

Elektronová spektroskopie nanostruktur

Jan Plšek

(oddělení chemické fyziky;

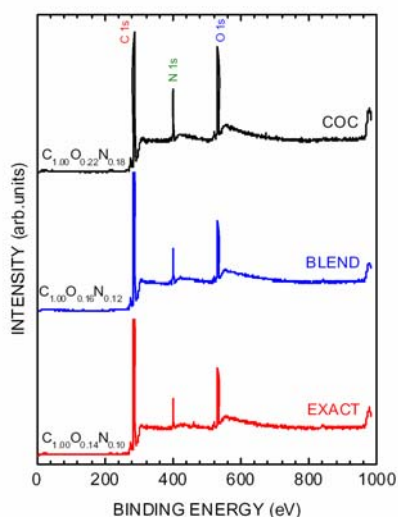
T: 26605 3546, 3545; jan.plsek@jh-inst.cas.cz)

Důležitou vlastností nanostrukturálních materiálů je přítomnost tzv. rozměrového efektu. V důsledku tohoto efektu změna rozměrů studovaného objektu způsobí změnu jeho fyzikálních a chemických vlastností, které mohou být podstatně odlišné od vlastností stejného materiálu s makroskopickými rozměry. Tyto vlastnosti úzce souvisí s elektronovou strukturou, kterou lze určit pomocí metod elektronové spektroskopie. Metody elektronové spektroskopie jsou pro svoji univerzálnost, nedestruktivnost a produktivitu nezastupitelné při studiu nanostrukturálních materiálů.

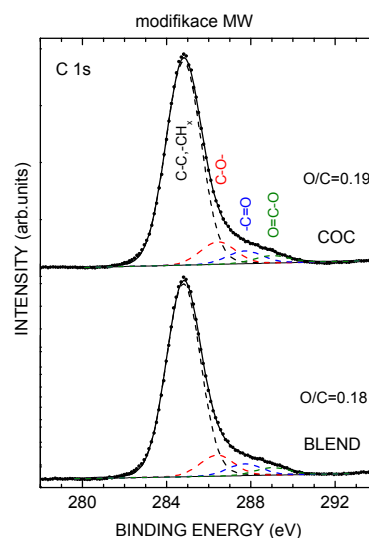
Jak vyplývá z jejich názvu, zdrojem informací o studovaném materiálu jsou elektrony, které jsou z něho emitovány. Základní uspořádání metod elektronové spektroskopie se skládá z monoenergetického zdroje primárních budících částic, analyzátoru energií elektronů a detektoru. Způsob buzení elektronů obvykle slouží k rozdělení jednotlivých elektronových spektroskopí.

Nejrozšířenější z nich je metoda XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*), kde jsou elektrony buzeny rentgenovým zářením. Tloušťka vrstvy analyzované touto metodou je dána únikovou hloubkou emitovaných elektronů a činí v závislosti na chemickém složení studovaného materiálu 1-5 nm, jedná se tedy o povrchově selektivní metodu. Dosahované laterální rozlišení je několik μm .

Základní informace, které tato metoda poskytuje, jsou identifikace prvků přítomných ve zkoumané oblasti vzorku, způsob jejich chemické vazby a elektronová struktura povrchových vrstev. Tyto informace získáme z polohy a struktury změřeného spektra emitovaných fotoelektronů ve škále vazebných energií. Již tyto informace dovolují identifikovat některé nanostruktury na povrchu vzorku (viz. obr. 1).



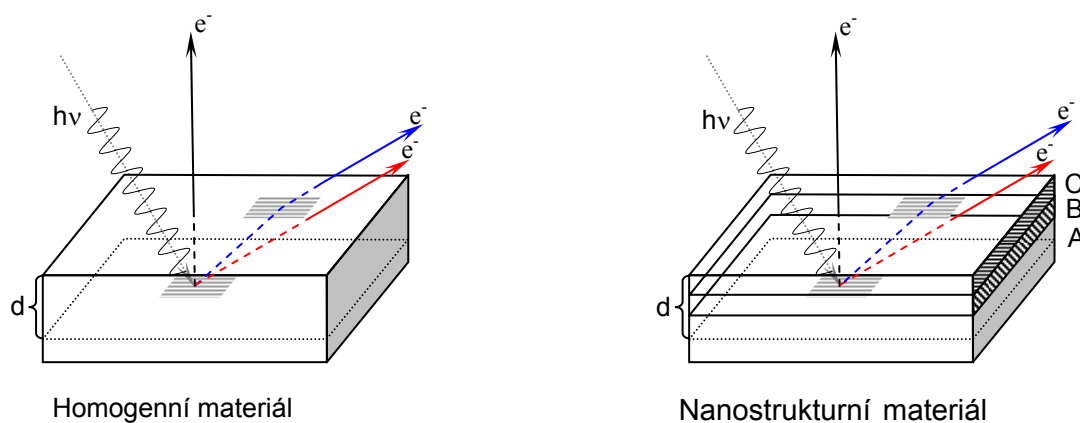
Obr. 1 Fotoelektronové spektrum biokompatibilních polymerů s adsorbovaným kolagenem. Přítomnost kolagenu lze snadno prokázat přítomností dusíku (linie N1s ve spektru)



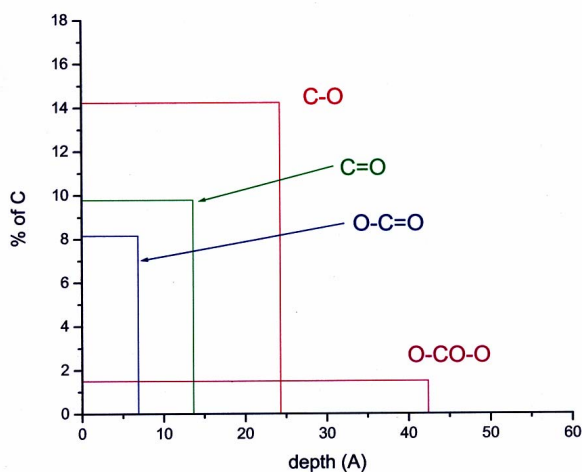
Obr. 2 Fotoelektronové spektrum C1s elektronů povrchu biokompatibilních polymerů modifikovaných v mikrovlnném reaktoru.

Kromě identifikace prvků lze z hodnoty vazebné energie určit i jejich chemické stavy (Obr. 2) a z analýzy intenzit linií lze pak vypočítat také jejich koncentraci.

Prostorové rozdělení emitovaných fotoelektronů není izotropní. Toho lze m.j. využít k určení hloubkového koncentračního profilu nehomogenních vzorků pomocí úhlově rozlišené fotoemise, při které jsou měřeny fotoelektronová spektra při několika různých emisních úhlech. Tečnejší detekční úhel znamená, že pro elektron vybuzený v hloubce vzorku d urazí v materiálu vzorku delší vzdálenost (červená šipka v obr. 3). Delší vzdálenost znamená vyšší pravděpodobnost neelastického rozptylu emitovaného elektronu a tedy nižší intenzitu příslušné linie. Pomocí podrobné analýzy těchto měření pak můžeme určit hloubkový koncentrační profil nejen u prostých vrstevnatých nanostruktur, ale také u rozmanitých geometrií povrchu (například ostrůvků, malých sfér, válců či mnohostěnů).



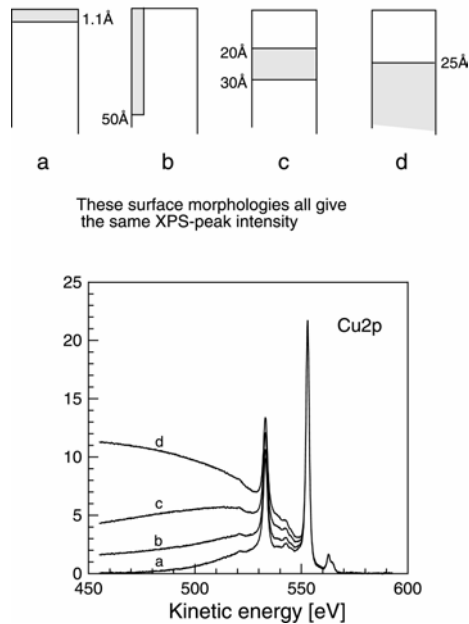
Obr. 3 Fotoemise z homogenního a nanostrukturálního materiálu



Obr. 4 Hloubkové rozložení funkčních skupin vytvořených na povrchu polymeru plasmatickou oxidací určené z úhlově rozlišených spekter

Pro charakterizaci studovaného materiálu jsou také důležité fotoelektrony, které vlivem neelastického rozptylu ztratí část své kinetické energie (modrá šipka v obr. 3). Tyto elektrony tvoří ve fotoelektronovém spektru pozadí, které roste s rostoucí vazebnou energií (viz také obr. 1). Zjištění průběhu tohoto pozadí je pak klíčové pro kvantitativní analýzu vzorku. Neelasticky rozptýlené elektrony jsou rovněž důležitým zdrojem informací. Jak ukázaly teoretické práce, můžeme na základě tvaru pozadí určit morfologii studované nanostruktury.

Jak je vidět na obr. 5 tvar tvar pozadí je silně závislý na tloušťce a umístění nanostrukturální vrstvy ve vzorku.



Obr. 5 Fotoelektronové spektrum mědi přítomné v různých nanostrukturách. Zatímco pozice a intenzita Cu2p linie zůstává u všech případů stejná, tvar pozadí je silně ovlivněn typem nanostruktury (použito z manuálu programu QUASES - *Quantitative Analysis of Surfaces by Electron Spectroscopy*, S. Tougaard).

Výsledky studia nanostrukturálních materiálů metodami fotoelektronové spektroskopie jsou vhodně doplňovány využitím dalších experimentálních technik, z nichž mezi nejdůležitější patří zejména metody AES (Augerova elektronová spektroskopie), SIMS (hmotnostní spektroskopie sekundárních iontů), ISS (spektroskopie rozptýlených iontů) a techniky mikroskopické SEM (řádkovací elektronová mikroskopie), TEM (transmisní elektronová mikroskopie) a AFM (mikroskopie atomárních sil).