záření byla nastavena na 72,9 eV.

L i t e r a t u r a

- [1] ECKERTOVÁ, L: Čs. čas. fyz. *A3* (2005), 212.
- [2] EINSTEIN, A.: *Ann. Phys. Leipzig* *17* (1905), 132.
- [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*. Almqvist and Wicksell, Uppsala 1967.
- [4] *Standard Definitions of Terms Related to Surface Analysis*. *Surf. Interface Anal.* *17* (1991), 951.
- [5] TURNER, D. W., BAKER, C., BAKER, A. D., BRUNDLE, C. E.: *Molecular Photoelectron Spectroscopy*. Wiley Interscience, London 1970.
- [6] SPICER, W. E.: *Phys. Rev.* *112* (1958), 114.
- [7] EASTMAN, D. E., CASHION, J. K.: *Phys. Rev. Lett.* *27* (1971), 1520.
- [8] ERTL, G., KÜPPERS, J.: *Low energy electrons and surface chemistry*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1985.
- [9] BRIGGS, D., SEAH, M. P. (eds.): *Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. John Wiley, New York 1983.