



Добро пожаловать!

МЕТОДЫ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

1 Физические основы методов фотоэлектронной спектроскопии

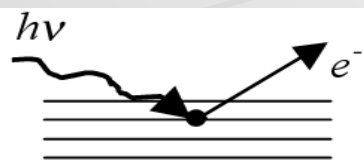
2 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)

3 Интерпретация РФЭС

4 Ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия (УФЭС)

1 Физические основы методов фотоэлектронной спектроскопии

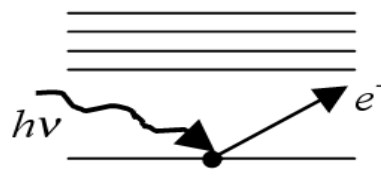
Методы фотоэлектронной спектроскопии основаны на измерении **кинетической энергии фотоэлектронов**, вырванных из атомов (молекул) рентгеновским (РФЭС или ЭСХА) или ультрафиолетовым (УФЭС) излучением



валентные
уровни

внутренние
уровни

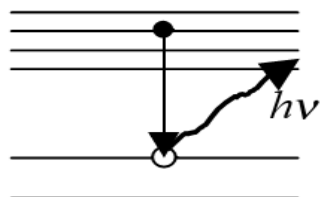
а)



валентные
уровни

внутренние
уровни

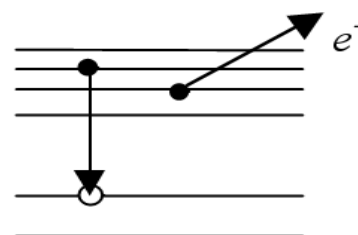
б)



валентные
уровни

внутренние
уровни

в)

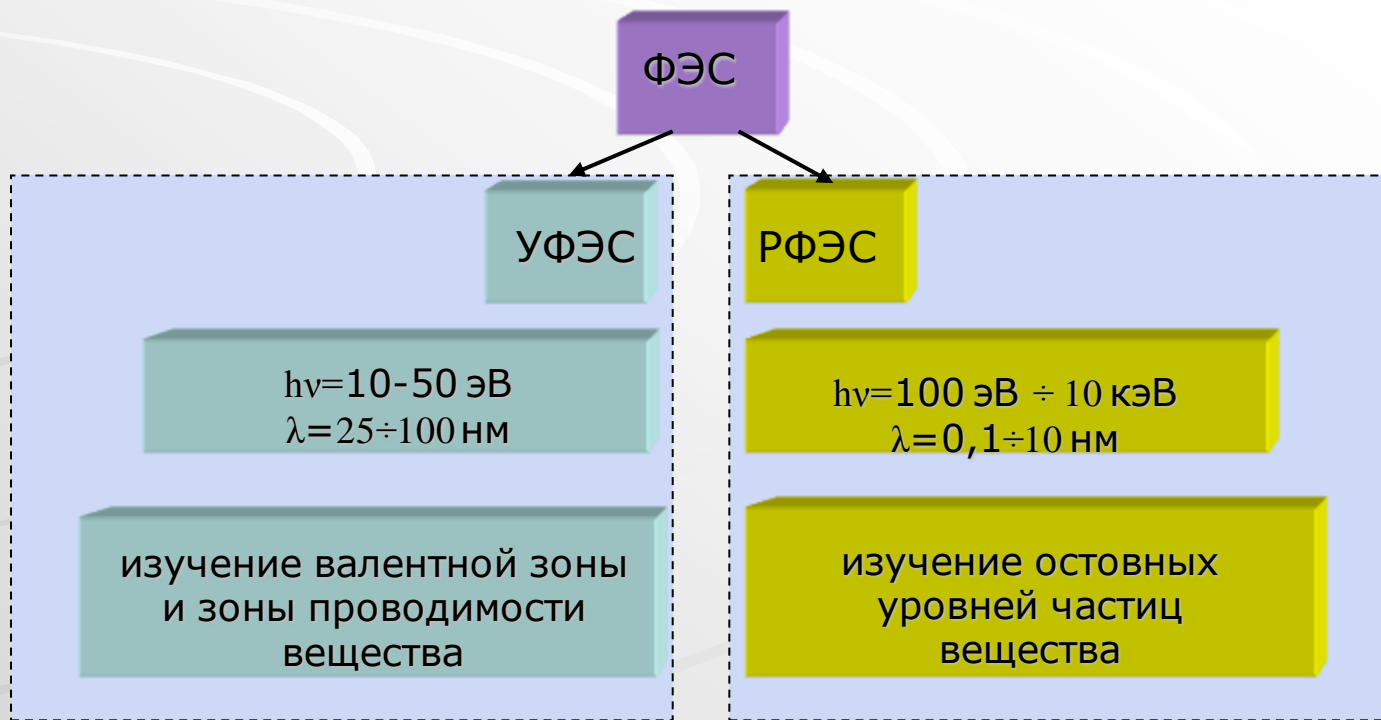


валентные
уровни

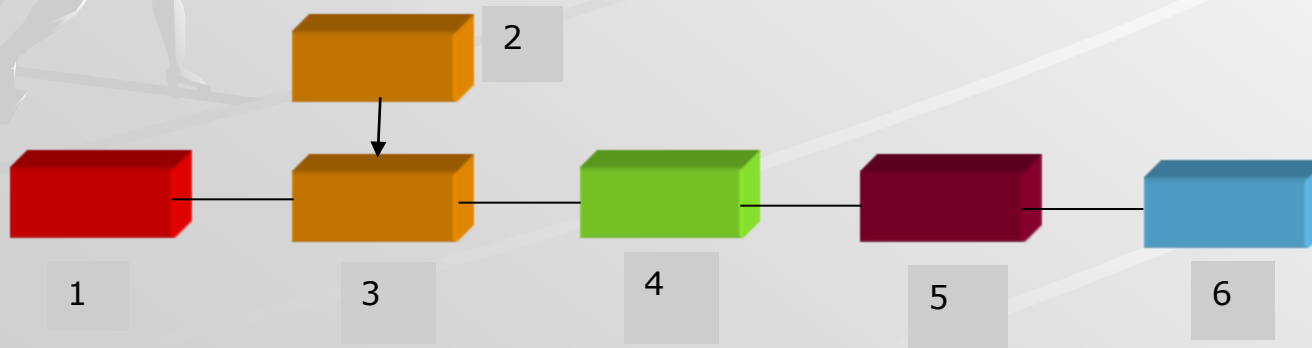
внутренние
уровни

г)

Процессы, характерные для электронной спектроскопии:
а) УФЭС; б) РФЭС; в) рентгеновская флуоресценция; г) оже-процесс



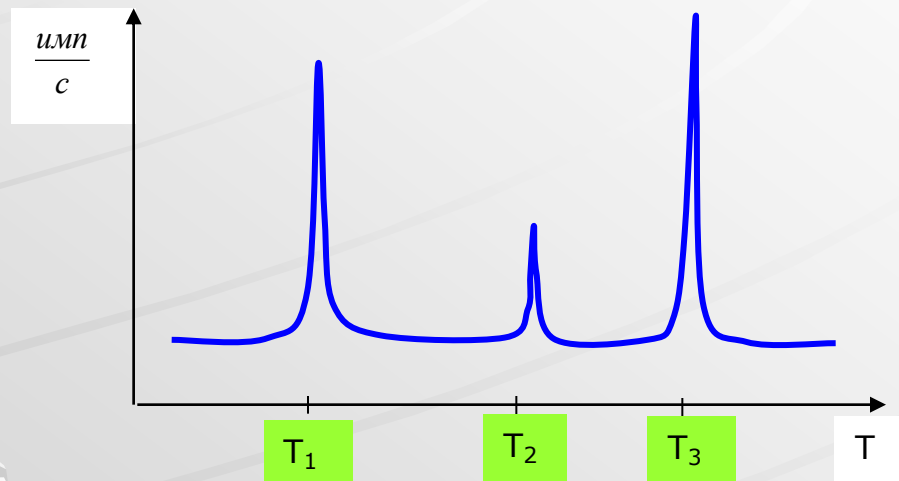
Блок-схема фотоэлектронного спектрометра



**1 – источник излучения; 2 – образец; 3 – объектная камера;
4 – анализатор; 5 – детектор; 6 – регистрирующее устройство**

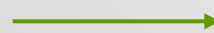
фотоэлектронный спектр

- распределение эмитированных фотоэлектронов по кинетическим энергиям



Модельный фотоэлектронный спектр

$$h\nu = E_{св} + T + E_{омд}$$



$$E_{св} = h\nu - T - E_{омд}$$

Теорема Купманса:

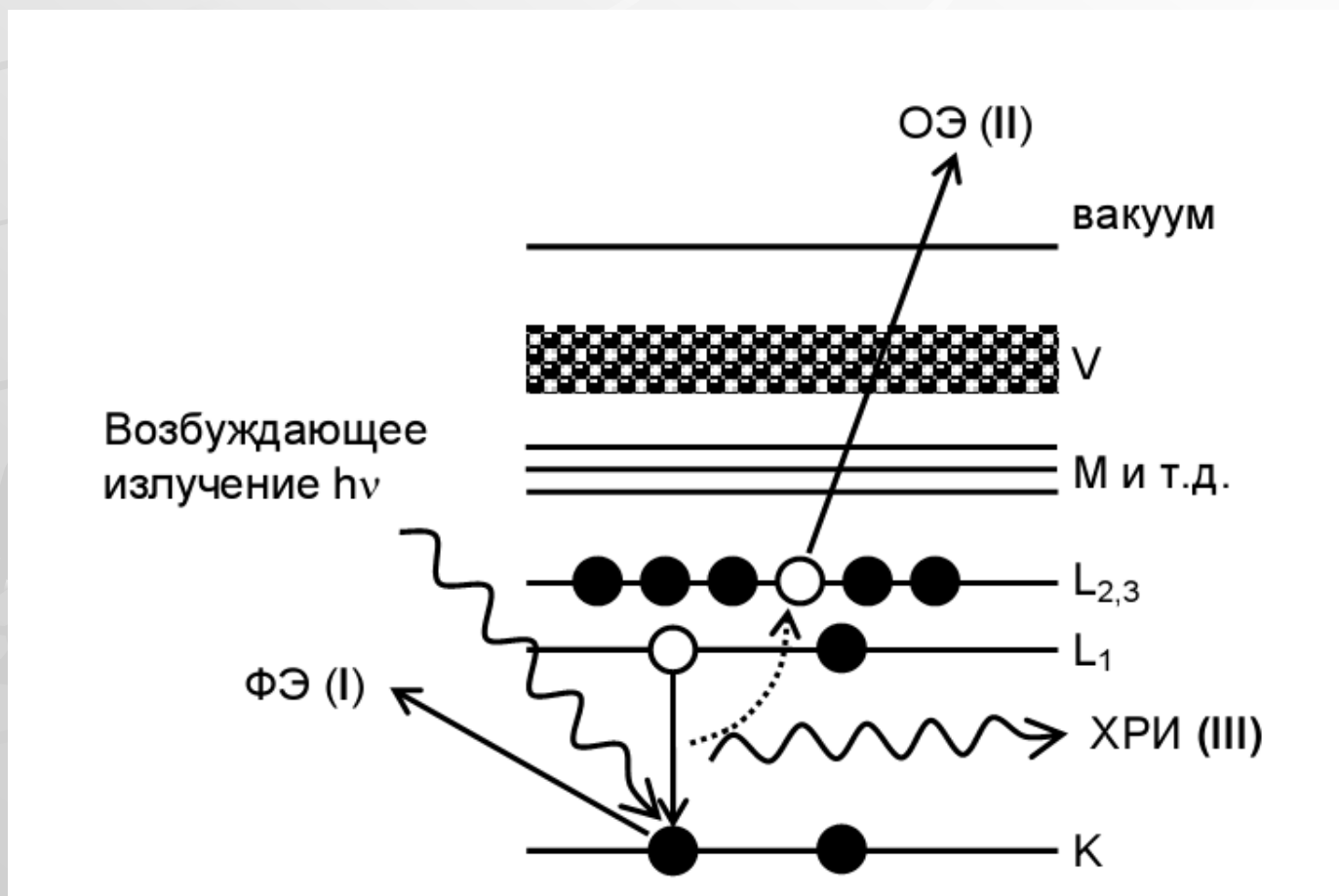
$$E_{св} = -E_i$$

При использовании синхротронного излучения, энергия фотонов которого принимает значения от 40 до 1200 эВ, можно исследовать и основные уровни, и валентную зону

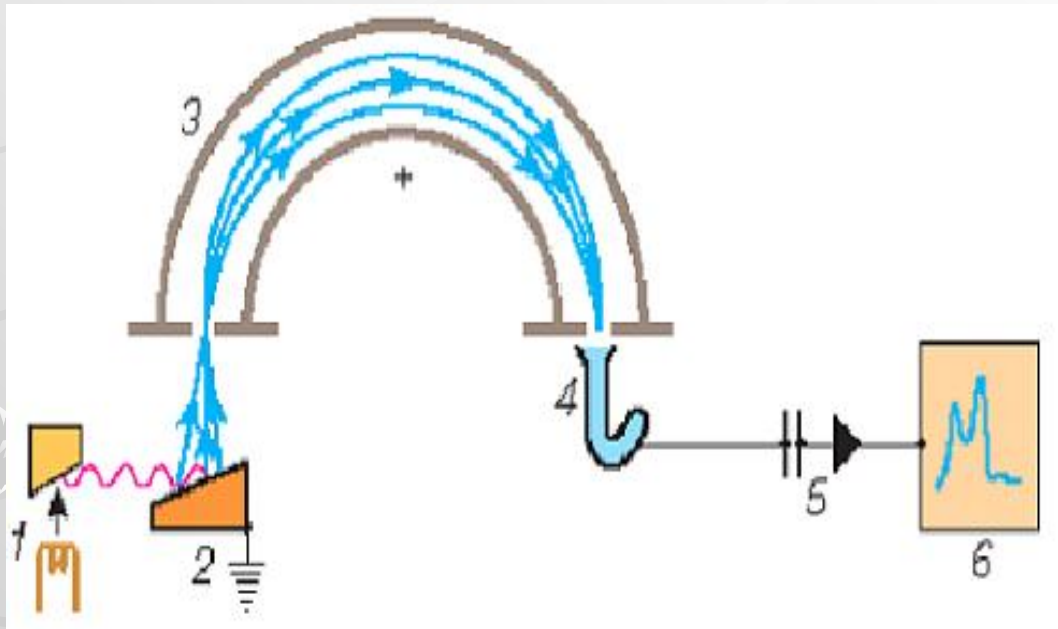
Методами ФЭС можно решать следующие задачи:

- определять элементный состав образца;
- исследовать структуру молекул;
- анализировать электронное строение и химическую связь молекул;
- исследовать тепловые колебания атомов и молекул веществ в твёрдой, жидкой и газовой фазе;
- получать другую информацию на микроскопическом уровне (для твёрдого тела и жидкости информация может относиться как к поверхности и приповерхностной области, так и к объёму)

2 Рентгеновская фотоэлектронная спектрометрия (РФЭС)



Устройство рентгеноэлектронного спектрометра



**1 – источник рентгеновского излучения; 2 – образец;
3 – анализатор; 4 – детектор электронов; 5 – усилитель;
6 – регистрирующее устройство**

В качестве **источника излучения** используется рентгеновская трубка ($\lambda \sim 10^{-10}$ – 10^{-8} нм) с разложением в спектр (выбираются фотоны, соответствующие определенному переходу в веществе катода)

Материал катода рентгеновской трубки	Обозначение спектральной линии	Энергия кванта, эВ
<i>Mg</i>	K_{α}	1253,6
<i>Al</i>	K_{α}	1486,6
<i>Na</i>	K_{α}	1041,0
<i>Ag</i>	K_{α}	22162,9
<i>Cu</i>	K_{α}	8048,0
<i>Mo</i>	K_{α}	17479,3

Ширина возбуждающей линии определяется следующими факторами:

- естественное уширение $\delta\lambda = \frac{\lambda^2}{2\pi c\tau}$;
- лоренцово уширение $\delta\lambda_L$;
- штарк-эффект;
- доплеровское уширение

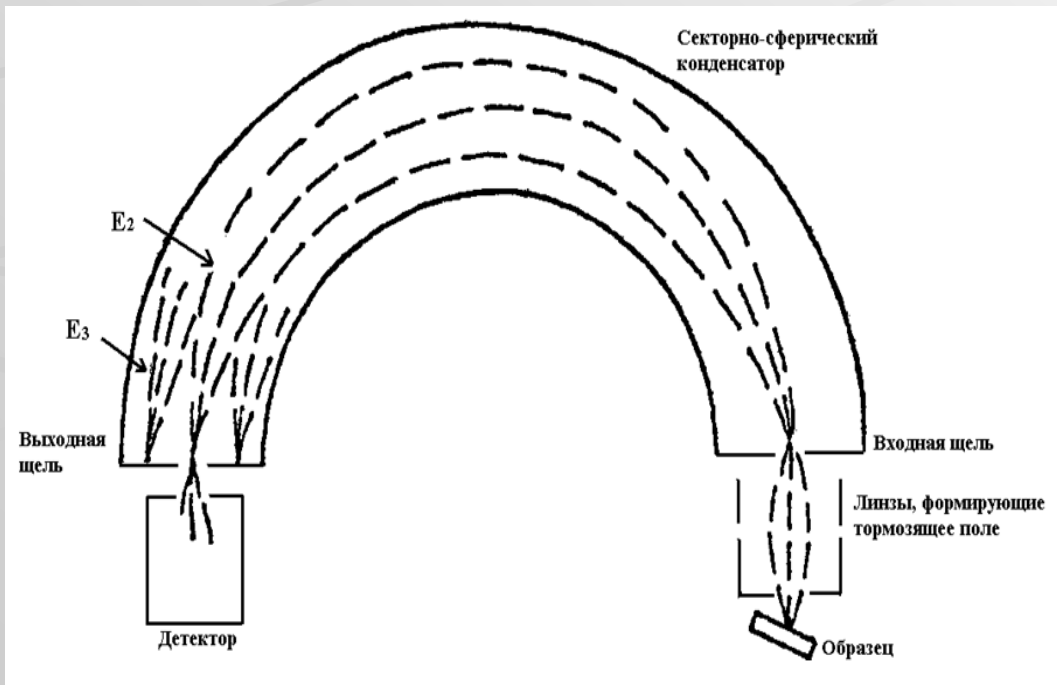
Исследуемый образец – твёрдое тело. Эмиссия электронов из твёрдого тела оказывается **характеристичной** только для ФЭ, испущенных атомами поверхности и приповерхностных слоев. Поэтому метод РФЭС чувствителен к составу атомов на **поверхности и нескольких приповерхностных слоев** образца. Уже при наличии на поверхности исследуемого образца одного монослоя адсорбата, линии от атомов адсорбата доминируют в спектре. Ввиду этого, анализ твердых тел методом РФЭС проводят в условиях СВВ ($p < 10^{-10}$ торр), позволяющего исследовать атомно-чистые поверхности.

Энергоанализаторы подразделяются на два типа:

1. На основе **метода задерживающего потенциала** (электроны проходят через тормозящее поле;
2. **Дисперсионные** (пучок электронов разделяется по энергиям в магнитном или электростатическом поле)

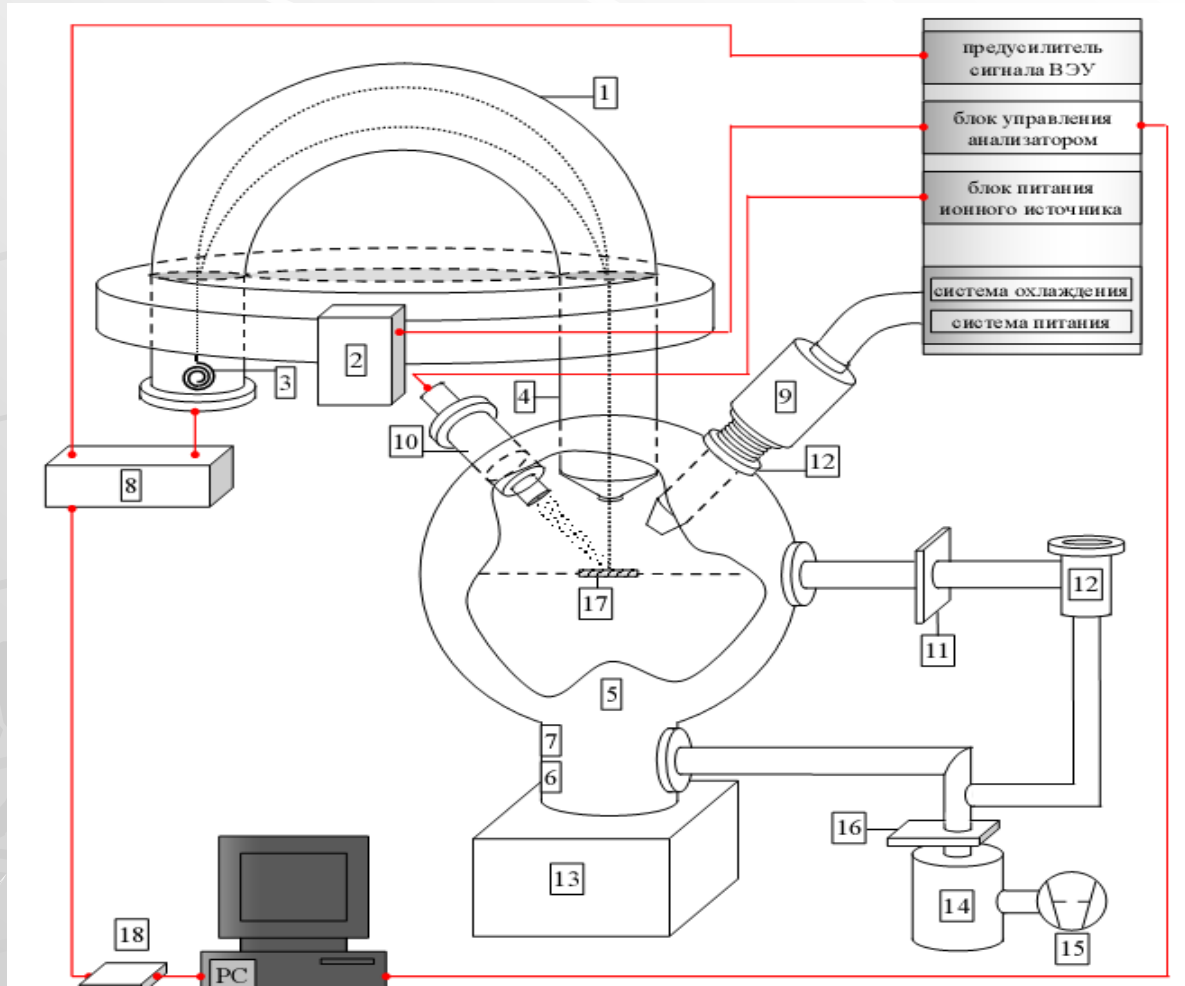
Наиболее распространённые - **дисперсионные** анализаторы с электростатическим полем различной геометрии:

- **отклоняющий сферический секторный конденсатор,**
- отклоняющее цилиндрическое зеркало,
- бездисперсионный энергетический фильтр



Схематическое изображение сферического секторного конденсатора

Общая схема сверхвысоковакуумного комплекса Omicron Multiprobe RM

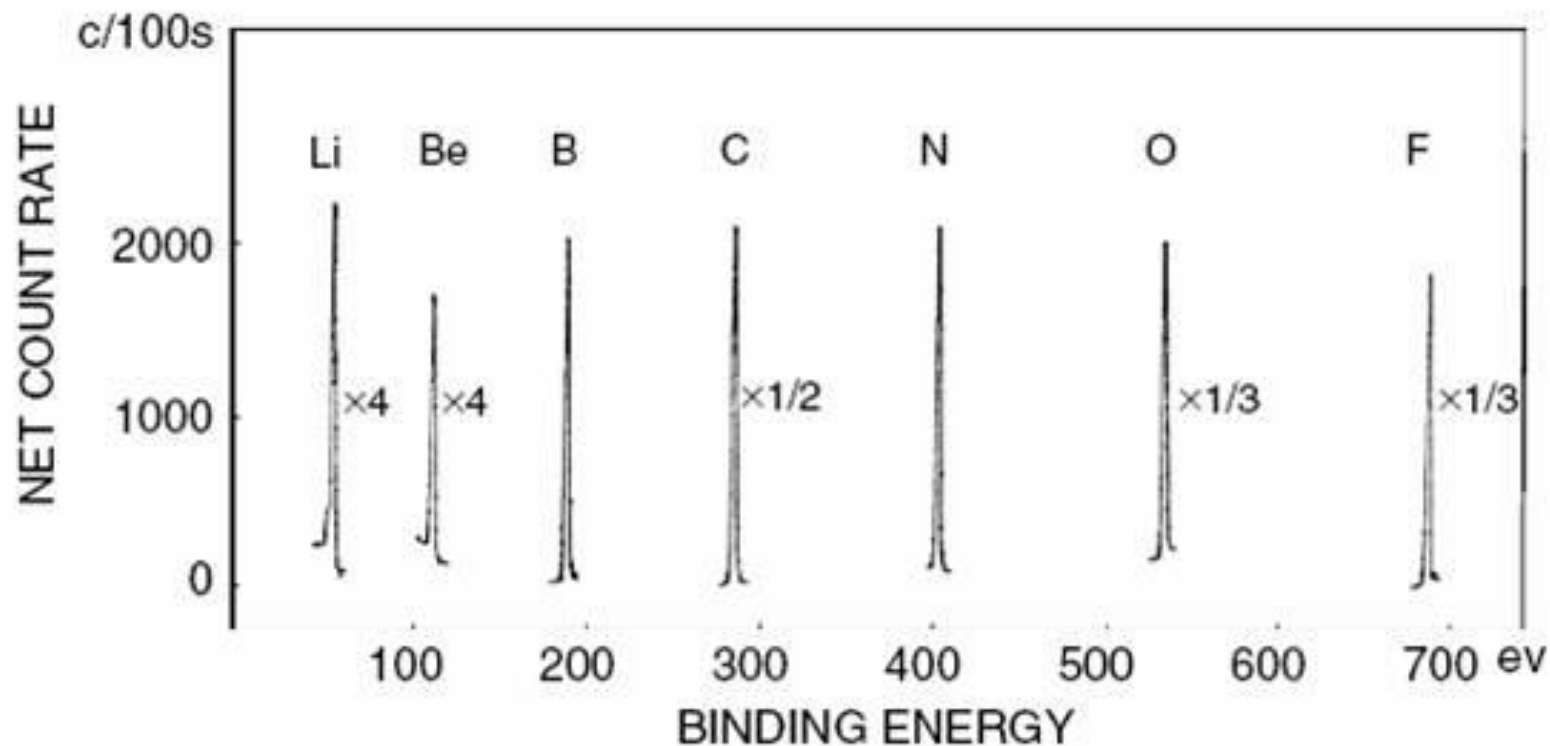


- 1 –анализатор энергии электронов, 2 – фильтр питания линз анализатора, 3 – каналный ВЭУ, 4 – система электростатических линз, 5 – вакуумная камера, 6 – сублимационный насос, 7 – лампа вакуумметра, 8 - усилитель сигнала с ВЭУ, 9 – рентгеновский источник, 10 – источник ионов Ar⁺, 11 – клапан, 12 – камера загрузки, 13 – ионно-гетерный насос, 14 – турбомолекулярный насос, 15 –форвакуумный насос, 16 – электромагнитный клапан, 17 – образец, 18 – приемник-преобразователь сигнала с усилителя ВЭУ.

3 Интерпретация РФЭС

РФЭС - спектры внутренних (остовных) орбиталей

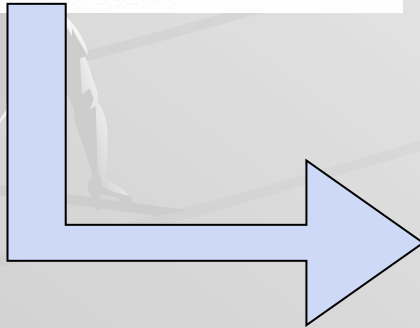
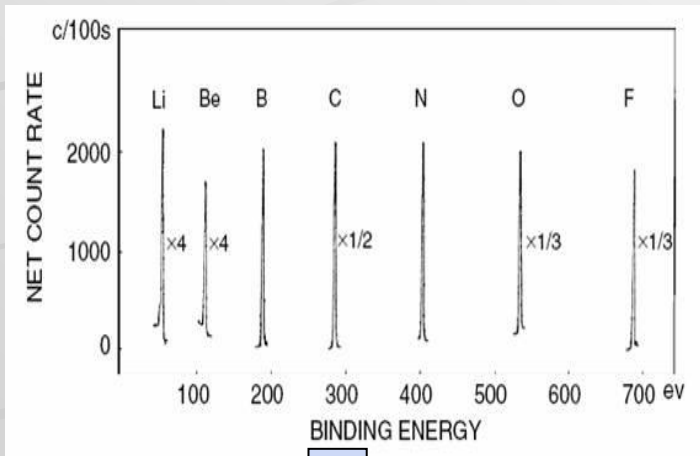
Остовные электроны в молекуле преимущественно **сохраняют признаки** «своего» атома, что является **физической основой элементного анализа** вещества



Энергия связи 1s-электрона в атомах различных элементов II периода в твердом состоянии

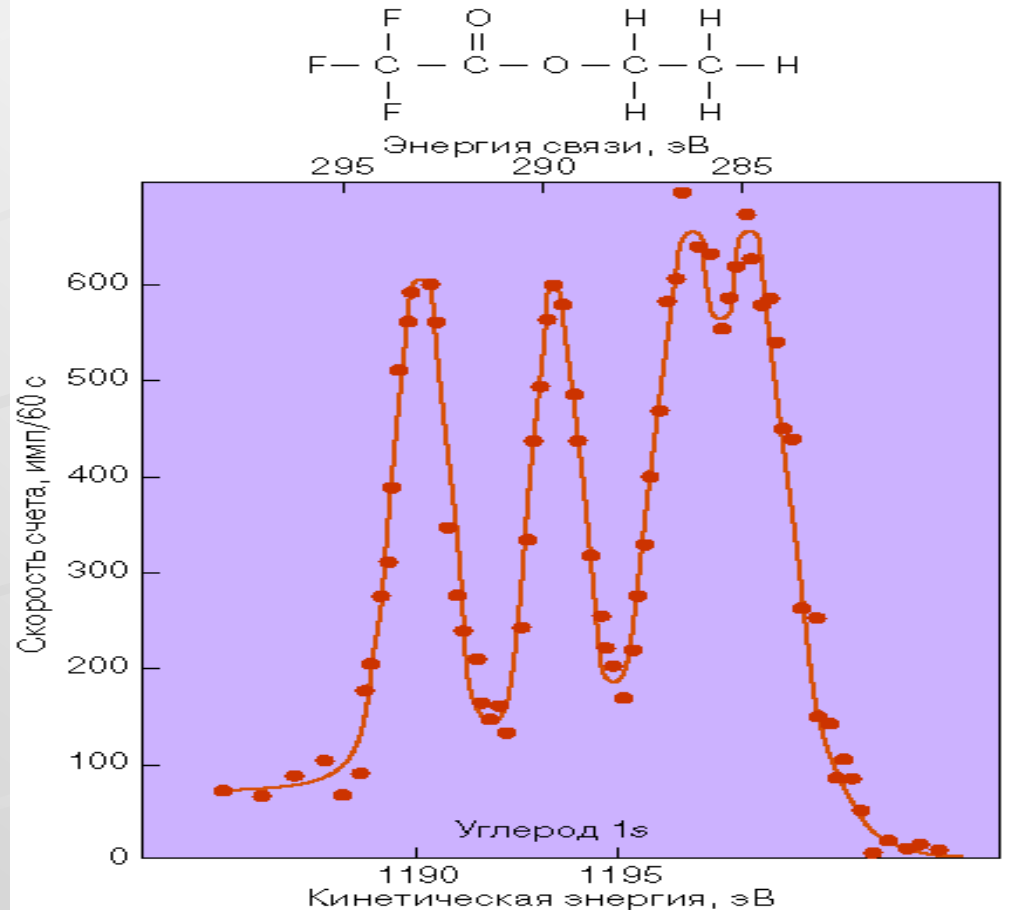
Энергия орбиталей остова E_i при изменении окружения атома несколько меняется, то есть происходит **химический сдвиг** ΔE_i

Причина ΔE_i - электростатическое взаимодействие валентных электронов с остовными электронами



Погрешность экспериментальных значений E_i

~ (0,1 - 0,2) эВ

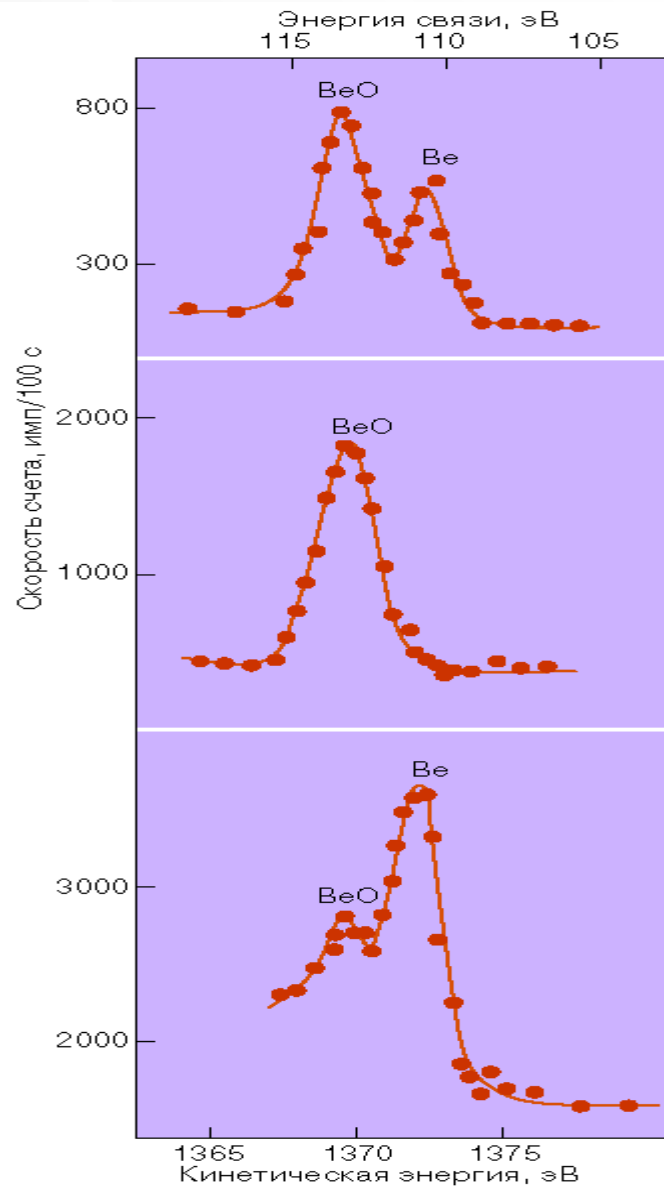


Рентгеноэлектронный C1s-спектр этилового эфира трифторуксусной кислоты

Влияние степени окисления поверхности бериллия на структуру РФЭС

Энергия связи 2 *p* –уровня атома серы в соединениях, эВ

Соединение	CS_2	H_2S	SO_2	SOF_2	SF_6
$E_{св}$ эВ	169,8	170,2	174,8	176,2	180,4



Метод РФЭС обладает рядом **важнейших преимуществ**:

- 1.** Для метода РФЭС разработаны относительно простые процедуры количественного анализа, обеспечивающие экспрессное получение приемлемо точных результатов о содержании компонентов;
- 2.** Метод позволяет детектировать химические сдвиги, обусловленные различием в молекулярном окружении атомов и, как следствие, определять их химическое состояние.
Таким образом, открывается широкий спектр возможностей химического анализа, позволяющего объяснить основные закономерности формирования структур, отслеживая вариации фазового состава в нанобъектах и на гетерограницах;
- 3.** РФЭС является методом определения химического состояния поверхности и приповерхностных слоев, собирая аналитический сигнал с глубин до $3 \div 8$ монослоев, что в совокупности с ионным профилированием обеспечивает получение профилей распределения химического состава по глубине структур с разрешением $1 \div 5$ нм;
- 4.** РФЭС отличается чистотой проведения исследований, т.к. необходимым условием проведения измерений для метода анализа поверхности является сверхвысокий вакуум.

A close-up photograph of a plant with vibrant green, finely divided, fern-like leaves. Several small, five-petaled pink flowers are scattered throughout the scene, some in sharp focus and others blurred in the background. The overall lighting is bright and natural, highlighting the textures of the leaves and petals.

Желаю успехов!