

Ghid: Metode de caracterizare a suprafețelor și interfețelor bazate pe spectroscopii și difracție de electroni. Alte tehnici în știința suprafețelor

1. Scurt istoric

Metodele de caracterizare pe care le vom discuta în continuare sunt strâns legate de saltul uriaș al cunoașterii umane care s-a produs la sfârșitul secolului al XIX-lea și începutul secolului XX. Practic, într-un interval de 5-6 decenii au fost puse bazele întregii fizicii moderne ale electromagnetismului și ale fizicii cuantice ale atomilor și moleculelor. În 1865, James Clerk Maxwell unifică interacțiunile electrice și magnetice și demonstrează că lumina (și, după cum s-a dovedit ulterior, undele radio, microundele, radiația termică, infraroșie, ultravioletă, razele X și radiația γ) este de natură electromagnetică. În 1887, Heinrich Hertz observă efectul fotoelectric, prin apariția scânteilor la electrodele iluminate cu radiație ultravioletă [1]. În 1900, Max Planck explică spectrul radiației corpului negru prin introducerea cuantelor de energie ale radiației electromagnetice aflate în echilibru termodinamic cu pereții cavității în care se află [2]. În 1905, Albert Einstein explică efectul fotoelectric pe baza acestor cuante [3], denumite în continuare fotoni, a căror energie E este legată de frecvența radiației ν prin intermediul constantei lui Planck h : $E = h\nu$. În consecință, după numai 40 de ani de la Maxwell, ipoteza corpusculară a luminii (formulată de Newton în urmă cu două secole) era readusă în actualitate și acesta se poate considera ca fiind momentul de apariție al mecanicii cuantice.

Faptul că sarcina electrică este cuantificată a fost dedusă din legile electrolizei ale lui Faraday (1833), existența electronului a fost postulată de George Johnstone Stoney în 1874 [4], iar denumirea de „electron” pentru această cantitate elementară de sarcină electrică a fost propusă tot de Stoney în 1894 [5]. În 1897 *sir* Joseph John Thomson pune în evidență faptul că „razele catodice” sunt formate din electroni și le calculează sarcina specifică [6]. Valoarea absolută a sarcinii electronilor e a fost determinată în 1909 de Robert Andrews Millikan în experimentul cu picăturile de ulei [7]. În 1911, Ernest Rutherford descoperă că atomii sunt constituiți din nuclee grele și pozitive în interiorul norului electronic [8].

În 1888, fizicianul suedez Johannes Rydberg propunea o formulă empirică pentru calculul lungimilor de undă ale liniilor spectrale ale metalelor alcaline și ale hidrogenului [9], formulă care, împreună cu ipoteza cuantelor a lui Planck și Einstein, i-a permis lui Niels Bohr în 1913 să dezvolte modelul atomic binecunoscut [10]. Ulterior, modelul lui Bohr avea să fie extins de Arnold Sommerfeld într-un formalism semiclassical [11], iar, mai apoi, soluțiile lui Bohr aveau să fie rezolvate exact în cadrul mecanicii cuantice.

Până la apariția mecanicii cuantice, în mare parte așa cum se predă ea la universitate în momentul de față, mai trebuia parcurs un ultim pas conceptual. Dacă radiația electromagnetică are un caracter dual, de undă și particulă, de ce nu s-ar întâmpla la fel și în cazul particulelor pe care le considerăm „de materie”? Așa este, a răspuns (ducele) Louis-Victor-Pierre-Raymond de Broglie în 1924, introducând unda asociată unei particule în mișcare printr-o formulă similară cu aceea a fotonilor $\lambda = h / p$, unde p este impulsul particulei [12]. Tot în 1924, Wolfgang Pauli descoperă spinul electronilor [13], iar imediat apoi (1925) introducea principiul de excluziune [14]. Peste numai doi ani, mecanica cuantică era fundamentată de Werner Heisenberg (împreună cu Max Born și Pascual Jordan) [15] și de Erwin Schrödinger [16], peste încă un an Paul Adrien Maurice Dirac urma să fundamenteze mecanica cuantică relativistă și să prezică existența antimateriei [17]. În 1927, Douglas Hartree propunea prima teorie self-consistentă a atomului cu mai mulți electroni [18], teorie completată de Vladimir Aleksandrovich Fock [19] și de John Clarke Slater [20] în 1929-1930.

Așadar, la sfârșitul anilor 1920 existau toate premisele care să permită dezvoltarea spectroscopiei de fotoelectroni, așa cum o cunoaștem astăzi. Se cunoștea faptul că electronii din atomi sunt organizați pe pături și sub-pături electronice, corespunzând diferitelor valori ale numărului cuantic principal, n , pentru primele, și ale numărului cuantic orbital l , pentru celelalte.

Aceste pături și sub-pături electronice și în special modul lor de ocupare duc la periodicitatea proprietăților chimice ale atomilor, sintetizată în tabelul lui Mendeleev. De asemenea, se cunoștea faptul că energiile acestor stări electronice sunt specifice fiecărui tip de atomi în parte; în consecință, identificarea acestor „energii de legătură” duce în mod direct la identificarea speciilor atomice prezente în proba studiată.

Însă prima metodă care folosea excitarea păturilor interne ale atomilor a fost spectroscopia de fluorescență de raze X, rezultată în urma studiilor lui Henry Gwyn Jeffreys Moseley încă din 1913 [21]. Motivul era destul de simplu, legat de faptul că radiația X caracteristică, la energii de peste 5 keV, poate traversa zone macroscopice aflate la presiune atmosferică. În consecință, era suficient ca proba să fie excitată prin bombardament electronic sau ionic (cel mai adesea, rezultate în urma unei descărcări electrice), iar spectrele de radiație X caracteristice emise puteau, de asemenea, fi analizate destul de ușor, folosindu-se contorii proporționali. Metoda de fluorescență de raze X este, în continuare, foarte intens folosită și în zilele noastre pentru analiza elementală. În momentul de față, metoda EDX (energy dispersive X-ray analysis) este cuplată la marea majoritate a microscopelor electronice de transmisie sau de baleiaj.

Deși greu de modelat teoretic (necesitând noțiuni de teoria câmpului), este ușor de intuit fizic că producerea unei vacanțe pe un nivel electronic profund prin fotoionizare în pătură internă va avea drept consecință dezexcitarea acestei vacanțe prin ocuparea ei cu electroni situați în păturile electronice cu energie superioară (în valoare absolută). Această dezexcitare stă, de fapt, la baza emisiei de radiație X de fluorescență. Însă un proces care are loc cu emisia fluorescență este ocuparea unei vacanțe profunde de către un electron situat pe o pătură mai externă prin ejectarea unui alt electron, tot dintr-o pătură externă. Acest efect a fost descoperit independent în 1922 de Lise Meitner [22], iar în 1923 de Pierre Auger [23]. Efectul Auger reprezintă principala probabilitate de dezexcitare pentru atomii multielectronici nu foarte grei, probabilitatea de dezexcitare Auger fiind cu aproape un ordin de mărime mai ridicată decât probabilitatea de emisie fluorescență. Abia pentru elementele grele emisia fluorescență devine mai importantă decât emisia Auger. Este evident că și spectroscopia de electroni Auger poate fi folosită pentru analiza elementală, la fel ca fluorescența de raze X.

Spectroscopia de fotoelectroni sau de electroni Auger necesita câteva aranjamente experimentale ceva mai pretențioase. În primul rând, era necesară obținerea unui vid înaintat, astfel încât fluxul de fotoelectroni sau electroni Auger să nu fie atenuat prin coliziuni cu moleculele de gaz rezidual. În al doilea rând, așa cum vom discuta mai pe larg în continuare, spectroscopia de electroni este o metodă care analizează numai un strat subțire de material (1 - 5 nm) din vecinătatea suprafeței. Așadar, trebuiau depuse eforturi pentru descoperirea unor metode apropiate de obținere de suprafețe curate și de păstrare a acestui grad de curățenie un timp convenabil pentru desfășurarea experimentului. În al treilea rând, analiza precisă a energiilor cinetice ale fotoelectronilor (cel mai simplu analizor de electroni fiind o grilă pe care se aplică un potențial negativ $-V$, și care va lăsa să treacă numai electronii cu energie cinetică mai ridicată decât eV) impunea folosirea unor surse stabilizate de tensiune continuă, cu fluctuații de sub 1-10 meV pentru tensiuni aplicate de ordinul keV, așadar cu factori de stabilizare de ordinul 10^5 - 10^6 . Toate aceste lucruri au făcut ca, deși primul experiment de spectroscopie de fotoelectroni s-a desfășurat în 1907 de către un doctorand numit P.D. Innes [24], abia în 1954 se poate vorbi despre adevărata spectroscopie de fotoelectroni de înaltă rezoluție, dezvoltată de Kai Siegbahn [25] și pentru care a fost recompensat cu premiul Nobel pentru fizică în 1981. Succesul principal al spectroscopiei de fotoelectroni este legat de posibilitatea de analiză simultană atât a compoziției elementale, cât și a stărilor de ionizare și a compușilor care se formează la suprafață [26]. Această spectroscopie a impulsivat în mod decisiv studiul suprafețelor și interfețelor, precum și dezvoltarea tehnicilor de vid ultraînalt.

Cam în aceeași perioadă, se puneau la punct și tehnicile de analiză structurală a suprafețelor prin difracție de electroni. Deși, ca urmare a ipotezei lui de Broglie, încă din 1927 Clinton Davisson și Lester Germer au pus în evidență undele asociate electronilor [27], experiențele de difracție de electroni pentru caracterizarea suprafețelor au început să fie efectuate la începutul anilor 1960 (low energy electron diffraction, LEED [28] și reflection high energy electron diffraction RHEED), când

primele suprafețe curate au început să fie obținute în vid ultraînalt. Tehnicile de caracterizare a suprafețelor și interfețelor au fost impulsionate de înțelegerea proceselor fundamentale implicate în procesele de cataliză, bariere de potențial și niveluri de impurități / captură și au luat un avânt deosebit începând cu anii 1970 [29].

Tot începând cu anii 1970, radiația de sincrotron a început să fie din ce în ce mai intens folosită în studiul materiei condensate. În mod natural, intensitatea deosebită a acestei surse, combinate cu rezoluția energetică foarte bună și cu posibilitatea de a se alege energia de excitare și-au găsit o multitudinea de aplicații în spectroscopia de fotoelectroni [30].

De atunci, tehnicile experimentale legate de spectroscopia au evoluat și evoluează în continuare. Voi cita numai câteva exemple. Analiza distribuției unghiulare a fotoelectronilor proveniți din păturile atomice interne pentru probe monocristaline a pus în evidență (începând cu mijlocul anilor 1980) fenomenul de difracție de fotoelectroni (sau de electroni Auger), care este folosit pentru identificarea poziției atomilor de impurități în vecinătatea suprafețelor sau a geometriei adsorbaților pe suprafețe monocristaline [31]. Distribuția unghiulară a fotoelectronilor proveniți din banda de valență pune în evidență legile de dispersie ale materialului, adică dependența $E(\mathbf{k})$ energiilor electronilor din banda de valență de impulsul electronului în rețea $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ [26]. Spectroscopia de electroni se poate efectua și cu rezoluție de spin începând cu anii 1990 [32], punând în evidență structura de bandă a materialelor magnetice și constituind, deci, o unealtă importantă pentru verificarea previziunilor calculelor de structură de bandă. Posibilitatea de a se obține la surse de radiație de sincrotron de generația a treia (începând cu anii 1990) spot-uri ale radiației excitatoare sub-micronice a pus bazele spectro-microscopiei de fotoelectroni, unde se găsesc toate informațiile specificate mai înainte, cu rezoluție spațială [33]. O tehnică dezvoltată în paralel (sfârșitul anilor 1990) a fost cuplarea principiilor microscopiei electronice cu spectroscopia de electroni, dând naștere tehnicilor de microscopie de electroni lenți (low energy electron microscopy LEEM) sau de fotoelectroni (PEEM), prima având o rezoluție spațială de ordinul nanometrilor, a doua de ordinul zecilor de nanometri [34]. Recent, tehnicile de spectroscopie de fotoelectroni au început să fie efectuate și cu rezoluție temporală de ordinul nanosecundelor, folosindu-se structura pulsată a radiației de sincrotron, produsă de pachete de electroni sau pozitroni ultrarelativiști cu durată de ordinul picosecundelor și separate temporal de zeci sau sute de nanosecunde. În continuare, voi trata mai *in extenso* spectroscopia de fotoelectroni și voi aborda mai pe scurt câteva tehnici disponibile în INCDFM, cum ar fi difracția de fotoelectroni, spectroscopia de bandă de valență, spectroscopia de electroni Auger, difracția de electroni LEED și RHEED, spectro-microscopia LEEM și PEEM.

2. Spectroscopia de fotoelectroni (PES, XPS)

2.1. Principiu de bază, informații care pot fi extrase

Procesul de fotoemisie (Fig. 1) implică absorbția unui foton de energie $h\nu$ de către un electron care are o energie de legătură BE (binding energy), rezultând în emisia unui fotoelectron cu energia cinetică (kinetic energy) KE . Ecuația efectului fotoelectric aplicată acestui proces este:

$$h\nu = BE + KE + \Phi \quad (1)$$

unde Φ este lucrul mecanic de extracție al electronilor din materialul solid (2-7 eV [35]), adică diferența în energie între nivelul de vid și nivelul Fermi (Fig. 1). Energiile de legătură ale electronilor în atomi (Fig. 2) variază de la câțiva electronvolți la câteva zeci de kiloelectronvolți (1 eV $\approx 1,6 \times 10^{-19}$ J) [36]. Cel mai adesea, în practică, pentru excitare se folosesc radiațiile K_α emise de anode de Al (1486,7 eV) sau Mg (1253,6 eV). Metoda XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), care a mai fost denumită și ESCA (electronic structure for chemical analysis) permite obținerea următoarelor informații:

a) Analiza elementală, adică identificarea speciilor atomice prezente în probă. Aceasta se datorează faptului că fiecare atom are energii de legătură specifice corespunzătoare diferitelor pături atomice (Fig. 2). În paragraful următor vom prezenta un model foarte simplu pentru a simula dependența de numărul atomic Z a energiilor de legătură pentru pături atomice interne.

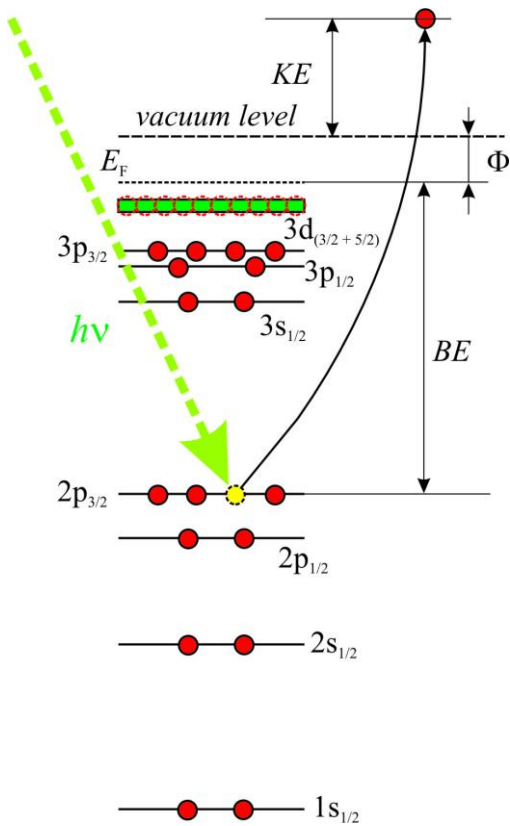


Figura 1. Principiul spectroscopiei de fotoelectroni. Un foton induce tranziția unui electron legat de pe o pătură electronică internă într-o stare din continuum; acesta este detectat, iar cunoașterea energiei de excitație $h\nu$ și a energiei cinetice a fotoelectronului KE permite deducerea energiei de legătură BE .

Table 1-1. Electron binding energies, in electron volts, for the elements in their natural forms.

Element	K 1s	L ₁ 2s	L ₂ 2p _{1/2}	L ₃ 2p _{3/2}	M ₁ 3s	M ₂ 3p _{1/2}	M ₃ 3p _{3/2}	M ₄ 3d _{3/2}	M ₅ 3d _{5/2}	N ₁ 4s	N ₂ 4p _{1/2}	N ₃ 4p _{3/2}
1 H	13.6											
2 He	24.6*											
3 Li	54.7*											
4 Be	111.5*											
5 B	188*											
6 C	284.2*											
7 N	409.9*	37.3*										
8 O	543.1*	41.6*										
9 F	696.7*											
10 Ne	870.2*	48.5*	21.7*	21.6*								
11 Na	1070.8†	63.5†	30.65	30.81								
12 Mg	1303.0†	88.7	49.78	49.50								
13 Al	1559.6	117.8	72.95	72.55								
14 Si	1839	149.7* ^b	99.82	99.42								
15 P	2145.5	189*	136*	135*								
16 S	2472	230.9	163.6*	162.5*								
17 Cl	2822.4	270*	202*	200*								
18 Ar	3205.9*	326.3*	250.6†	248.4*	29.3*	15.9*	15.7*					
19 K	3608.4*	378.6*	297.3*	294.6*	34.8*	18.3*	18.3*					
20 Ca	4038.5*	438.4†	349.7†	346.2†	44.3 †	25.4†	25.4†					
21 Sc	4492	498.0*	403.6*	398.7*	51.1*	28.3*	28.3*					
22 Ti	4966	560.9†	460.2†	453.8†	58.7†	32.6†	32.6†					
23 V	5465	626.7†	519.8†	512.1†	66.3†	37.2†	37.2†					
24 Cr	5989	696.0†	583.8†	574.1†	74.1†	42.2†	42.2†					
25 Mn	6539	769.1†	649.9†	638.7†	82.3†	47.2†	47.2†					
26 Fe	7112	844.6†	719.9†	706.8†	91.3†	52.7†	52.7†					
27 Co	7709	925.1†	793.2†	778.1†	101.0†	58.9†	59.9†					
28 Ni	8333	1008.6†	870.0†	852.7†	110.8†	68.0†	66.2†					
29 Cu	8979	1096.7†	952.3†	932.7	122.5†	77.3†	75.1†					
30 Zn	9659	1196.2*	1044.5*	1021.8*	139.8*	91.4*	88.6*	10.2*	10.1*			
31 Ga	10367	1299.0* ^b	1143.2†	1116.4†	159.5†	103.5†	100.0†	18.7†	18.7†			
32 Ge	11103	1414.6* ^b	1248.1* ^b	1217.0* ^b	180.1*	124.9*	120.8*	29.8	29.2			
33 As	11867	1527.0* ^b	1359.1* ^b	1323.6* ^b	204.7*	146.2*	141.2*	41.7*	41.7*			
34 Se	12658	1632.0* ^b	1474.3* ^b	1433.9* ^b	229.6*	166.5*	160.7*	55.5*	54.6*			
35 Br	13474	1782*	1596*	1550*	257*	189*	182*	70*	69*			
36 Kr	14326	1921	1730.9*	1678.4*	292.8*	222.2*	214.4	95.0*	93.8*	27.5*	14.1*	14.1*
37 Rb	15200	2065	1864	1804	326.7*	248.7*	239.1*	113.0*	112*	30.5*	16.3*	15.3*
38 Sr	16105	2216	2007	1940	358.7†	280.3†	270.0†	136.0†	134.2†	38.9†	21.3	20.1†
39 Y	17038	2373	2156	2080	392.0* ^b	310.6*	298.8*	157.7†	155.8†	43.8*	24.4*	23.1*
40 Zr	17998	2532	2307	2223	430.3†	343.5†	329.8†	181.1†	178.8†	50.6†	28.5†	27.1†
41 Nb	18986	2698	2465	2371	466.6†	376.1†	360.6†	205.0†	202.3†	56.4†	32.6†	30.8†
42 Mo	20000	2866	2625	2520	506.3†	411.6†	394.0†	231.1†	227.9†	63.2†	37.6†	35.5†
43 Tc	21044	3043	2793	2677	544*	447.6	417.7	257.6	253.9*	69.5*	42.3*	39.9*
44 Ru	22117	3224	2967	2838	586.1*	483.5†	461.4†	284.2†	280.0†	75.0†	46.3†	43.2†
45 Rh	23220	3412	3146	3004	628.1†	521.3†	496.5†	311.9†	307.2†	81.4* ^b	50.5†	47.3†
46 Pd	24350	3604	3330	3173	671.6†	559.9†	532.3†	340.5†	335.2†	87.1* ^b	55.7* ^a	50.9†
47 Ag	25514	3806	3524	3351	719.0†	603.8†	573.0†	374.0†	368.3	97.0†	63.7†	58.3†

Figura 2. Extras din tabellele cu energiile de legătură ale electronilor în atomi [36].

b) Energiile de legătură ale fiecărei pături electronice interne depind de starea de ionizare inițială a atomului care a suferit procesul de fotoionizare. Acest lucru va fi modelat în mai mult detaliu în paragraful următor. Pentru moment, putem considera, în mod intuitiv, că extragerea unui electron de pe o pătură electronică dată a unui atom care se află deja într-o stare de ionizare pozitivă va necesita mai multă energie decât atunci când atomul se află inițial într-o stare neutră. Acestei diferențe de energie de legătură între un ion pozitiv și un atom neutru i se adaugă potențialul cristalin în jurul atomului sau ionului care a suferit procesul de fotoionizare (termeni de tip Madelung, de exemplu, vezi paragraful următor). Potențialul cristalin are sens opus diferenței de energie de legătură, adică un ion pozitiv va fi înconjurat de anioni în stricta vecinătate, care produc o contribuție la energia potențială care "ridică" nivelurile electronice (în valoare absolută), adică face să scadă energia de legătură. În mod similar, un ion negativ a cărui energie de legătură este inferioară aceleia a atomului neutru ca avea o înconjurare formată de cationi, a căror contribuție va duce la o creștere a energiei de legătură. Există cazuri în care cele două contribuții (aceea datorată

stării de ionizare și aceea datorată câmpului cristalin) se compensează reciproc, însă, în general, energia de legătură crește cu cât starea de ionizare este mai avansată. Ca exemplu, Fig. 3 prezintă energiile de legătură ale vanadiului metallic și al diferiților oxizi de vanadiu, extrase prin reanalizarea datelor din [37] și publicate în [38].

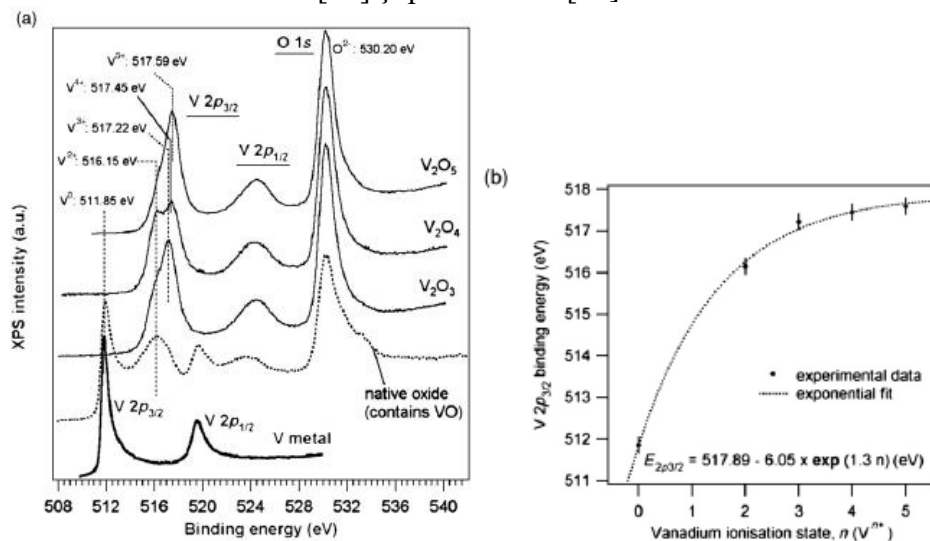
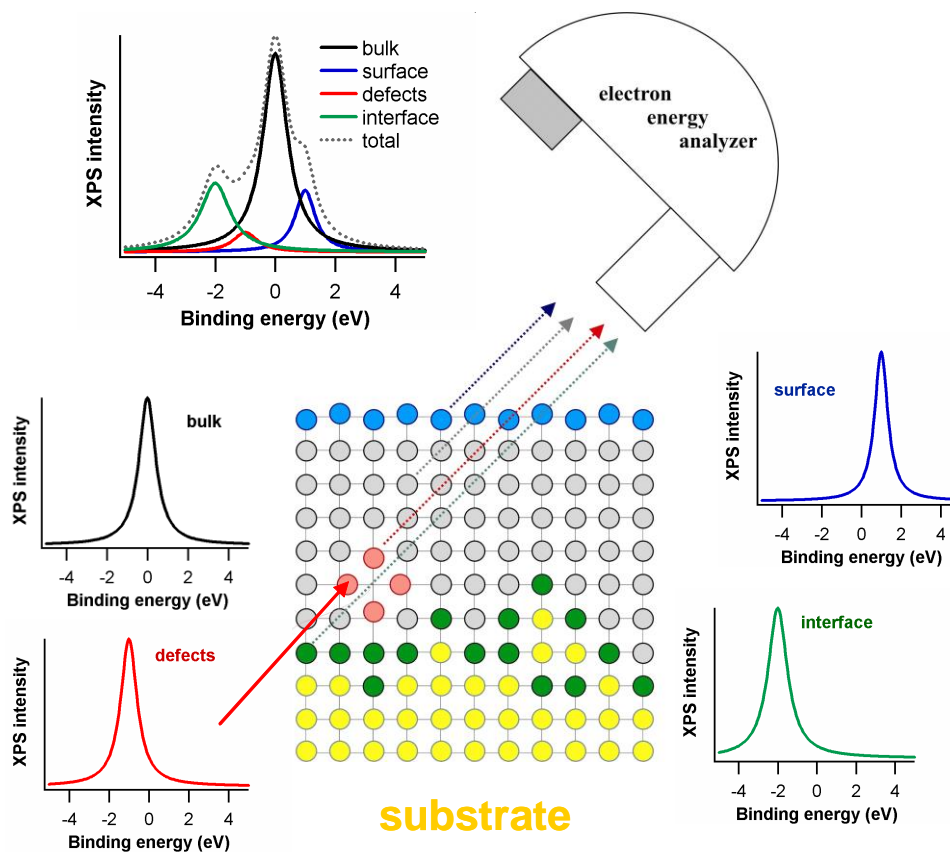


Figura 3. (a) Spectre XPS ale vanadiului metal și ale diferșilor oxizi de vanadiu, de la V divalent la vanadiu pentavalent; (b) Evoluția energiilor de legătură ale nivelului V 2p_{3/2} în funcție de starea de oxidare a vanadiului [38].



- charge transfer
- chemical state
- local atomic order

Figura 4. Diferite tipuri de atomi prezenți într-un strat depus, cu semnături specifice în XPS. Spectrul total este suprapunerea componentelor individuale și "găsirea" acestor componente este adesea cel mai dificil proces în analiza datelor de spectroscopie de fotoelectroni.

Energiile de legătură mai depind și de alți factori, cum ar fi poziționarea atomilor care emit în vecinătatea suprafeței, în interiorul unei interfețe între două materiale, sau în vecinătatea anumitor defecte. Un caz mai general în care multiple componente în spectrul de fotoemisie al unui aceluiași element apar și se suprapun este reprezentat în Fig. 4.

c) Fotoelectronii emiși au, în general, energii cinetice mergând de la zeci de eV până la cca. 1,5 keV. Este binecunoscut faptul că, la aceste energii, electronii sunt puternic împrăștiați (inelastic) de atomii din probă. Dacă $I_0(E)$ este intensitatea (fluxul) de fotoelectroni de energie cinetică E produși în probă la adâncimea d față de suprafața probei, procesele de interacțiune menționate anterior fac ca la suprafața probei să fie detectat un flux de fotoelectroni $I(E) < I_0(E)$ dat de o lege de tipul Beer-Lambert [26]:

$$I(E) = I_0(E) \exp\left[-\frac{d}{\lambda(E)}\right] \quad (1)$$

unde $\lambda(E)$ este un parametru care poartă denumirea de parcurs liber mediu inelastic (inelastic mean free path) și a cărei dependență de energia E este reprezentată în Fig. 5. Indiferent de natura materialului, punctele $\lambda(E)$ sunt distribuite relativ apropiat de așa-numita „curbă universală”. De-a lungul timpului, au fost propuse mai multe formule empirice pentru această curbă universală [26]. De exemplu, $\lambda(E)$ poate fi descrisă de formula [39]:

$$\lambda^{-1}(E) = \frac{4\sqrt{3}R}{Ea_0} \left(\frac{r_s}{a_0}\right)^{3/2} \ln\left[\left(\frac{4}{9\pi}\right)^{2/3} \frac{E \cdot \left(\frac{r_s}{a_0}\right)^2}{R}\right] \quad (2)$$

unde R este energia Rydberg (≈ 13.6 eV), a_0 este raza Bohr ($0,529$ Å), iar r_s este distanța medie între doi electroni. Faptul că parcursul liber mediu este aproximativ același pentru toate materialele poate fi văzut ca o consecință a valorilor apropiate ale parametrului r_s pentru aproape toate materialele în stare solidă.

În Fig. 5 am reprezentat dependența parcursului liber mediu de energia cinetică pentru mai multe materiale, extrasă din [40]. Se observă că așa-numita „curbă universală” prezintă un minim la cca. 4 Å pentru energii cinetice de 40 - 60 eV. De asemenea, chiar și pentru energii cinetice mai ridicate, λ nu depășește 20 Å. Luând în considerare formula (1), fotoelectroni provenind de la adâncimi de 3λ vor fi atenuați, astfel încât din probă nu vor mai fi ejectați decât cca. 5% din acești electroni. Altfel spus, semnalul de fotoelectroni provine în proporție de 95% dintr-un strat cu grosimea 3λ ($\approx 1,5$ - 5 nm) din vecinătatea suprafeței. Pe de o parte, acest fenomen este benefic, deoarece permite analiza extrem de sensibilă a suprafețelor; pe de altă parte, aceasta face că spectroscopia de fotoelectroni nu s-a putut dezvolta decât atunci când tehnicile de vid ultraînalt au permis prepararea de suprafețe cu grad redus de contaminare.

Sensibilitatea la suprafață poate crește prin analiza fotoelectronilor ejectați la un unghi θ , caz în care, în formula (1), λ este înlocuit de $\lambda \cos \theta$. În Fig. 6 am reprezentat rezultatul unui astfel de experiment, pe o probă de siliciu care prezintă un oxid la suprafață. Se observă că, prin analiza la emisie razantă, componenta Si 2p care reprezintă siliciul oxidat, cu energie de legătură de cca. 104 eV, devine mai importantă decât componenta care prezintă siliciul neoxidat, cu energie de legătură de cca. 99 eV.

În Fig. 7 am reprezentat un rezultat "uzual" care se obține la depunerea unui strat (Cu) pe un alt strat (Fe/Si(001)). Atât liniile de fotoelectroni, cât și liniile Auger ale Fe se atenuază pe măsură ce se depune Cu. În același timp, nivelurile (de fotoelectroni și Auger) ale Cu cresc în intensitate, iar la un moment dat intensitatea lor se saturează. Un rezultat surprinzător obținut prin spectroscopie de fotoelectroni în domeniul de energii unde sensibilitatea la suprafață este maximă (energiile cinetice de 30 - 60 eV) este reprezentat în Fig. 8. În acest experiment, un substrat de GaAs(011) a fost pasivat

prin creșterea unei jumătăți de strat atomic epitaxial de Sb, apoi a fost depus Co pe această suprafață pasivată. Rezultatul obținut a fost că metalul dislocă Sb de la suprafață, reacționează cu substratul de GaAs, iar Sb plutește la suprafața metalului, jucând rolul de 'surfactant' [41].

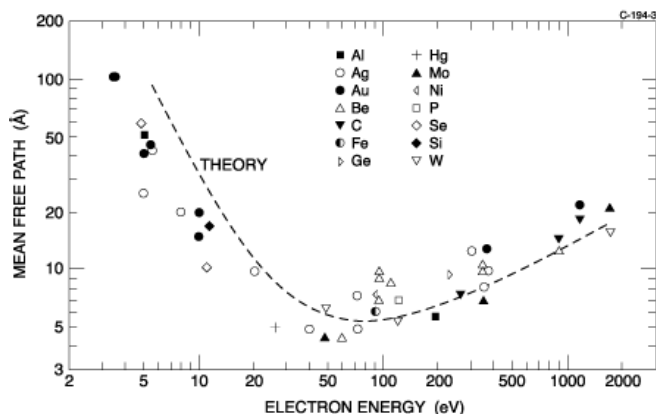


Figura 5. Dependenta parcursului liber mediu de energia cinetica a electronilor, pentru mai multe materiale [40].

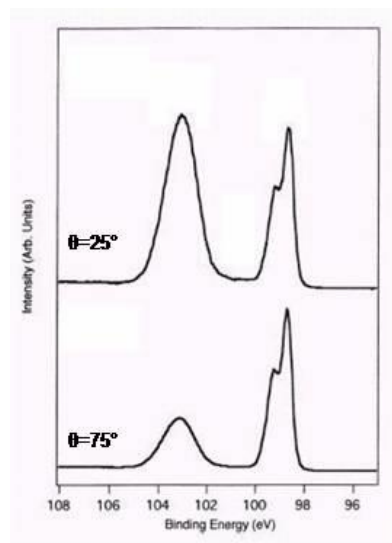


Figura 6. Spectre XPS ale Si cu un strat de oxid nativ, cu electronii detectați la diferite unghiuri față de suprafață. Unghiul de 75° corespunde situației unde detecția se realizează mai apropiat de normală.

d) Ce se întâmplă în cazul în care dorim să sondăm mai în profunzime (la adâncimi de peste 3λ) compoziția chimică a probei? Răspunsul este următorul: se asociază spectroscopia de fotoelectroni cu un proces de corodare *in situ*, care este produs cel mai adesea prin bombardarea ionică a probelor. Acest procedeu de "depth profiling" (sondare în adâncime) permite vizualizarea, cu o rezoluție de 3λ , a concentrațiilor diferitelor elemente și a naturii legăturilor chimice în funcție de stratul din probă îndepărtat. Ca o estimare a ordinelor de mărime, densitatea de curent asociată ionilor care lovesc proba este de ordinul a $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Pentru particule ionizate o singură dată (fiecare purtând sarcina elementară $e \approx 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$), această densitate de curent revine la aproximativ 6×10^{13} ioni/($\text{cm}^2 \cdot \text{s}$). Vom presupune că fiecare ion care lovește proba smulge un atom din probă (doar pentru estimarea ordinelor de mărime). Ordinul de mărime ale densității atomice de suprafață este de 10^{15} atomi/ cm^2 , corespunzând unei celule primitive de suprafață de 10 \AA^2 . Ca urmare, un strat atomic (1,5-2 \AA) este îndepărtat în cca. 16 secunde. Rezultă cca. 2 minute pentru îndepărtarea unei grosimi de 1 nm, cca. 3 ore pentru îndepărtarea unei grosimi de 100 nm. Astfel, asemenea experiențe sunt absolut fezabile în intervale de timp rezonabile. Ca exemplu, Fig. 9 prezintă cazul cordodării *in situ* a unui cristal de Si care prezintă un oxid nativ de suprafață, iar Fig. 10 cazul unei probe obținută prin creșterea Cu pe Si, iar metalul este contaminat la suprafață cu carbon. Se observă că în acest al doilea caz interfața C/Cu este mult mai abruptă decât interfața Cu/Si. Aceasta conduce la concluzia că interfața metal-semiconductor prezintă interdifuzie între cele două materiale, ceea ce constituie o problemă pentru realizarea de contacte metalice pe semiconductor.

Această tehnică de corodare *in situ* nu prezintă întotdeauna o alternativă viabilă. În cazul compușilor ionici și în special în acela al oxizilor, bombardarea ionică duce la corodarea preferențială a unei specii atomice în defavoarea celeilalte. De exemplu, în cazul unui oxid, la impactul fiecărui ion cu energie de 1 keV sau chiar mai mult, mai mulți atomi sunt desprinși din probă. Ne putem imagina că o parte din acești atomi sunt înlăturați în mod definitiv, iar o parte sunt redepuși pe probă. Dacă, de exemplu, proba este un oxid al unui metal, din atomii care ar putea fi redepuși pe probă în urma impactului, statistic vorbind, oxigenul se poate combina cu metalul, reaşezându-se pe suprafață sub formă de oxid; însă, cu o anumită probabilitate, oxigenul se poate combina cu oxigenul, formând molecule O_2 , care sunt volatile și eliminate de sistemul de pompare. De asemenea, metalul se poate combina și numai cu metalul, formând dimeri (sau clusteri) metalici,

care se reaşază pe probă. Cu alte cuvinte, se produce reducerea oxidului în urma corodării cu ioni. Un astfel de exemplu este arătat în Fig. 11, unde probe de TiO₂ obţinute prin depunere din pulsuri laser au fost analizate prin "depth profiling", XPS combinat cu corodare ionică.

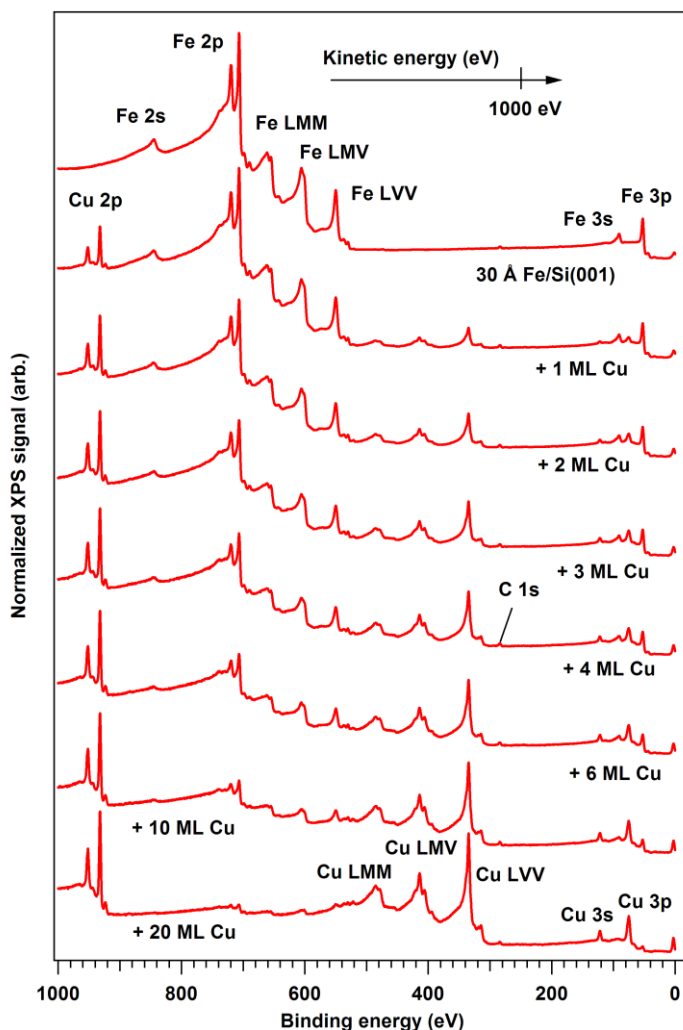


Figura 7. Spectre de fotoelectroni obţinute în laborator (radiație Al K_α monocromatizată cu energia de 1486,74 eV) pe un strat de 3 nm Fe depus pe Si(001) monocristalin și după depunerea a mai multor straturi atomice de Cu pe această suprafață.

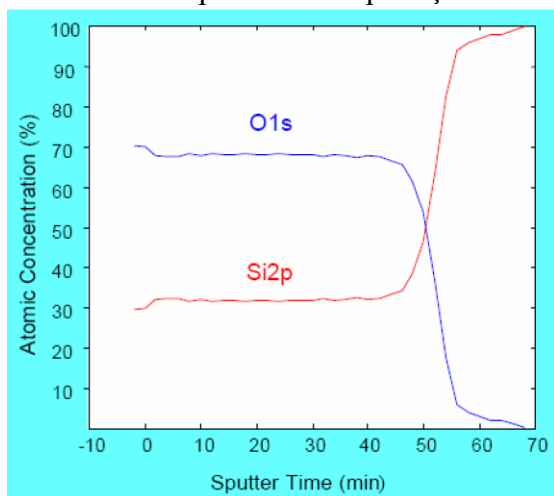


Figura 9. Profil compozițional obținut pe un cristal de siliciu prezentând un oxid

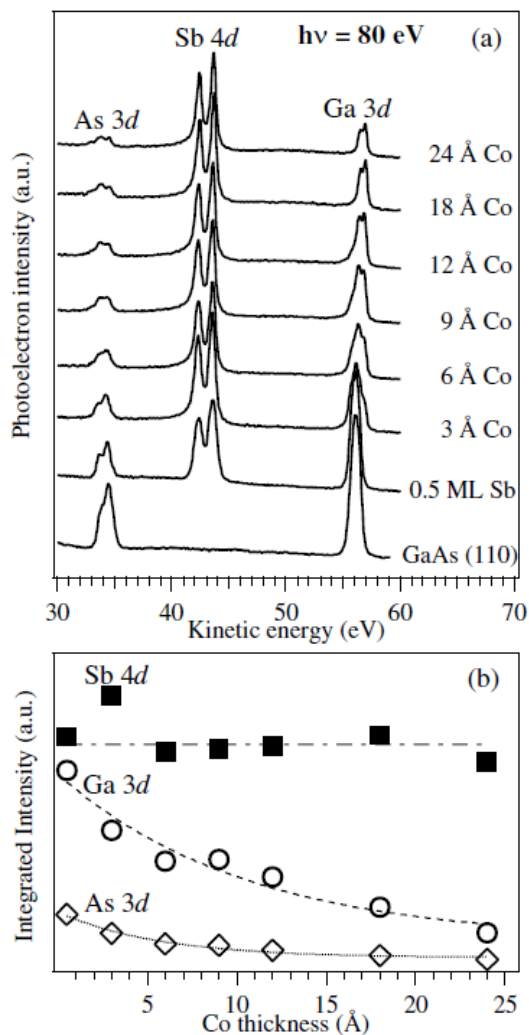


Figura 8. Spectre de fotoelectroni obţinute în radiație de sincrotron ($h\nu = 80$ eV) pe un monocristal de GaAs(001), după depunerea unui strat ordonat de Sb și după depunerea mai multor straturi atomice de Co [41].

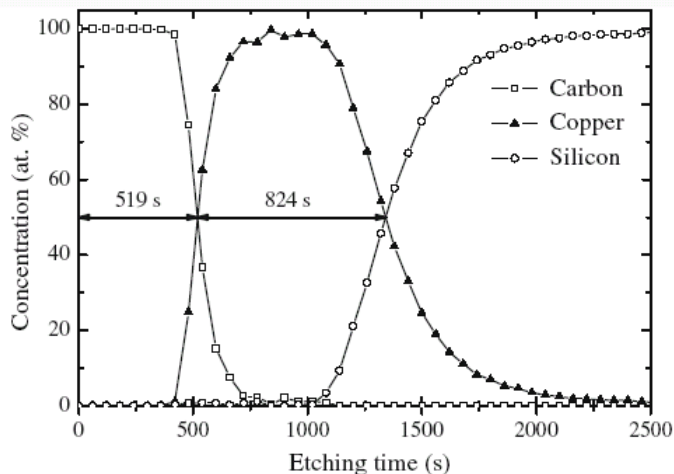


Figura 10. Profil compozițional obținut pe o probă unde s-a depus Cu pe Si, iar acest Cu prezintă un strat

nativ de siliciu la suprafață.

de contaminare inerentă.

S-a obținut că după un anumit timp, suprafața probei este formată din Ti_2O_3 , apoi apare și compusul TiO . Nivelurile Ti^{4+} , Ti^{3+} și Ti^{2+} sunt clar vizibile în mod distinct în spectrele XPS. Această evoluție a stării de ionizare a Ti nu este deci o caracteristică a probei; reducerea apare în urma corodării cu ioni de argon [42].

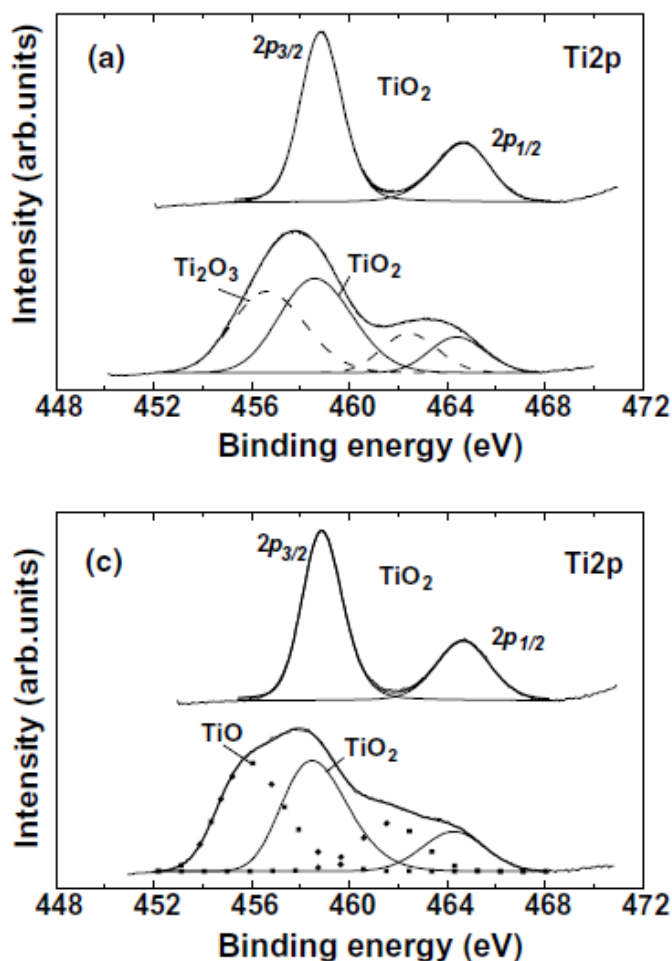


Figura 11. Evoluția nivelurilor Ti 2p pentru o probă TiO_2 preparată prin depunere în pulsuri laser, înainte și după corodarea în ioni de Ar ; figura inferioară prezintă cazul unei corodări mai îndelungate. Reducerea titanului la suprafață este clar vizibilă; în plus, gradul de reducere $Ti(IV) \rightarrow Ti(III)$ și $Ti(III) \rightarrow Ti(II)$ depinde de timpul de corodare. Reprodus din Ref. [42].

e) Revenind la Fig. 4, este clar că, pentru o probă monocristalină, atunci când detecția se efectuează cu rezoluție unghiulară (de ordinul a 1-2 °) după una din direcțiile care coincide cu o direcție cristalografică din probă (adică: pe care se pot găsi rânduri atomice), are loc împrăștierea fotoelectronilor emiși de la o anumită adâncime pe vecini, în drumul lor spre suprafața probei. Amplitudinea de împrăștiere a electronilor "spre înainte" este mare comparabilă cu împrăștierea la alte unghiuri. Aceasta duce la "focalizarea" funcțiilor de undă după aceste direcții și deci la anumite maxime în intensitatea detectată la anumite direcții față de planul suprafeței. Fenomenul acesta poartă denumirea de "difracție de fotoelectroni" și va fi analizat în mai multe detalii într-un capitol ulterior. Pentru moment, specificăm doar că această analiză permite obținerea de informații interesante privind, de exemplu, localizarea dopanților sau impurităților în interiorul unei matrici cristaline, sau geometria adsorbaților pe suprafață.

f) Detecția fotoelectronilor cu energie de legătură joasă este un domeniu distinct, el mai numindu-se spectroscopie de fotoelectroni din banda de valență. Pentru această spectroscopie, nu este neapărat necesară utilizarea de radiație X excitatoare; dimpotrivă, chiar este indicată excitarea cu radiație ultravioletă (UV), din cauza rezoluției și intensității mai bune care se poate obține. Astfel, vorbim acum de *ultraviolet photoelectron spectroscopy* (UPS). Prima informație pe care o dă această spectroscopie este densitatea de stări (DOS) a benzii de valență $g(E)$. Pentru materiale semiconductoare, se poate obține poziția maximului benzii de valență față de nivelul Fermi; cunoscându-se energia benzii interzise, se poate deduce nivelul de dopare. Pentru materiale metalice, de multe ori un parametru important care poate fi dedus este densitatea de stări la nivelul Fermi. De

asemenea, această spectroscopie se poate realiza și cu rezoluție de spin, putându-se obține separat densitatea de stări pentru cele două polarizări ale spinului în materialele magnetice - $g_{\uparrow}(E)$ și $g_{\downarrow}(E)$. Această spectroscopie de fotoelectroni cu rezoluție de spin va fi, de asemenea, detaliată într-un capitol ulterior.

Pentru probe monocristaline, analiza UPS cu rezoluție unghiulară (angle-resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy, ARUPS) permite deducerea legilor de dispersie ale materialului, adică a variației energiilor benzilor energetice în funcție de vectorul de undă al fotoelectronilor din benzile respective $E(\mathbf{k})$ [26]. Vom detalia și acest tip de spectroscopie într-un capitol ulterior.

2.2. Modelarea semiempirică a energiilor de legătură, a deplasărilor chimice și a intensităților de fotoemisie

2.2.1. Considerente simple de aproximația potențialului central și a teoriei perturbațiilor staționare

În Anexă am prezentat câteva elemente despre teoria câmpului self-consistent aplicat atomilor multielectronici. În cazul cel mai general, potențialul self-consistent \hat{V}_{SC} este un operator care depinde de vectorul coordonată $\mathbf{r} \equiv (r, \theta, \varphi)$, exprimat în coordonate polare. Cu toate acestea, modul cum este organizat tabelul lui Mendeleev, cu pături și subpături distincte care coincid cu multiplicitățile stărilor unielectronice cu număr cuantic principal (n) și număr cuantic orbital (l): $2(2l + 1)$ dat sugerează că o aproximație rezonabilă este aceea unde potențialul "simțit" de fiecare electron are simetrie sferică $V_{SC}(\mathbf{r}) \equiv V_{SC}(r)$, iar componenta radială a funcțiilor de undă unielectronice este descrisă de armonicele sferice $Y_{lm}(\theta, \varphi)$. În continuare, vom analiza câteva trăsături și vom propune un model pentru potențialul cu simetrie sferică $V_{SC}(r)$. În mod echivalent, vom putea exprima acest potențial în funcție de o "sarcină efectivă" $z(r)$:

$$V_{SC}(r) \approx -\frac{z(r)e^2}{4\pi \epsilon_0 r} \quad (3)$$

La distanțe mici de nucleu, orice electron va simți cu preponderență potențialul atractiv al nucleului cu sarcină $+Ze$; la distanțe mari de nucleu, orice electron va "simți" potențialul nucleului "ecranat" fiind de toți ceilalți electroni, care sunt în număr de $(Z - q - 1)e$, unde q este sarcina atomului (incluzând electronul-test). Dacă avem de a face cu un atom neutru, la distanțe mari de nucleu un electron-test va simți sarcina nucleului ecranată de ceilalți $(Z - 1)$ electroni. Așadar:

$$\lim_{r \rightarrow 0} z(r) = Z; \quad \lim_{r \rightarrow \infty} z(r) = q + 1 \quad (4)$$

O funcție-model pentru această sarcină efectivă, care satisface condițiile (4), ar putea fi, în consecință:

$$z(r) = [(Z - q - 1) \exp(-r/r_0) + (q + 1)] \quad (5)$$

unde $r_0(Z, q)$ este un parametru care poate fi văzut ca "dimensiunea" păturilor interne care ecranează nucleul. Aceste "sarcini efective" modelează destul de bine potențialele self-consistente Herman-Skillman, de exemplu [43]. Suntem conștienți că metode mai avansate pot propune potențiale mult mai precis definite; însă scopul evaluării de față este numai decelarea celor mai importante caracteristici care pot evidenția în mod imediat principalele aturi ale metodei XPS. În continuare, se dezvoltă exponențiala din ecuația (5) în serie după r , și se introduce în formula (3):

$$V(r) \approx -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{(Z-q-1)e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} - \frac{(Z-q-1)e^2}{8\pi Z\epsilon_0 r_0^2} r + \frac{(Z-q-1)e^2}{24\pi\epsilon_0 r_0^3} r^2 \quad (6)$$

2.2.2. Energiile de legătură ale păturilor profunde

Se aplică teoria perturbațiilor staționare în ordinul I [44]. Hamiltonianul unielectronic neperturbat este constituit din termenul cinetic $-\hbar^2/(2m)\Delta$ plus primul termen din membrul din dreapta al ecuației (6), iar funcțiile de undă neperturbate sunt funcțiile atomului hidrogenoid cu sarcina Z pe nucleu. Al doilea termen din membrul din dreapta din ec. (6) este o constantă, iar pentru ceilalți termeni ai potențialului, care conțin puteri ale lui r , vor fi calculate corecții la energie luându-se medii ale puterilor respective ale lui r pe funcțiile neperturbate, corespunzând numărului cuantic principal n și numărului cuantic orbital l . Introducându-se aceste valori medii [44,45], precum și energia de ionizare a atomului de hidrogen $R = e^2/(8\pi\epsilon_0 a_0) \approx 13,6$ eV, a_0 ($\approx 0,529$ Å) fiind prima rază Bohr, se obține pentru energia de legătură a unei pături caracterizată de (n, l) :

$$\frac{|\epsilon_{nl}|}{R} \approx \frac{Z^2}{n^2} - \frac{2(Z-q-1)}{(r_0/a_0)} + \frac{(Z-q-1)}{Z(r_0/a_0)^2} \left\{ \frac{3n^2}{2} - \frac{l(l+1)}{2} \right\} - \frac{(Z-q-1)}{3Z^2(r_0/a_0)^3} \{5n^2 + 1 - 3l(l+1)\} \quad (7)$$

În continuare, vom folosi valorile experimentale pentru energiile de legătură și vom calcula parametrul $r_0(Z)$ rezolvând ecuația de gradul 3 în (a_0/r_0) dată de ecuația (7). Un prim rezultat este reprezentat în Fig. 12, constând în evaluarea soluțiilor (r_0/a_0) folosind numai primii doi termeni din ec. (7), deci rezolvând ecuația de ordinul I, folosind primii trei termeni, deci rezolvând ecuația de ordinul II, sau rezolvând întreaga ecuație (7). Scopul acestor calcule a fost evaluarea a cât de acurată este metoda perturbativă propusă și se observă că dependențele $(r_0/a_0)(Z)$ se apropie din ce în ce mai mult, pe măsură ce folosim mai mulți termeni din dezvoltarea exponențială (5). În realitate, raportul între doi termeni succesivi este de ordinul $(a_0/r_0 Z)$, iar acest parametru este clar de ordinul a 0,1-0,2 pentru $Z > 10$.

În continuare, Fig. 13 prezintă valorile obținute pentru dependențele $(r_0/a_0)(Z)$ pentru toate stările (nl) din Ref. [36]. Se observă că ordinul de mărime este între 0,1 și o rază Bohr. Valorile cele mai mici au fost obținute pentru nivelurile 3d, 3d și 3s (în această ordine), ceea ce înseamnă că pentru acești electroni, ecranarea nucleului de către restul electronilor este cea mai eficientă. În orice caz, se observă că valorile parametrului r_0 sunt destul de apropiate, indiferent de energia de legătură și de natura stării analizate.

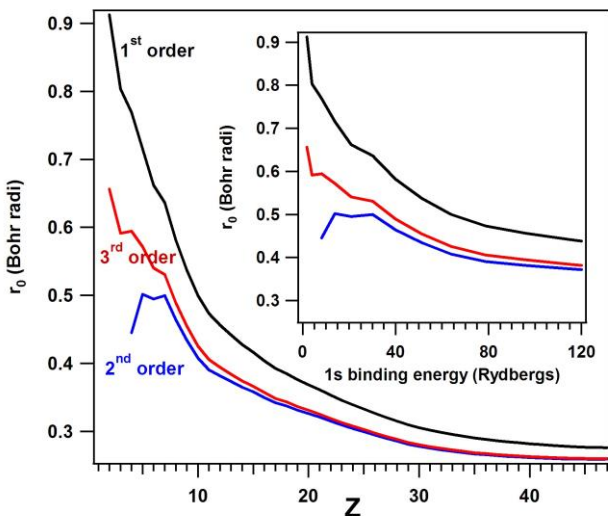


Figura 12. Valori ale parametrului r_0 rezultate din soluții ale ecuațiilor algebrice de ordinul I, II și III pe baza ec. (7) pentru stările 1s. Inserat am reprezentat dependența de energia de legătură,

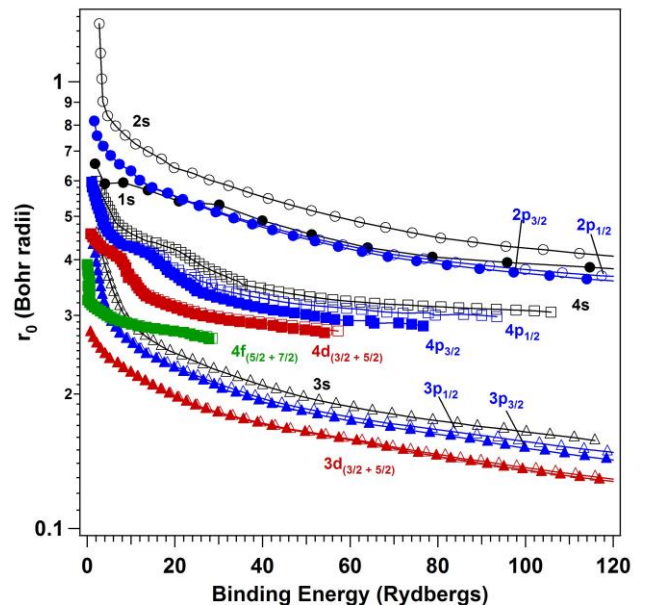


Figura 13. Valori ale parametrului r_0 rezultate din soluția ecuației algebrice de ordinul III (7) pentru

pentru domeniul analizat de obicei prin XPS.

toate stările analizate prin XPS, în funcție de energiile de legătură.

De asemenea, acest rezultat sugerează că, pentru atomi cu număr atomic Z mare, se poate aproxima că parametrul r_0 nu depinde de sarcina totală a atomului $r_0(Z, q) \approx r_0(Z)$.

2.2.3. Deplasări chimice

În condițiile menționate mai înainte, ecuația (7) poate fi folosită pentru evaluarea deplasărilor chimice, în funcție de numărul atomic Z și de caracteristicile (nl) orbitalului analizat prin XPS. Prin derivare se obține:

$$\frac{\partial}{\partial q} \left(\frac{|\varepsilon_{nl}|}{R} \right) = \frac{2}{(r_0/a_0)} - \frac{3n^2 - l(l+1)}{2Z(r_0/a_0)^2} + \frac{5n^2 + 1 - 3l(l+1)}{Z^2(r_0/a_0)^3} \quad (8)$$

Această valoare corespunde deplasării chimice între două stări de ionizare succesive. Fără a intra în detalii, putem afirma de la început că formula (8) supraestimează deplasările chimice, ele rezultând între 2-6 Rydberg \approx 25-100 eV. În practică, deplasările chimice (vezi Fig. 3) sunt de câțiva (2-3) electronvolți între stări de ionizare vecine.

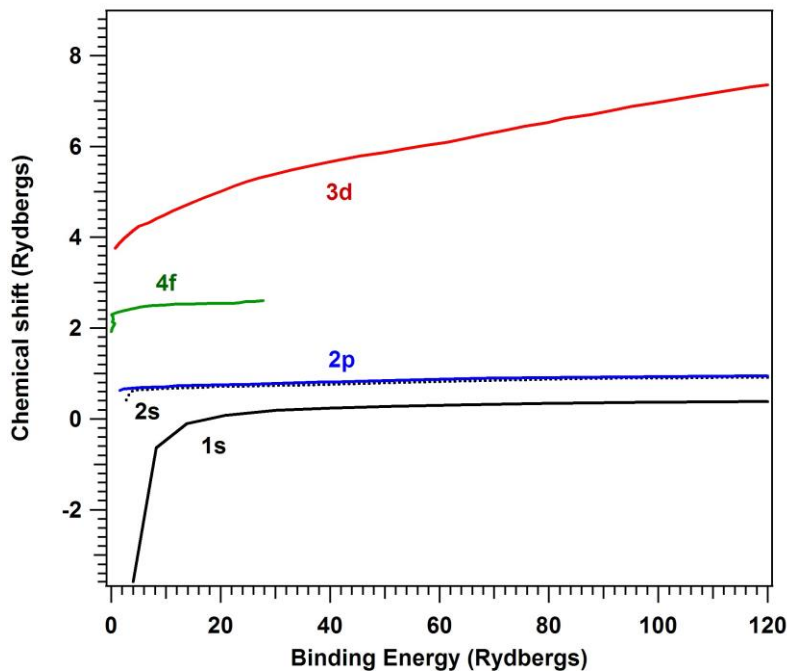


Figura 14. Deplasările chimice între două stări de ionizare succesive, în funcție de energia de legătură a nivelurilor analizate prin XPS. S-au considerat numai nivelurile cele mai importante în practică. S-a considerat că diferitele componente ale unui dublet care prezintă despicare spin-orbită (de exemplu $3d_{5/2} - 3d_{3/2}$) prezintă aproximativ aceeași deplasare chimică. De notat faptul că este vorba despre atomi sau ioni liberi. Unitatea de măsură este 1 Rydberg \approx 13,6 eV.

Modelul propus trebuie re-evaluat, în sensul că trebuie luată în considerare și dependența parametrului r_0 de sarcina q a ionului. Un model empiric care ar lega dependența $r_0(Z, q)$ de dependențele $r_0(Z, 0)$ deduse în subcapitolul anterior ar fi următorul: derivata în origine a funcției $z(r)$ trebuie să fie aceeași pentru un atom neutru sau pentru un ion: $(\partial/\partial q)(\partial z/\partial r)_0 = 0$. Aplicând acest criteriu funcției (5) se obține:

$$r_0(Z, q) = r_0(Z, 0) \frac{Z - q - 1}{Z - 1} \quad (9)$$

În continuare, pe baza formulei (7), se pot calcula deplasările chimice. Se obține:

$$\frac{|\varepsilon_{nl}(q)| - |\varepsilon_{nl}(0)|}{R} = \frac{(Z-1)qa_0^2}{Zr_0^2(Z,0)(Z-q-1)} \cdot \left\{ \frac{3n^2}{2} - \frac{l(l+1)}{2} - \frac{(2Z-2-q)a_0}{3r_0Z(Z-q-1)} [5n^2 + 1 - 3l(l+1)] \right\} \quad (10)$$

Aceste deplasări chimice sunt reprezentate în Fig. 14. Se observă că modelul nu pare să funcționeze pentru stări delocalizate (3d și 4f), însă deplasări chimice rezonabile (sub 1 Rydberg) se obțin pentru nivelurile 1s, 2s și 2p.

Trebuie să notăm faptul că deplasările chimice obținute în modelul foarte simplu discutat până acum sunt acelea între speciile libere (atomul liber și ionul liber, de exemplu). Pentru un compus ionic, un ion pozitiv va fi înconjurat de ioni negativi, al căror influență va fi de "ridicare" a nivelurilor energetice ale ionilor pozitivi (în valoare absolută), deci de reducere a energiei de legătură. În al doilea rând, compuși pur ionici nu există, deoarece există o oarecare suprapunere a orbitalilor de valență între ionii pozitivi și cei negativi, oricât de ionic ar fi compusul considerat. Acest efect poate fi luat în considerare prin considerare de "sarcină fracționară" pe ionul analizat (evident, vorbim aici de o valoare medie). Ca un caz simplu, să considerăm compusul NaCl. Deplasarea chimică între Na^0 și Na^+ obținută în cadrul acestui model este de 0,34 Rydberg. Însă ionul este "cufundat" într-un potențial al tuturor celorlalți ioni, care poate fi descris de potențialul Madelung [46]:

$$V_M = - \sum_{i,j,k \neq 0} \frac{(-1)^{i+j+k}}{\sqrt{i^2 + j^2 + k^2}} \cdot \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 R_0} \approx 1.748 \times 2\text{Ryd} \cdot \left(\frac{a_0}{R_0} \right) \quad (9)$$

unde R_0 este distanța $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$ (2,82 Å). Aplicarea acestui potențial va conduce la reducerea energiei de legătură cu $1,748 \times 2 \times (0,529/2,82) \approx 0,657$ Rydberg. Un mod alternativ de a vedea lucrurile este legat de potențialul de ionizare al NaCl (9 eV \approx 0,662 Rydberg) [47] care poate fi văzut ca potențialul Madelung crescând energia de legătură a electronilor 3p ai ionului Cl^- , care au o energie de legătură foarte scăzută. Cu alte cuvinte, ar rezulta că energia de legătură a sodiului 1s în NaCl să fie mai scăzută (cu cca. 4,31 eV) decât în sodiul neutru. Însă aceste valori trebuie însumate cu potențialul de ionizare (cca. 9 eV) pentru NaCl [47], respectiv cu lucrul mecanic de extracție $\Phi = 2,75$ eV pentru Na metal. Intuitiv, considerarea influenței acestui potențial de ionizare este următoarea: un fotoelectron devine întâi liber în interiorul cristalului, iar energia lui cinetică este definită față de limita inferioară de la care poate fi considerat liber în cristal. Extragerea fotoelectronului din cristal implică cheltuirea unei energii suplimentare egală cu energia de ionizare a electronilor de valență din cristal, după cum indică și ecuația (1). Luarea în considerare a tuturor acestor diferențe duce la o deplasare chimică de cca. $-4,31 + 9 - 2,75$ eV = 1,94 eV în favoarea NaCl, valoare în bun acord cu observațiile experimentale [48].

Un alt caz pe care-l vom trata în continuare este acela al oxidului de nichel NiO, care cristalizează tot într-o structură de tip NaCl cu distanța Ni-O de 2,107 Å. Din Fig. 14 se obține o deplasare chimică de $2 \times 0,882$ Rydberg \approx 23,99 eV între Ni^{2+} și Ni^0 pentru nivelurile Ni 2p. Potențialul Madelung este $2 \times 27,2$ eV \times $1,748 \times (0,529/2,107) \approx 23,87$ eV. Rezultă că nivelul Ni 2p este aproximativ același în NiO și Ni, iar în realitate NiO prezintă energii de legătură mai ridicate cu cca. 2 eV [48]. Această diferență provine tot din diferența dintre potențialul de ionizare al cristalului NiO față de lucrul mecanic de extracție al nichelului în stare metalică.

Există și alte efecte care trebuie uneori luate în considerare. De exemplu, există o suprapunere a orbitalilor electronici ai cationilor și anionilor, ceea ce face că sarcina lor efectivă nu este (± 1) pentru Na^+ și Cl^- în NaCl, sau (± 2) pentru Ni^+ și O^- în NiO. Această "sarcină efectivă" va influența termenul Madelung. Un alt efect care trebuie discutat constă în polarizarea electronilor de valență de către vacanța profundă atunci când fotoelectronul este emis. Într-adevăr, față de cazul unui ion izolat cu sarcină inițială ($+e$), care acționează asupra fotoelectronului ca un potențial atractiv cu sarcină ($+2e$), într-un corp solid, la distanțe suficient de mari de ionul emițător, fotoelectronul nu va mai "simți" în spate decât o sarcină ($+e$), exact ca în cazul fotoionizării unui atom care se afla inițial într-o stare neutră. Aceste efecte de polarizare se manifestă în cazul tuturor

cristalelor ionice. Deși principiile elementare care au fost schițate în acest capitol par ușor de înțeles, în momentul de față nu există încă o teorie consistentă capabilă să prezică deplasările chimice în XPS, iar analiza datelor se sprijină în exclusivitate pe bazele de date existente [37,48] (vezi Fig. 15).

În concluzie, atribuirea liniilor XPS este la limita între știință și artă; de asemenea, în anumite cazuri, este o adevărată provocare experimentală, întrucât pozițiile liniilor pot fi dependente de starea de încărcare a probelor, în special pentru probe izolatoare. Se folosesc adesea standarde acreditate pe larg în comunitatea științifică (de exemplu, Au 4f_{7/2} este la 83,81 eV, C 1s din straturile de contaminare prezente pe marea majoritate a probelor care sunt introduse de la presiune atmosferică este 284,6 eV, se analizează și se corelează cu poziția nivelului Fermi atunci când probele sunt metalice și se cunoaște lucrul mecanic de extracție, etc.)

Element	Spectral Line	Formula	Energy (eV)	Details ?
Ti	2p3/2	TiSi2	453.10	Click
Ti	2p3/2	TiSi2	453.10	Click
Ti	2p3/2	Ti	453.20	Click
Ti	2p3/2	Al3Ti	453.30	Click
Ti	2p3/2	AlTi	453.70	Click
Ti	2p3/2	Ti	453.73	Click
Ti	2p3/2	Ti	453.80	Click
Ti	2p3/2	AlTi3	453.80	Click
Ti	2p3/2	Al48Ti52	453.80	Click
Ti	2p3/2	Ti	453.89	Click
Ti	2p3/2	TiSi2	453.90	Click
Ti	2p3/2	Ti	453.94	Click
Ti	2p3/2	Ti	454.00	Click
Ti	2p3/2	Ti	454.00	Click
Ti	2p3/2	Ti	454.00	Click
Ti	2p3/2	Ti	454.00	Click
Ti	2p3/2	Ti	454.00	Click
Ti	2p3/2	Ta1.4Ti98.6	454.00	Click
Ti	2p3/2	Ti	454.07	Click
Ti	2p3/2	Ti	454.07	Click
Ti	2p3/2	Ti/Ta	454.10	Click
Ti	2p3/2	O2/Ti	454.20	Click
Ti	2p3/2	Ti	454.30	Click
Ti	2p3/2	TiN0.12	454.30	Click
Ti	2p3/2	TiN0.23	454.30	Click
Ti	2p3/2	TiB2	454.40	Click
Ti	2p3/2	TiN0.28	454.40	Click
Ti	2p3/2	TiN0.24	454.50	Click
Ti	2p3/2	TiO0.73	454.50	Click
Ti	2p3/2	TiO	454.60	Click
Ti	2p3/2	TiO/NiTi	454.60	Click
Ti	2p3/2	TiO0.9	454.70	Click
Ti	2p3/2	TiN	454.77	Click
Ti	2p3/2	TiN	454.77	Click
Ti	2p3/2	TiN0.9	454.77	Click
Ti	2p3/2	TiP	454.80	Click
Ti	2p3/2	TiN0.72	454.80	Click

Figura 15. Reproducere din baza de date NIST [48] a nivelurilor Ti 2p_{3/2}. Se observă dispersia relativ ridicată pentru substanțe similare (Ti metal, TiO). În asemenea cazuri, se analizează bibliografia și se decide prin încercări corelate care este cea mai rezonabilă atribuire.

2.2.4. Secțiuni eficiente de fotoionizare. Factori de sensibilitate atomică

În acest paragraf vom evalua amplitudinile relativă a liniilor XPS, un ansamblu de mărimi fără care analiza cantitativă a compozițiilor prin această metodă nu este posibilă. Probabilitatea în unitatea de timp ca un atom să fie ionizat, adică să treacă dintr-o stare inițială $|i\rangle$ într-o stare $|f\rangle$ în urma interacțiunii cu un foton de energie $\hbar\omega = E_f - E_i$ este [44]:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{\pi I(\omega) e^2}{3\hbar^2 c \epsilon_0} |\langle i | \mathbf{r} | f \rangle|^2 \quad (10)$$

unde $I(\omega)$ este densitatea spectrală a intensității radiației incidente, adică intensitatea pe unitate de frecvență (se măsoară în W/m^2 și per unitate de frecvență s^{-1} , adică J/m^2), restul notațiilor sunt cele obișnuite din mecanica cuantică, iar în considerare vom considera stările $|i\rangle$ și $|f\rangle$ ca stări unielelectronice. Starea $|i\rangle$ este descrisă de un orbital al unei pături electronice interne cu numere cuantice (nl) , iar starea $|f\rangle$ este o stare a fotoelectronului liber, cu $l' = l \pm 1$, conform regulilor de selecție dipolare [44]. Elementul de matrice care intervine în ecuația (10), de asemenea, se numește elementul de matrice dipolar, al operatorului $\hat{D} = e\mathbf{r}$.

În continuare, vom considera stările (cu număr cuantic magnetic $m = 0$)

- inițială, stare proprie (nl) a unui atom hidrogenoid de sarcină Z : $|i\rangle \equiv R_{nl}(r)P_l(\cos\theta)$ (11a)

- finală, unda parțială (El') a unui electron liber la distanță mare de centrul atomic:

$$|f\rangle \equiv \frac{\sin\left(kr - \frac{l'\pi}{2}\right)}{kr} P_{l'}(\cos\theta) \quad (11b)$$

unde:

$$k = \frac{\sqrt{2m(\hbar\nu - |\epsilon_{nl}|)}}{\hbar} \quad (12)$$

este vectorul de undă al fotoelectronului în starea finală.

Vom calcula elementul de matrice al coordonatei $z = r\cos\theta$. Pentru aceste tranziții, numerele cuantice magnetice se conservă și deci nu apar în integrare (una din cele două funcții este conjugată complex în integrală), deci $\Delta m = 0$. Folosindu-se o relație binecunoscută a polinoamelor Legendre:

$$(2l+1)xP_l(x) = (l+1)P_{l+1}(x) + lP_{l-1}(x) \quad (13)$$

și ortogonalitatea acestor polinoame, rezultă destul de repede că integrala unghiulară se anulează, în afara cazului în care $l' = l \pm 1$ (prima regulă de selecție a tranzițiilor dipolare). În momentul de față, dispunem de toate ingredientele pentru calculul complet al elementului de matrice $\langle i | z | f \rangle$. Vom exemplifica, în continuare, pentru calculul secțiunilor eficace de fotoionizare de pe stările $1s$. Nu avem decât tranziții de pe $l = 0$ pe $l' = 1$, iar integrala unghiulară este $4\pi/3$. Integrala radială, folosindu-se $R_{10}(r) = 2(Z/a_0)^{3/2} \exp(-Zr/a_0)$ [44] este:

$$\frac{Z^{3/2}}{ka_0} \int_0^\infty \exp(-Zr') r'^2 \cos(ka_0 r') dr' \quad (14)$$

care se poate calcula exact (de exemplu folosind Wolfram Integrator). Cum factorii de sensibilitate atomică sunt întotdeauna definiți în mod relativ între diferite elemente [49], vom izola din toate aceste formule numai partea care depinde de Z și de (ka_0) . Rezultă:

$$ASF(Z) = \frac{Z^5 (Z^2 - 3(ka_0)^2)^2}{(ka_0)^2 ((ka_0)^2 + Z^2)^6} \quad (15)$$

Vom scrie, fără nicio justificare, și o formulă similară cu (15), unde vom schimba un semn la numitor:

$$ASF_e(Z) = \frac{Z^5(Z^2 + 3(ka_0)^2)^2}{(ka_0)^2((ka_0)^2 + Z^2)^6} \quad (16)$$

În Tabelul 1 am reprezentat factorii de senzitivitate atomică deduși de Wagner și colaboratorii [49] și folosiți pe larg pentru estimarea intensităților XPS, precum și factorii deduși folosindu-se formulele (15) și (16).

Tabelul 1. Energii de legătură și factori de senzitivitate atomici (atomic sensitivity factors *ASF*) pentru primele elemente din tabelul periodic analizabile prin XPS. Coloana a 4-a reprezintă factorii de senzitivitate tabelati de Wagner [49], iar ultimele două coloane factorii deduși prin folosirea formulelor (15) și (16). Pentru calculul vectorului de undă în (12), s-a folosit energia radiației Al K α : $h\nu = 1486,7$ eV. S-a normat la unitate pentru F 1s.

Element	Z	BE(eV)	ASF [48]	ASF cf. (15)	ASF _e cf. (16)
Li	3	54,7	0,02	0,081	0,012
Be	4	111,5	0,059	0,269	0,044
B	5	188	0,13	0,607	0,114
C	6	284,2	0,25	1,032	0,236
N	7	409,9	0,42	1,405	0,431
O	8	543,1	0,66	1,434	0,680
F	9	696,7	1	1	1
Ne	10	870,2	1,5	0,245	1,423
Na	11	1070,8	2,3	0,314	2,142
Mg	12	1303,0	3,3	10,671	4,474

Se observă un lucru ciudat, și anume că folosirea formulei (16), care nu are nicio justificare teoretică, reproduce în mod acceptabil factorii tabelati de Wagner. În schimb, formula corectă (15) rezultă într-o variație destul de nemonotonă a acestor factori de senzitivitate atomică. În particular, pentru O 1s și C 1s, factorii de senzitivitate atomică sunt mult mai importanți decât cei tabelati.

În acest moment, nu știm ce apreciere să facem. Este posibil ca Wagner și colaboratorii să fi greșit la un semn (expresia integralei (14) este destul de laborioasă) și atunci destul de multe evaluări de compoziții de oxid sau de niveluri de contaminare care s-au bazat pe acești factori de senzitivitate atomici până în prezent este posibil să fie eronate.

În final, să remarcăm că algoritmul prezentat pentru nivelurile 1s poate fi aplicat fără probleme la alte niveluri profunde, pentru n și l nu prea ridicate, doar calculele sunt mai laborioase. Integralele radiale vor fi totdeauna din produse de funcții putere, $\exp(-Zr/a_0)$ și funcții $\sin(kr)$ sau $\cos(kr)$; toate aceste integrale se rezolvă exact. În plus, aceste evaluări ar avea avantajul că ar putea ușor fi transpuse și pentru alte energii de excitare folosite în XPS (Mg K α $h\nu = 1253,6$ eV, Al L α_2 $h\nu = 2,978.2$ eV, etc.).

Minimul relativ care se înregistrează în secțiunile eficiente de fotoionizare atomică se mai numește și "minim Cooper"; originea acestui minim se află în faptul că estimarea elementului de matrice de tranziție se face integrând funcții oscilatorii, deci există, pentru fiecare număr atomic Z , câte o valoare a vectorului de undă a stării finale și deci a energiei cinetice a fotoelectronului la care secțiunea eficientă se anulează în aproximațiile folosite aici (în realitate, devine foarte mică) [50].

În practică, se utilizează în continuare factorii de senzitivitate Wagner, sau, în mod echivalent, cei calculati de Yeh și Lindau [51,52]. Pentru evaluări, de exemplu, a raportului compozițional între două elemente A și B, se calculează intensitatea intergală (*IA*) a liniilor spectrelor de fotoelectroni corespunzătoare (pentru a se elimina eventuale probleme legate de rezoluția diferită cu care au fost măsurate cele două niveluri) și se normalizează aceste intensități la factorii de senzitivitate atomică (*ASF*). De exemplu, dacă într-o probă se înregistrează N specii atomice diferite, procentul atomic dedus prin metoda XPS pentru fiecare componentă i este dat de:

$$c_i = \frac{(IA_i / ASF_i)}{\sum_{j=1}^N (IA_j / ASF_j)} \quad (17)$$

Problema secțiunilor eficace de fotoionizare este încă deschisă; experimental, ea este complicată și de "funcția de transmisie" a analizorului de electroni și de sensibilitatea la suprafață diferită, care este funcție de energia cinetică a fotoelectronilor (conform § 2.1). În practică, fiecare grup experimental care folosește spectroscopia de fotoelectroni pentru analize cantitative și-a definit propriile standarde și etalonări ale aparatului. În grupul nostru, s-a demonstrat că folosirea factorilor de sensibilitate atomici tabelati de Wagner dă rezultate bune, în special în determinarea compozițiilor oxizilor sau în evaluarea gradului de contaminare cu carbon a suprafețelor [53].

În final, vom reproduce o formulă mai exactă pentru calculul modulului pătrat al elementelor de matrice ME de fotoionizare, de pe o stare inițială caracterizată de funcția de undă $R_n(Z(r), r) P_l(\cos\theta)$ pe un ansamblu de stări finale $l' = l \pm 1$ ale fotoelectronului liber [45]:

$$|ME|^2 = \left| \frac{l+1}{2l+1} \int_0^\infty R_{n'}(z(r), r) r^3 j_{l+1}(kr) dr + \frac{l}{2l+1} \int_0^\infty R_n(z(r), r) r^3 j_{l+1}(kr) dr \right|^2 \quad (18)$$

unde pentru funcțiile radiale se pot lua funcțiile atomului hidrogenoid [44,45], însă înlocuind sarcina nucleară constantă cu funcția $z(r)$ dată de ec. (5), j_l și j_{l+1} sunt funcțiile Bessel (orice program modern le are implementate), iar parametrii r_0 se pot extrage din energiile de legătură, așa cum am făcut în paragraful anterior - rezolvarea ecuației (7). Vectorul de undă k este dat de ecuația (12). Calculele nu sunt prea laborioase și ar putea rezulta într-o teză de masterat interesantă.

2.2.5. Un exemplu: compoziția de suprafață a $Pb(Zr, Ti)O_3(111)$

Straturile de $Pb(Zr, Ti)O_3(111)$ - prescurtat: PZT - au fost preparate prin depunere din pulsuri laser (PLD) pe substraturi de $SrTiO_3(111)$. Fig. 16 prezintă spectrele de fotoelectroni obținute de pe această probă [53]. Analiza datelor experimentale s-a făcut prin fitare cu mai multe componente (singleți în cazul O 1s, dubleți în celelalte cazuri: Pb 4f, Ti 2p, Zr 3d). Detaliile privind procedurile de fitare vor fi discutate într-un paragraf ulterior (§ 6.2.1). Rezultatul acestor proceduri constă în energiile de legătură și în amplitudinile integrale ale componentelor individuale. (Pentru un dublet, vorbim de amplitudinea *totală*, a ambelor componente ale dubletului, despicate de interacția spin-orbită.) Energiile și amplitudinile se află sistematizate în Tabelul 2. Se observă că, după cum spuneam, atribuirea componentelor individuale și deci a compușilor de suprafață este la limita dintre știință și artă. După mai multe încercări succesive, s-a ajuns la concluzia că întreg semnalul Ti 2p și Zr 3d provine din cristalul PZT. Se observă că raportul între suma amplitudinilor (Ti 2p + Zr 3d) și componenta Pb 4f (1) este cca. 1,05. Luând în considerare și energiile de legătură, bănuiala inițială începe să capete substanță. În ceea ce privește nivelul O 1s, el a fost cel mai greu de interpretat, fiind fitat cu 4 componente. Componenta de energie de legătură cea mai ridicată este o binecunoscută "componentă de contaminare" a oxigenului, care apare la cca. 532 eV. Componenta de energie de legătură cea mai mică (cca. 528 eV) este aproximativ de două ori mai intensă decât componenta (3) a Pb 4f care, la rândul ei, are o energie de legătură care sugerează un oxid de Pb(IV), adică PbO_2 . Întorcându-ne la Pb, rămâne de atribuit componenta (2), cu energia de legătură cea mai ridicată. Această energie de legătură ridicată sugerează un carbonat de Pb; în același timp, au existat raportări recente în literatură [54] privind straturi de carbonat de Pb prezente la suprafața probelor de PZT. Energia de legătură a oxigenului 1s care corespunde carbonaților este, de asemenea, sensibil mai ridicată decât aceea a oxigenului din oxizi. Dacă atribuim componenta (3) a oxigenului (singura neatribuită) împreună cu componenta (2) a plumbului unui carbonat, vedem

foarte repede că raportul intensităților parțiale este $14,43/1,97 \approx 7,3$, deci mult mai apropiat de 6 decât de 3. Așadar, putem atribui aceste componente carbonatului de plumb (IV), adică $Pb(CO_3)_2$. Și detectarea acestui compus de suprafață, alături de aceea a PbO_2 , a constituit noutatea acestui studiu [53]. În final, componentele rămase se combină într-un compus de tip PZT cu deficit considerabil de oxigen la suprafață: se obține în cele din urmă compoziția $PbZr_{0,248}Ti_{0,804}O_{2,499}$, adică apropiată de $PbZr_{0,2}Ti_{0,8}O_{2,5}$, care este un compus de tip Brownmillerit.

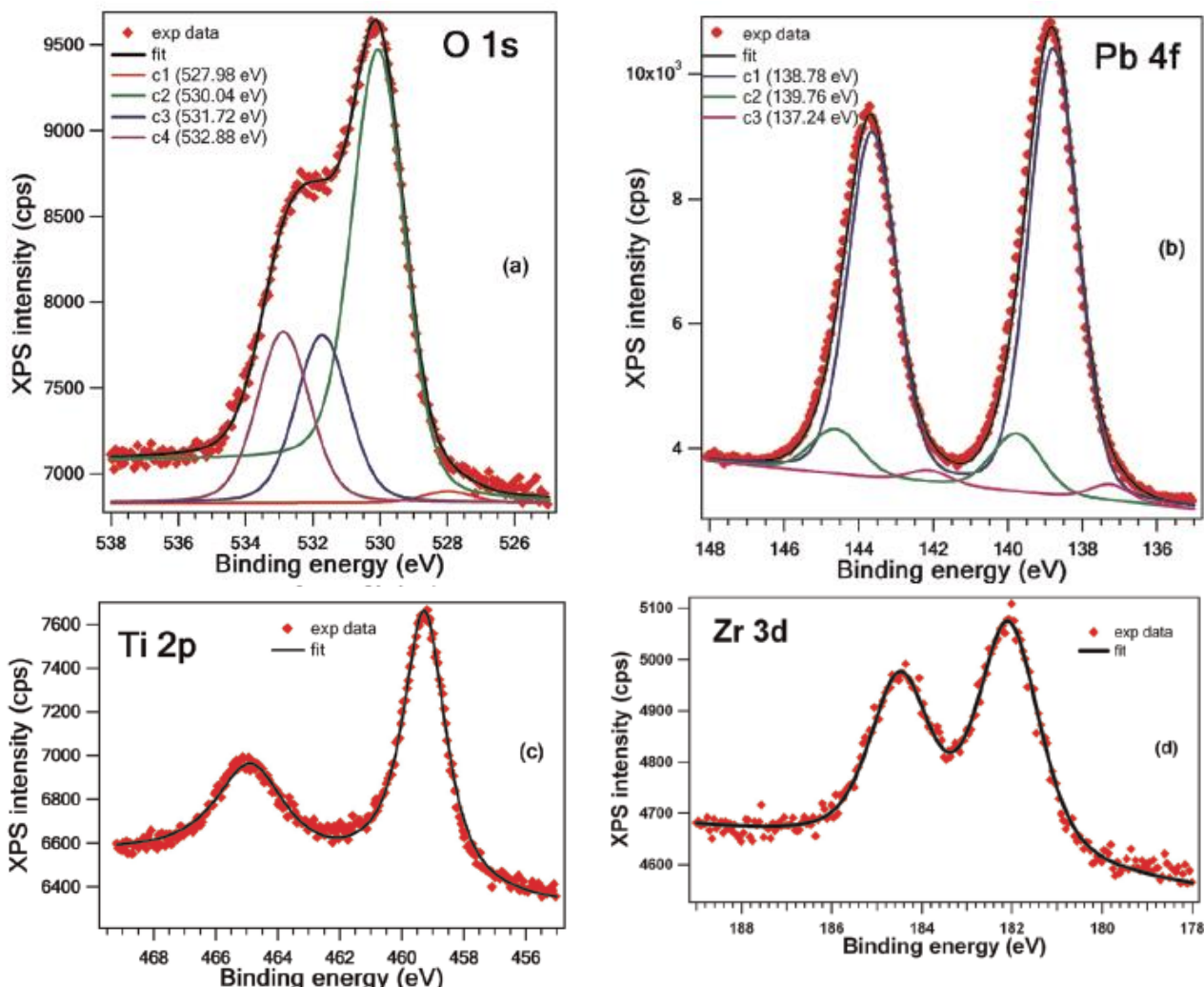


Figura 16. Spectre de fotoelectroni obținuți de pe un strat PZT(111): (a) O 1s; (b) Pb 4f; (c) Ti 2p; (d) Zr 3d. Analiza s-a făcut prin fitare cu mai multe componente (pentru detalii, vezi § 6.2.1) [53]. Intensitățile integrale ale componentelor sunt analizate în Tabelul 2.

Tabelul 2. Analiza datelor obținute din spectrele de fotoelectroni ale PZT(111).

Nivel	Componentă	BE (eV)	IA (cps x eV)	ASF [48]	IA _{cor} (cps x eV)	Procent atomic	Atribuire (energii din baza de date NIST [47])
O 1s	(1)	527,98	148.439	0,66	224.9076	1.02	PbO ₂ suprafață (529.0 eV)
	(2)	530,04	5407.02		8192.455	37.01	PZT volum (529.9 eV)
	(3)	531,72	2108.03		3193.985	14.43	Pb(CO ₃) ₂ (532 eV)
	(4)	532,88	2148.36		3255.091	14.71	contaminare C=O (~ 532 eV)
Ti2p	(1)	459,26	4744.11	1.8	2635.617	11.91	PZT volum (458.6 eV)
Zr3d	(1)	182,07	1708.21	2.1	813.4333	3.68	PZT volum (181.0 eV)
Pb 4f	(1)	138,78	21967	6,7	3278.657	14.81	PZT volum (137.9 eV)
	(2)	139,76	2928.7		437.1194	1.97	Pb(CO ₃) ₂ (138.3 eV)

	(3)	137,24	687.73		102.6463	0.46	PbO ₂ suprafață (137,4 eV)
--	-----	--------	--------	--	----------	------	---------------------------------------

2.3. Difrakția de fotoelectroni

2.3.1. Amplitudinea de împrăștiere a electronilor pe atomi

Teoria ciocnirilor electronilor pe atomi este un domeniu aparte, iar în acest paragraf vom schița principalele concepte ale acestei teorii. Se pornește de la un electron descris de o undă plană $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ și se calculează starea rezultată în urma ciocnirii cu un centru atomic descris de un potențial $V(\mathbf{r})$.

Funcția de undă totală este descrisă de [44]:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k}}^{(0)}(\mathbf{r}) - \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3r' \frac{\exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')] V(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (19)$$

Această ecuație se rezolvă, de obicei, prin iterații: se pornește de la o funcție de undă $\psi^{(0)}$, se calculează corecția de ordinul 1 $\psi^{(1)}$, introducându-se $\psi^{(0)}$ în integrală, apoi ciclul se reia, se calculează corecția de ordinul 2 etc. Pentru energii cinetice suficient de mari, corecția de ordinul 1 este suficientă și acest formalism se numește "prima aproximație Born". În acest caz, considerându-se și o undă plană care se propagă după direcția z pentru funcția de undă neperturbată $\psi^{(0)}$, se obține, pentru distanțe suficient de mari de centrul de împrăștiere:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\vec{r}) = e^{ikz} + f_B(k, \theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \quad (20)$$

unde $f_B(k, \theta, \phi)$ se numește *amplitudine de împrăștiere*; aceasta depinde de energia electronului care se împrășteie (vectorul de undă k) și de unghiul sub care este împrăștiat electronul față de axa inițială de propagare (z). Se arată că:

$$f_B(k, \theta, \phi) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3r' e^{i((k-k')r')} V(\mathbf{r}') \quad (21)$$

Este evident că, în cazul unui potențial cu simetrie sferică $V(\mathbf{r}') = V(r')$, amplitudinea de împrăștiere nu depinde de unghiul azimutal ϕ . Mai mult, se poate arăta că amplitudinea de împrăștiere depinde de celelalte mărimi k și θ numai prin intermediul modulului impulsului transferat electronului $q = 2k \sin(\theta/2)$ [44]:

$$f_B(q) = -\frac{1}{q} \int_0^\infty r' \sin(qr') V(r') dr' \quad (22)$$

Se arată ușor că pentru un potențial Coulombian (se consideră întâi un potențial Yukawa $\exp(-ar)/r$, apoi se face $a \rightarrow 0$) amplitudinea de împrăștiere este proporțională cu $1/q^2$, deci cu $1/\sin^2(\theta/2)$. Așadar, atât amplitudinea de împrăștiere, cât și secțiunea eficace diferențială de împrăștiere, în cea mai grosieră aproximație, prezintă un maxim pronunțat pentru $\theta = 0$, adică pentru *împrăștierea spre înainte*.

În general, amplitudinea de împrăștiere este o mărime complexă și se poate scrie ca $|f(k, \theta)| \times \exp[i\varphi(k, \theta)]$, unde $\varphi(k, \theta)$ reprezintă defazajul (scattering phase shift) indus în funcția de undă de atomul împrăștiator. Chiar și pentru potențialul Coulombian, expresia defazajului este relativ complicată, amplitudinea de împrăștiere fiind dată de [44]:

$$f_c(k, \theta) = -\frac{\gamma}{2k \sin^2(\theta/2)} \cdot \frac{\Gamma(1+i\gamma)}{\Gamma(1-i\gamma)} \exp\{-i\gamma \log[\sin^2(\theta/2)]\}, \text{ unde } \gamma = -\frac{mZe^2}{4\pi \epsilon_0 \hbar^2 k} = -\frac{\alpha mc}{\hbar k} \quad (23)$$

α este constanta de structură fină ($\approx 1/137$) și Γ este funcția gamma a lui Euler.

2.3.2. Procese de tip „forward-focusing”

Aplicațiile acestui principiu în spectroscopia de fotoelectroni sunt imediate. Dacă fotoelectronii sunt emiși de la o anumită adâncime din probă, pe direcțiile pe care întâlnesc șiruri succesive de atomi în drumul lor spre suprafață, intensitatea lor va prezenta maxime. Condiția pentru ca acest lucru să se întâmple este ca energia lor cinetică să fie relativ ridicată, peste câteva sute (300-400) de eV; sau, în mod echivalent, $k > 10 \text{ \AA}^{-1}$. În Fig. 17 am reprezentat dependența unghiulară a amplitudinii de împrăștiere pentru Si, calculată la mai multe valori ale energiei cinetice a electronilor [55]; se observă că pentru energii cinetice începând de la 500 eV, $|f(k, \theta)|$ prezintă un singur maxim pronunțat, pentru $\theta = 0$. Distribuția unghiulară a electronilor împrăștiați pe un centru este reprezentată în Fig. 18, pentru fotoelectroni de cca. 500 eV emiși de Cu și împrăștiați tot pe vecini de Cu [55].

Folosirea acestei tehnici permite, în anumite situații, identificarea imediată a poziției ocupate de impurități sau de dopanți într-o matrice gazdă. Montajul experimental cuprinde un dispozitiv (manipulator) care poate roti proba atât în jurul axei proprii (φ), cât și variind unghiul polar (θ) la care sunt colectați electronii (Fig. 19). Ca exemplu, în Fig. 20 am reprezentat distribuții unghiulare (azimutale) pentru o probă constând dintr-o cantitate redusă (echivalentul unui singur strat atomic) de Fe depus pe Si(111) și tratat termic ulterior *in situ*. Se observă că, după primele tratamente, aspectul distribuției unghiulare a electronilor emiși de Fe se apropie de aceea prezentată de atomii de Si, ceea ce sugerează că înconjurarea atomică este similară; cu alte cuvinte, Fe se află pe poziții substituționale în rețeaua de Si(111). Un calcul mai sofisticat de împrăștieri multiple (Fig. 21) a arătat că, într-adevăr, Fe se plasează substituțional în rețeaua cristalului de siliciu, după cum se află reprezentat în Fig. 22 [56]. În paragraful următor vom prezenta elementele acestei teorii de împrăștiere multiplă.

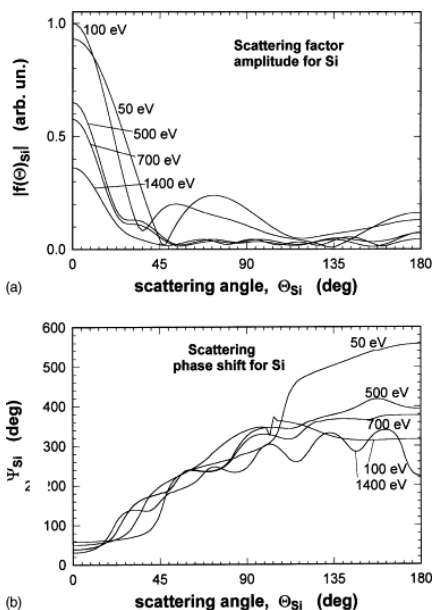


Figura 17. Dependența amplitudinii de împrăștiere de unghiul de împrăștiere pentru Si și pentru mai multe energii ale electronilor împrăștiați. (a) reprezintă modulul amplitudinii de împrăștiere, iar (b) defazajul.

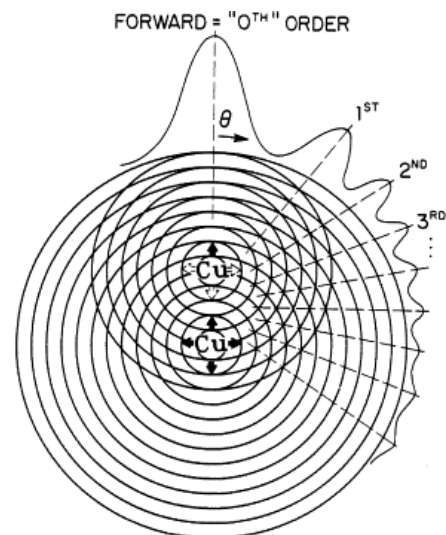


Figura 18. Distribuția unghiulară a fotoelectronilor emiși de un atom de Cu (situat în mijlocul figurii) și împrăștiați de un alt atom de Cu (situat în partea superioară). Energia cinetică este de cca. 500 eV.

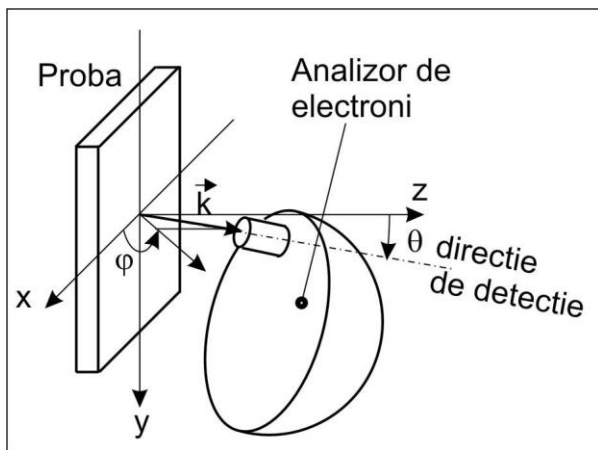


Figura 19. Montajul experimental pentru experimente de spectroscopie de fotoelectroni cu rezoluție unghiulară. Fotoelectronii sunt detectați la un unghi polar θ și un unghi azimutal φ bine definite față de axele cristalografice ale probei.

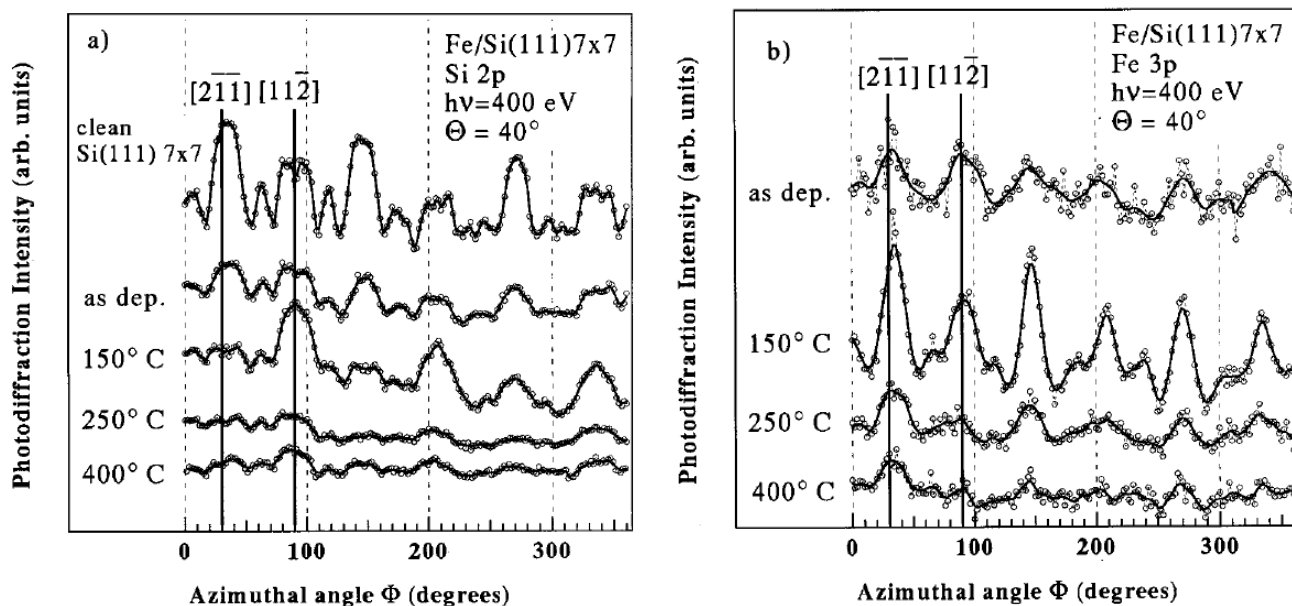


Figura 20. Distribuția azimutală a intensității fotoelectronilor emiși de pe nivelul Si 2p (a) și Fe 3p (b) pentru o probă de Fe depus pe Si(111) la diferite temperaturi. Similitudinea structurilor sugerează că fierul se plasează substituțional, pe pozițiile Si, în straturile din imediata vecinătate a suprafeței. Reprodus din lucrarea [56].

Un alt exemplu de folosire a difracției de fotoelectroni l-a constituit identificarea fazei metastabile cobalt cubic cu volum centrat (*bcc-Co*) crescut pe GaAs(011) în prezența stibiului ca surfactant, într-o lucrare pe care am analizat-o în § 2.1. [41]. Fig. 23 prezintă un scan (θ, φ) al nivelului Co 2p_{3/2}. Se observă că toate modulațiile intensității de fotoelectroni pot fi interpretate pe baza structurii cubic cu volum centrat a cobaltului, cu o ușoară distorsiune tetragonală. Aceasta este evaluată, de exemplu (Fig. 24), prin faptul că maximum în direcția din plan $\langle 110 \rangle$, care ar trebui să apară la 45°, apare la unghiuri variind între 43° și 44°. La fel, maximum din direcția din plan $\langle 100 \rangle$ apare la 32-33° în loc de 35,3° [57].

În consecință, în acest caz difracția de fotoelectroni în cazul Co-Sb-GaAs(011) a permis două lucruri: (i) identificarea ordonării locale a stratului de cobalt și a fazei metastabile Co cubic cu volum centrat, chiar dacă ordinea nu se păstrează la distanță mai ridicată; de exemplu, pentru niciunul din straturile discutate în lucrările [41,57,58] nu s-a observat vreo imagine de difracție de electroni lenți (LEED - vezi § 4.1. pentru detalii privind această metodă de caracterizare a ordinii cristaline la suprafață); (ii) evaluarea distorsiunii tetragonale a stratului de cobalt, care nu este posibilă prin vreo altă metodă curentă de fizica suprafețelor.

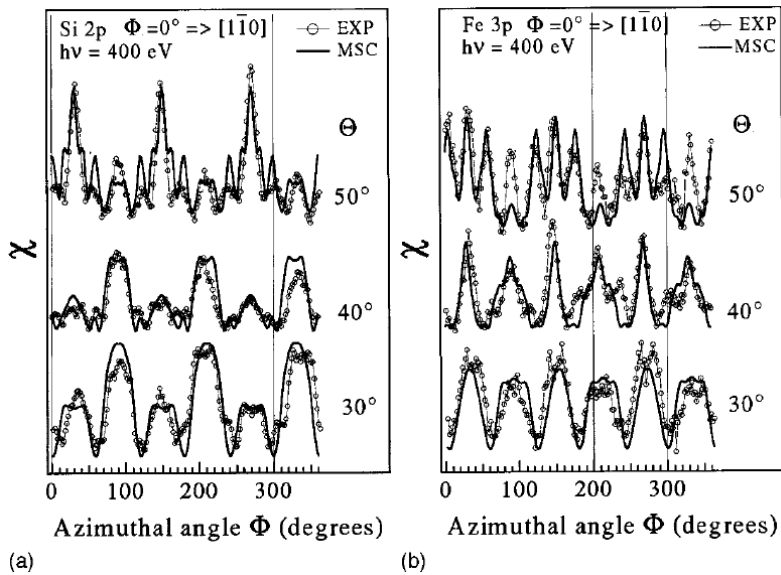


Figura 21. Comparație între distribuțiile unghiulare experimentale și cele obținute prin calcule de împrăștieri multiple (a) Si 2p, (b) Fe 3p. θ reprezintă unghiul polar la care s-au înregistrat scan-urile azimutale [56].

SIDE VIEWS

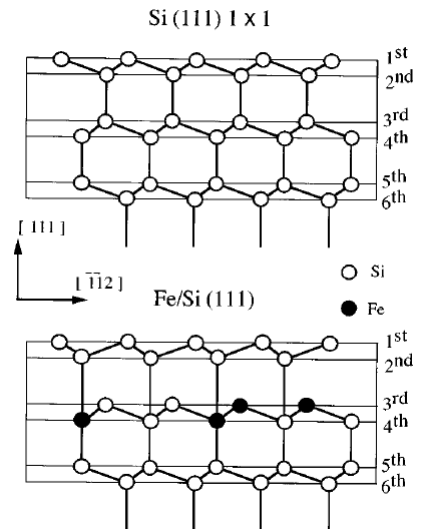


Figura 22. Modelul propus pentru interfața reactivă Fe/Si(111). Atomii de Fe se plasează substituțional în straturile 3-4 ale Si.

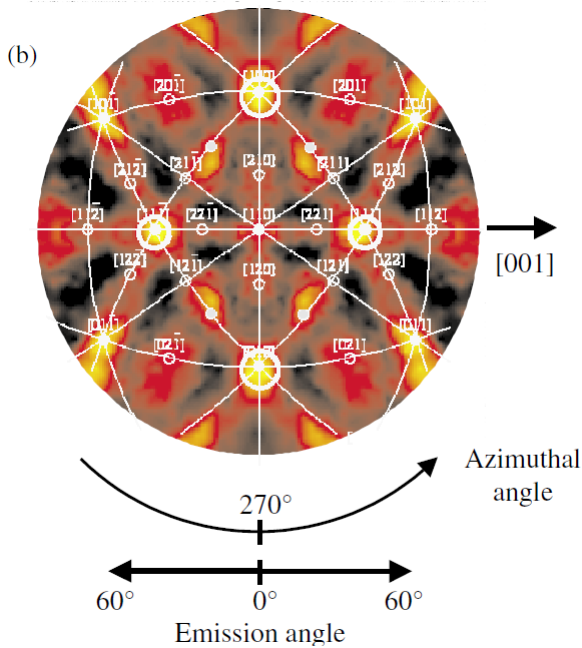


Figura 23. Distribuția unghiulară (θ , ϕ) al fotoelectronilor Co $2p_{3/2}$, excitați cu Al $K\alpha$ (1486,7 eV), pentru un strat echivalent cu 24 de straturi monoatomice de Co depus pe GaAs(011) în prezența Sb ca surfactant [41].

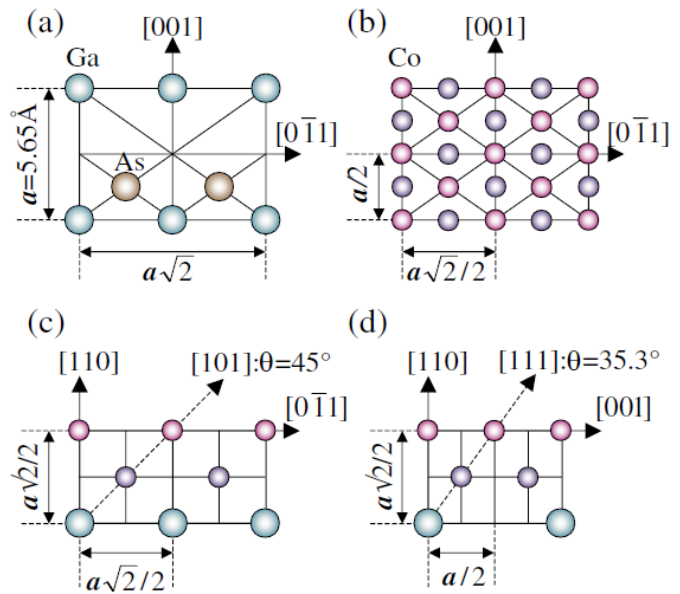


Figura 24. Modelul creșterii Co pe GaAs(011), împreună cu direcțiile la care trebuie să ne așteptăm la maxime de difracție de fotoelectroni.

2.3.3. Procese de împrăștiere multiplă

La energii cinetice mai reduse, amplitudinea de împrăștiere devine importantă și la unghiuri $\theta \neq 0$, după cum arată Fig. 17. Cel mai adesea, primul maxim secundar în dependența unghiulară a modului amplitudinii de retroîmprăștiere $|f(k, \theta)|$ apare la $\theta = 180^\circ = \pi$ rad. Această retroîmprăștiere este un efect benefic, care este exploatat de două spectroscopii complet diferite:

a) În absorbția de raze X

Spectroscopia care analizează structura fină a limitelor de absorbție X (extended X-ray absorption fine structure, EXAFS; sau X-ray absorption near edge spectroscopy XANES). Aceste spectroscopii se bazează pe faptul că starea finală a fotoelectronului $|f\rangle$, descrisă de formule de tipul (11b) pentru fotoelectronul liber, este modificată cu termeni de tipul celor care apar în ecuația (20) și care corespund tuturor atomilor vecini atomului care a suferit procesul de fotoemisie (Fig. 25). Aceste procese de împrăștiere induc modulații în secțiunea eficace de fotoabsorbție (sau de fotoemisie). Luarea în considerare a acestor procese de împrăștiere în pătratul elementului de matrice care guvernează secțiunea eficace de fotoabsorbție (10) și neglijarea termenilor pătratici conduce la o formulă de felul următor pentru modulația coeficientului de absorbție a radiației electromagnetice sau, în mod echivalent, pentru probabilitatea de fotoionizare:

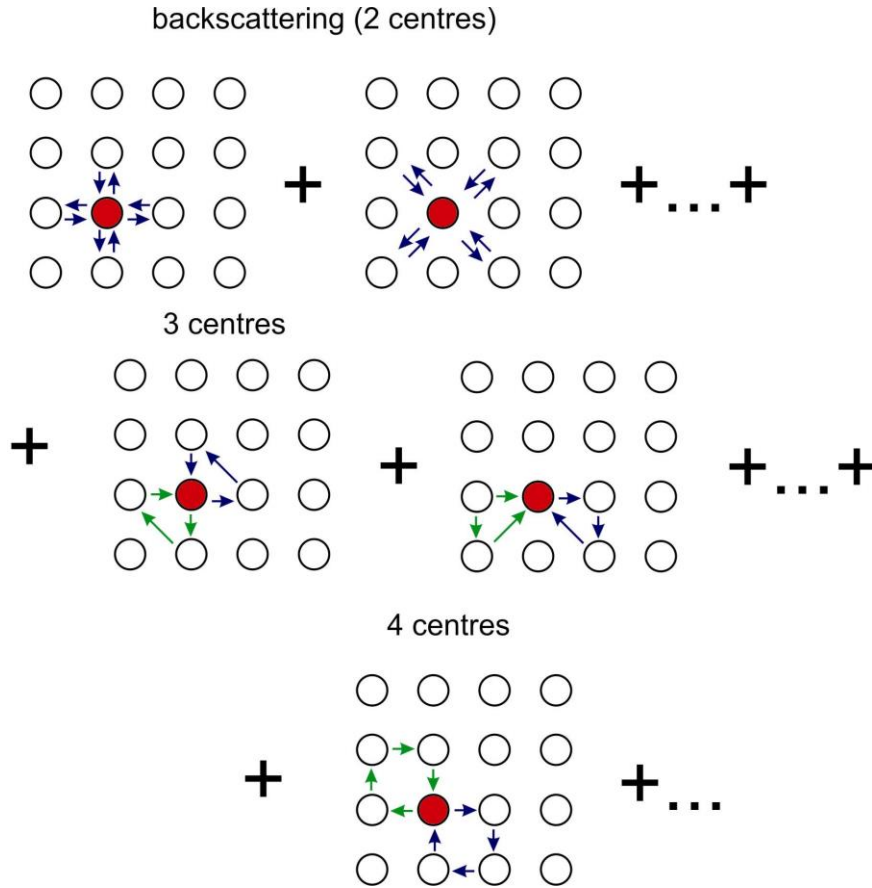


Figura 25. Schema câtorva procese de împrăștiere a fotoelectronului emis de un atom excitat (roșu) pe vecinii cei mai apropiați.

$$\begin{aligned}
 \chi(k) &= \sum_{0 \rightarrow j \rightarrow 0} \frac{1}{k R_{0j}^2} \exp(-2\sigma_j^2 k^2 - 2R_{0j} / \lambda(k)) |f_j(\pi, k)| \sin(2kR_{0j} + \delta'_1(k) + \phi_j(\pi, k)) \\
 + \sum_{0 \rightarrow i \rightarrow j \rightarrow 0} \frac{1}{k^2 R_{0i} R_{ij} R_{j0}} \exp(-2\sigma_i^2 k^2 - 2\sigma_j^2 k^2 - (R_{0i} + R_{ij} + R_{j0}) / \lambda(k)) &|f_i(0\hat{i}j, k)| |f_j(\hat{i}j0, k)| \\
 &\times \sin(kR_{0i} + kR_{ij} + kR_{j0} + \delta'_1(k) + \phi_i(0\hat{i}j, k) + \phi_j(\hat{i}j0, k)) \\
 + \sum_{\substack{0 \rightarrow i \\ \uparrow \\ m \leftarrow j}} \frac{1}{k^3 R_{0i} R_{ij} R_{jm} R_{m0}} \exp(-2\sigma_i^2 k^2 - 2\sigma_j^2 k^2 - 2\sigma_m^2 k^2 - (R_{0i} + R_{ij} + R_{jm} + R_{m0}) / \lambda(k)) & \\
 &\times |f_i(0\hat{i}j, k)| |f_j(\hat{i}jm, k)| |f_m(j\hat{m}0, k)| \\
 &\times \sin(kR_{0i} + kR_{ij} + kR_{jm} + kR_{m0} + \delta'_1(k) + \phi_i(0\hat{i}j, k) + \phi_j(\hat{i}jm, k) + \phi_m(j\hat{m}0, k)) \\
 &+ \dots
 \end{aligned} \quad (24)$$

unde 0 reprezintă atomul absorbant, i, j, m, \dots indexează atomii vecini situați la distanțe $R_{0i}, R_{0j}, R_{0m}, \dots$ de atomul care a absorbit radiația electromagnetică, $|f_{i,j,m,\dots}(\theta, k)| \exp[i\phi_{i,j,m,\dots}(\theta, k)]$ sunt amplitudinile de împrăștiere pe fiecare tip de atomi, $0 \rightarrow j \rightarrow 0$ reprezintă procese de retroîmprăștiere simplă (la unghiul π pe atomul j), $0 \rightarrow i \rightarrow j \rightarrow 0$ sunt împrăștiere duble (etc.), $\hat{i}\hat{j}\hat{m}$ este unghiul făcut de direcțiile (ij) cu (jm) centrat pe atomul j , $\sigma_{i,j,m,\dots}$ reprezintă factorii Debye-Waller care iau în calcul vibrațiile atomilor corespunzători și eventuala lor dezordine statică (deplasări statistice în jurul pozițiilor de echilibru), iar $\lambda(k)$ este parcursul liber mediu al fotoelectronilor cu vectorul de undă k , definit de ecuația (12). Pentru spectroscopia de absorbție X, funcția χ se definește ca variația relativă a coeficientului de absorbție μ în jurul valorii corespunzătoare atomului liber, fără structuri datorate împrăștiilor pe vecini, μ_0 . $\chi = (\mu - \mu_0) / \mu_0$. Luarea în considerare numai a primului termen corespunzător retroîmprăștiilor corespunde spectroscopiei EXAFS și este valabil atunci când $k > 4-5 \text{ \AA}^{-1}$, adică pentru energii cinetice de peste 40-50 eV. În acest caz, formula se poate rescrie sumând de această dată pe sferele de coordinație (distanțe la care se găsesc grupați atomii împrăștiatori), fiecare sferă de coordinație j conținând N_j atomi:

$$\chi(k) = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{N_j}{kR_{0j}^2} \exp\left(-2\sigma_j^2 k^2 - 2R_{0j} / \lambda(k)\right) f_j(\pi, k) \left| \sin(2kR_{0j} + \delta'_1(k) + \phi_j(\pi, k)) \right| \quad (25)$$

Funcția oscilantă fiind o funcție periodică de produsul (kR_{0j}) , o analiză simplă prin transformată Fourier din spațiul k în spațiul distanțelor r ar trebui să evidențieze maxime ale transformatei Fourier la $r = R_j$. Aplicațiile imediate ale spectroscopiei EXAFS sunt determinarea structurii locale a materialelor amorfe și determinarea poziției impurităților sau dopanților într-o matrice-gazdă. Pentru a exemplifica acest al doilea caz, în Fig. 26 am reprezentat un caz-școală, unde s-au analizat probe de oxid de zinc (ZnO) dopate cu Co la limitele K ale Co și Zn. Se observă că pentru anumite probe atât structura funcției EXAFS, cât și aspectul transformatei Fourier sunt absolut similare la cele două limite diferite (K ale Zn și Co). Aceasta implică faptul că înconjurarea locală a Co și a Zn este similară pentru aceste probe, deci este o evidență a plasării substituționale a atomilor de cobalt pe pozițiile zincului în rețeaua ZnO. S-au pus în evidență, pentru alte probe, și componente care ar corespunde distanțelor Co-Co în Co metalic, deci uneori se formează și agregate metalice în aceste probe. Noutatea acestui studiu a fost evidența că probele care prezintă Co substituțional erau feromagnetice la temperatura camerei, pe când probele care prezintă agregate metalice de Co nu prezentau feromagnetism, ci doar superparamagnetism.

Analiza regiunii din vecinătatea limitei de absorbție, acolo unde vectorul de undă al fotoelectronului este mic (dar și structurile sunt mult mai intense), este mai complicată, fiind obligatoriu să se considere împrăștierea multiple. Aceasta se realizează, de obicei, folosind coduri complicate de calcul (multiple scattering calculations [60]). Aceste calcule au aplicabilitate și în difracția de electroni lenți (LEED), care va fi discutată într-un capitol ulterior. De asemenea, semnalele difracției de fotoelectroni se simulează tot prin asemenea formalisme.

De notat este și faptul că absorbția de raze X nu este o metodă de suprafață. La energii suficient de mari, razele X penetrează în material și analiza coeficientului de absorbție investighează practic întreaga grosime a probei. Există și o tehnică de detecție prin analiza fluorescenței emise de atomii absorbanți, însă și această tehnică analizează grosimi ale probei de 1-10 μm .

b) În spectroscopia de fotoelectroni cu rezoluție unghiulară

Celălalt caz extrem unde se aplică formalismul teoriei ciocnirilor pentru a se calcula modulațiile semnalului datorate împrăștiilor fotoelectronilor emiși pe vecini este spectroscopia de fotoelectroni, în varianta ei extrem de sensibilă la suprafață, deci lucrându-se cu fotoelectroni cu energii cinetice de câteva zeci de eV, astfel încât adâncimea sondată să fie minimă. Ne reamintim că parcursul liber

mediu al fotoelectronilor, $\lambda(k)$, avea un minim pentru energii cinetice de 40-60 de eV (Fig. 5). În acest caz, utilizarea unui formalism de împrăștiere multiple este obligatorie. În general, se aplică un formalism laborios și iterativ: se propune o structură, se calculează funcția sau funcțiile $\chi(k)$, se evaluează abaterea față de datele experimentale prin evaluarea așa-numitului factor Rehr-Alberts (Ra); se propune o nouă structură etc.

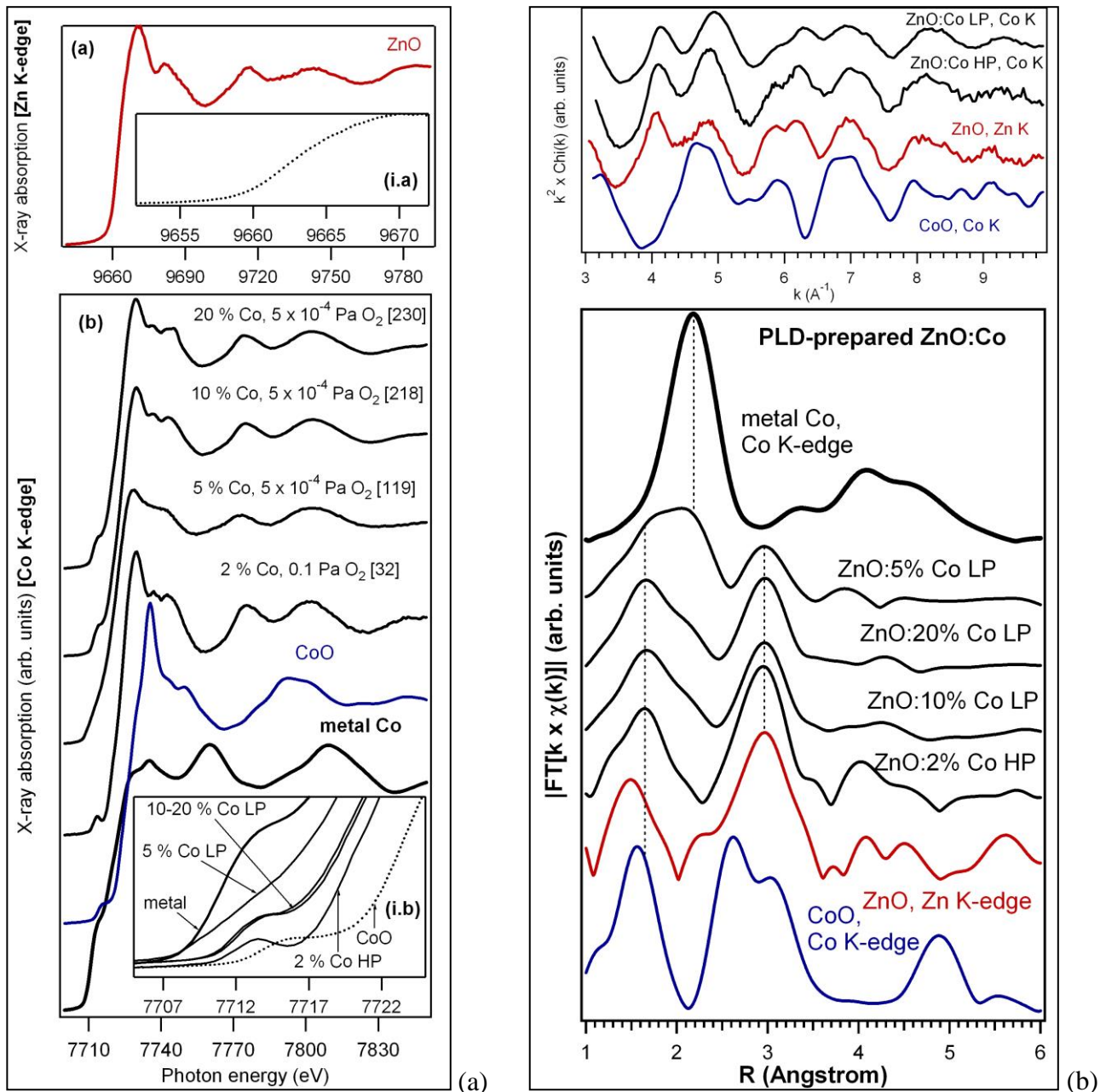


Figura 26. Analiza EXAFS a unor probe de ZnO dopate cu Co, preparate prin PLD: (a) reprezintă regiunea din vecinătatea limitei de absorbție, cu începutul oscilațiilor EXAFS; (b) reprezintă modulul transformatei Fourier a funcției EXAFS.

Aplicațiile principale în acest domeniu sunt determinări ale geometriilor adsorbațiilor pe suprafețe. De exemplu, în Fig. 27 am reprezentat rezultate obținute pentru absorbția amoniului NH₂ pe suprafața de Si(111) reconstruită (7 x 7). Prima observație este că investigarea detaliată a geometriei suprafețelor poate fi o problemă extrem de spinoasă. Nu numai că Si(111) prezintă o celulă de suprafață formată din 49 de atomi care se află pe 13 poziții ne-echivalente, dar și geometriile posibile de adsorbție a moleculelor pe aceste suprafețe pot fi complicate. După multiple

analize de tipul *trial-and-error* (care au durat cca. 3-4 ani), a rezultat geometria de adsorbție a azotului prezentată în Fig. 27 (iv-a), în care azotul este adsorbit pe rest-atomii de Si [62].

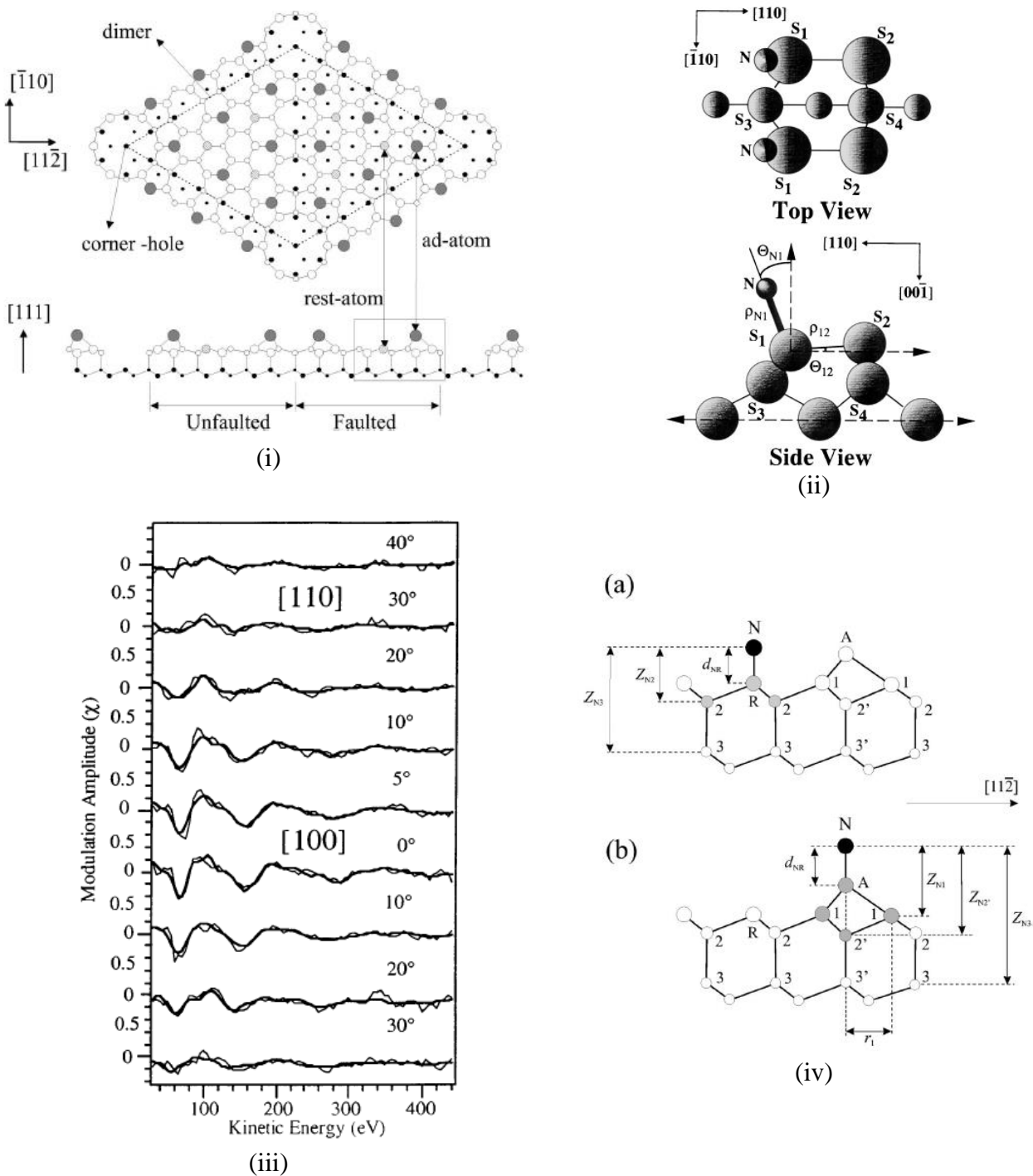


Figura 27. Rezultatele unui experiment de difracție de fotoelectroni pentru investigarea geometriei de adsorbție a amoniului NH_2 pe suprafața de $\text{Si}(111)$ reconstruită: (i) reprezintă celula elementară de suprafață a $\text{Si}(111)$ reconstruit (7×7), (ii) reprezintă geometrii propuse de adsorbție, (iii) reprezintă semnalele de difracție de fotoelectroni (experimentale și simulate) obținute la diferite unghiuri polare în planul definit de normala la suprafață și câte o direcție de înaltă simetrie din planul suprafeței, (iv) reprezintă modele de localizare ale azotului pe suprafață [62].

În concluzie, difracția de fotoelectroni în regimul de împrăștieri multiple poate oferi informații unice, însă atât achiziția datelor cât și mai ales analiza lor este destul de laborioasă. Ca să mai dau un exemplu, în momentul de față încă se mai lucrează la analiza datelor de difracție de

fotoelectroni obținute la sincrotronul Soleil pe un cristal de BaTiO₃ în februarie 2011; scopul acestor măsurători este identificarea relaxării la suprafață a deplasărilor ionilor din materialul feroelectric, deplasare care se presupune că este indusă de câmpul de depolarizare din vecinătatea suprafeței.

2.4. Spectroscopia de fotoelectroni excitați cu radiație ultravioletă, rezolvată unghiular (ARUPS)

2.4.1. Principiul metodei

Această spectroscopie revine la a investiga distribuția fotoelectronilor slab legați în materiale, sau a electronilor de valență (Fig. 28). Energiile de legătură ale acestor electroni variază - pentru metale - pornind de la diferența de energie între nivelul de vid și nivelul Fermi (sau lucrul mecanic de extracție $\Phi = 2-6$ eV) și această valoare plus lărgimea benzii de conducție, care este de ordinul a câtorva electronvolți, de ordinul $\gamma = \hbar^2 / (2m^*a^2)$ ($a =$ constanta rețelei), așa cum rezultă din aproximația legăturilor tari [63]. Pentru semiconductori sau izolatori, energiile de legătură variază între valoarea maximă a energiei benzii de valență (valence band maximum, VBM) și această valoare plus lărgimea benzii; per ansamblu, nu pot depăși 10-12 eV. Așadar, o energie de excitare de cca. 20 eV este absolut suficientă pentru a se analiza aceste stări de valență și în practică se folosesc lămpi cu descărcări în gaze, care emit radiație în ultravioletul îndepărtat (He I, $h\nu = 21,2$ eV; He II, $h\nu = 40,8$ eV). Avantajul folosirii lămpilor cu descărcare față de acela al folosirii radiației X caracteristice constă în primul rând în rezoluția mult îmbunătățită: lărgimile liniilor emise de aceste descărcări sunt de ordinul meV, pe când lărgimea naturală a liniilor de emisie în domeniul radiației X este de ordinul zecimilor de eV, din cauza timpului de viață finit al stării excitate. Așadar, această metodă mai poartă numele de ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS). Rezultă deci că o primă informație furnizată de UPS constă în evaluarea densităților de stări ale electronilor din banda de valență, inclusiv decelarea caracterului metalic, izolator sau semiconductor al probei (din poziția maximului benzii de valență față de nivelul Fermi).

Pentru probe monocristaline, se poate obține o informație importantă prin spectroscopia UPS cu rezoluție unghiulară (ARUPS). Se pornește de la faptul că, atunci când fotoelectronul părăsește cristalul, componenta impulsului paralelă cu suprafața $\hbar k_{\parallel}$ se conservă (Fig. 29). Aceasta este practic aceeași cu componenta paralelă cu suprafața a impulsului electronului din banda de valență, înaintea interacției cu fotonul care a produs fotoionizarea (impulsul fotonului fiind cu cca. 3 ordine de mărime mai redus decât impulsurile electronilor din banda de valență). În starea finală (fotoelectronul detectat), $k_{\parallel} = k \sin \theta$. Măsurând energia cinetică, putem găsi modulul vectorului de undă în virtutea relației (12), iar cunoscând unghiurile de detecție θ și φ găsim vectorul k_{\parallel} . De asemenea, cunoaștem energia de excitare, deci aflăm energia de legătură, sau energia stării inițiale ca funcție de vectorul k_{\parallel} . Cu alte cuvinte, se poate găsi dependențe $E(k_{\parallel})$ pentru toate maximele pe care le putem identifica în banda de valență, adică ceea ce se numește legea de dispersie a electronilor din banda de valență. ARUPS este una dintre puținele metode care permite deducerea experimentală a structurii de bandă și validarea modelelor teoretice folosite pentru calculul acestor structuri de bandă. Menționăm că o multitudine de proprietăți de transport (masele efective, mobilitățile, secțiunile eficace de absorbție optică, conductivitatea electrică și termică, efectele galvanomagnetice) sunt legate de structura de bandă a materialelor. Însă, încă o dată menționăm că această informație nu poate fi extrasă decât pentru materiale monocristaline.

Montajul experimental (Fig. 29) este absolut similar cu acela folosit pentru difracția de fotoelectroni, doar energia de excitare diferă. În practică, instalațiile moderne dispun atât de tunuri de raze X pentru XPS, cât și de lămpi UV pentru UPS și ARUPS.

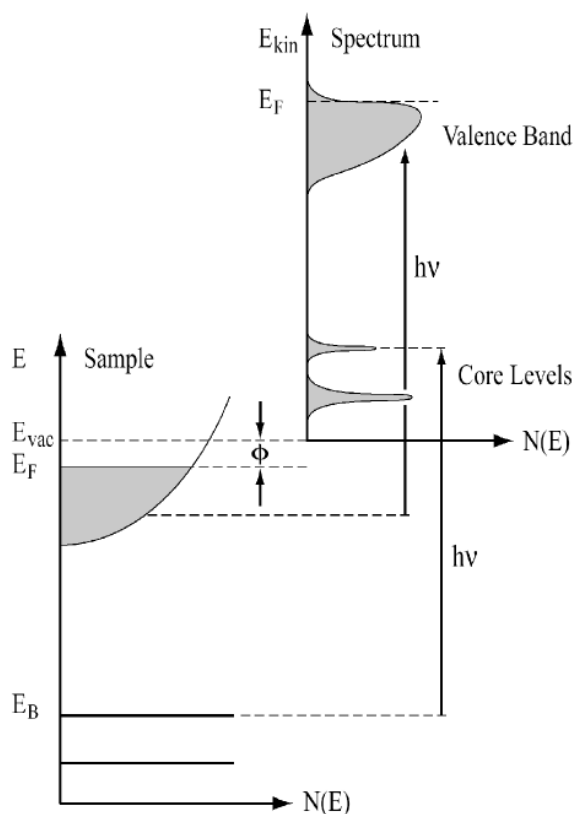


Figura 28. Diagrama nivelurilor energetice în atomi și modul cum se reflectă aceasta în spectroscopia de fotoelectroni.

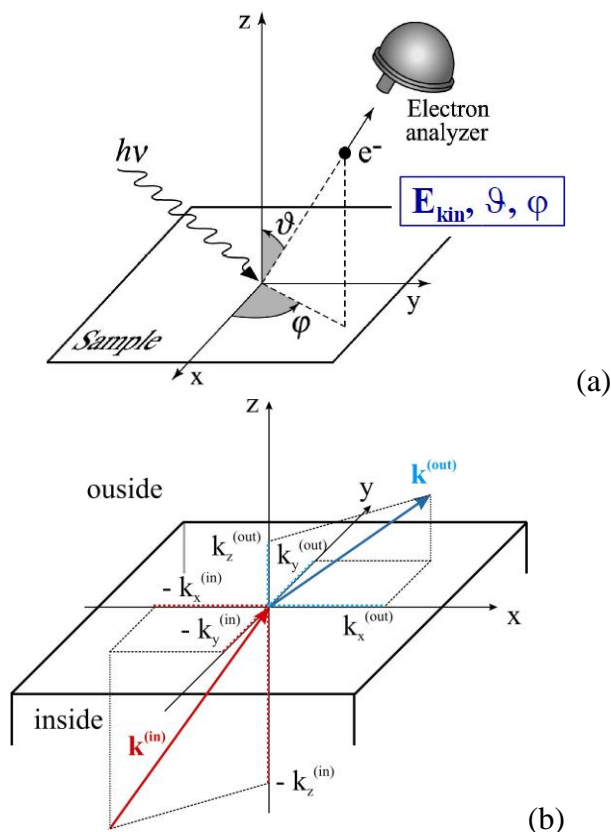


Figura 29. (a) Montajul experimental pentru spectroscopie de fotoelectroni excitați cu radiație UV, rezolvată unghiular (ARUPS). (b) Schema conservării impulsului paralel cu suprafața probei.

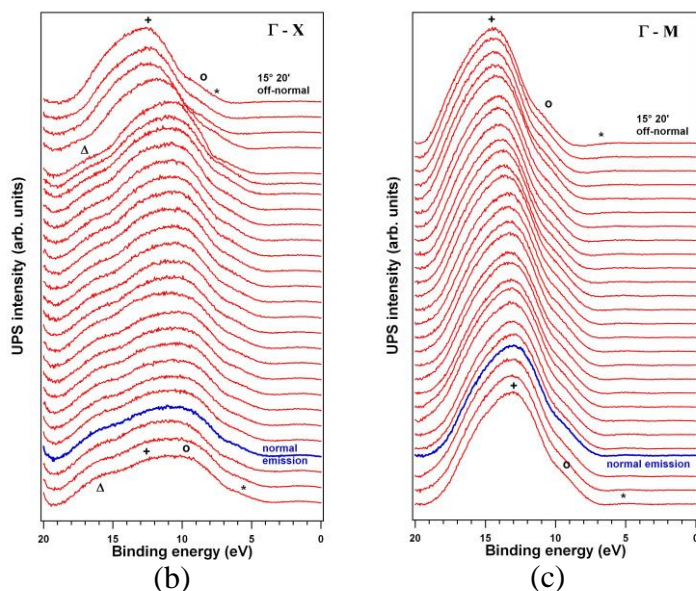
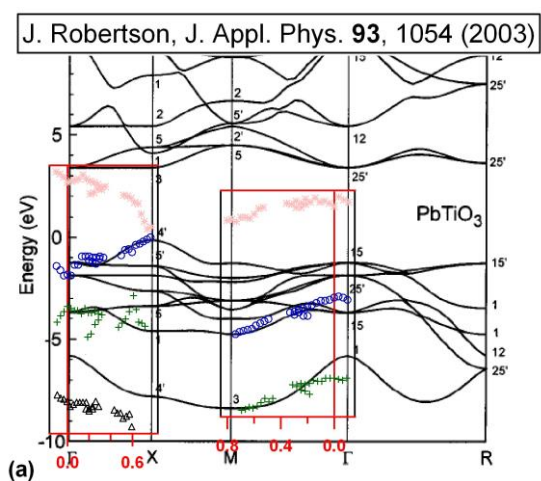


Figura 30. Structuri de bandă experimentale pentru un strat subțire monocristalin de PZT(111). (a) reprezintă comparația cu calculele teoretice, iar (b) și (c) spectrele ARUPS cu varierea unghiului polar θ după direcțiile Γ -X și Γ -M din zona Brillouin a cristalului.

2.4.2. Structuri de bandă experimentale

În Fig. 30 am reprezentat structura de bandă experimentală obținută de pe o suprafață PZT(111), comparată cu câteva calcule teoretice [64]. Se observă, în general, un bun acord, mai puțin faptul că una dintre benzi, cea mai joasă în energie după direcția Γ -X, are energii de legătură cu cca. 2,5 eV mai coborâte decât cele teoretice. Calculele teoretice din Ref. [64] sunt făcute pentru PbTiO_3 , nu pentru $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$; de asemenea, s-a considerat numai faza cubică și, de asemenea, nu s-a luat în considerare vreun efect al polarizării feroelectrice. Este posibil ca sărăcirea în purtători mobili la suprafață, datorată câmpului de depolarizare, să inducă și o deplasare preferențială numai a anumitor benzi energetice; evident, aceasta depinzând de orbitalii pornind de la care au fost calculate aceste benzi. Nu intrăm acum în detalii, însă sperăm că am exemplificat suficient de bine în ce mod spectroscopia ARUPS poate furniza informații de natură fundamentală.

Nu putem încheia acest paragraf fără a aminti de cel mai spectaculos material care a fost analizat recent prin ARUPS: grafena, unde în apropierea punctelor K din zona Brillouin legea de dispersie este similară cu aceea a unei particule cu masă de repaus nulă (fermioni Dirac), $E = c'k$ (Fig. 31). Aceste dependențe se obțin experimental în mod curent [65], iar metoda ARUPS permite evaluarea parametrului c' și a gradului de ocupare a acestor benzi energetice.

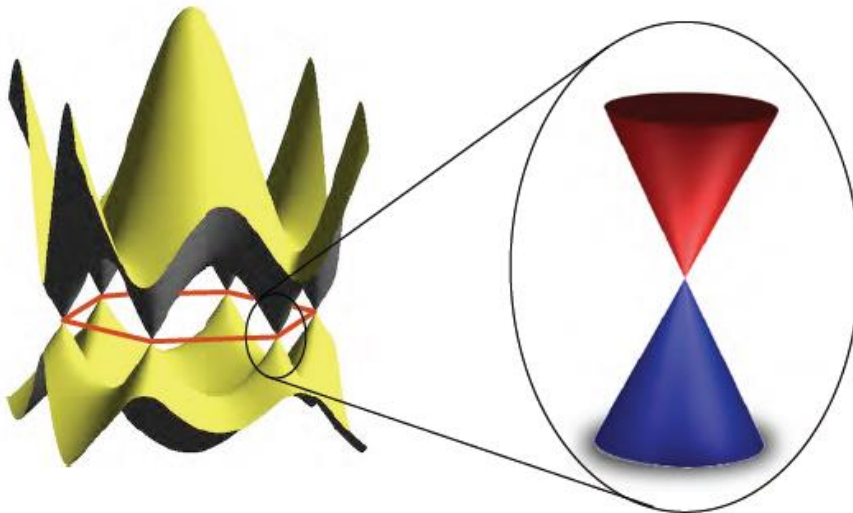


Figura 31. Model al structurii de benzi pentru grafenă. Benzile ocupate și cele libere se întâlnesc în punctele K din zona Brillouin.

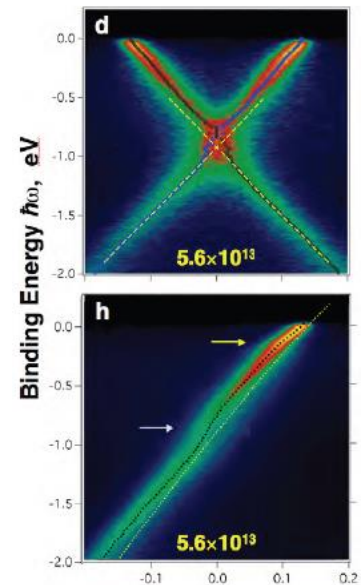


Figura 32. ARUPS pe grafene. Determinarea experimentală a parametrului c' [65].

2.4.3. Spectroscopia de bandă de valență, cu rezoluție de spin

Recent, analizoarele de electroni au început să fie dotate cu detectori care permit selecționarea electronilor cu direcții bine definite ale orientării spinului. Acești detectori se numesc "detectori Mott", iar funcționarea lor se bazează pe împrăștierea dependentă de spin a electronilor de energie ridicată pe atomi grei. Sir Nevill Francis Mott a arătat acum peste opt decenii cum, folosindu-se ecuația Dirac, se deduce faptul că împrăștierea electronilor depinde de orientarea spinului lor inițial [66]. Cu toate acestea, numai relativ recent au reușit să fie construiți detectori Mott pentru scopuri practice. Pentru spectroscopia de fotoelectroni polarizați în spin, electronii, odată decelerați și selecționați în energie de către analizorul de electroni, sunt reaccelerați la 25-30 keV energie cinetică și împrăștiați pe o țintă cu număr atomic Z mare (Au, Ir). Astfel se poate obține, în principiu, densitatea de stări cu polarizare de spin (Fig. 33) și chiar structura de bandă a materialelor magnetice cu polarizare de spin.

Inconvenientul principal este legat de eficacitatea de detecție a electronilor polarizați în spin, care este cu cca. 4 ordine de mărime mai coborâtă decât a electronilor care au suferit doar procesul de secție în energie. De aceea, experiențele de spectroscopie de fotoelectroni cu rezoluție de spin sunt încă la început. În Fig. 33 am reprezentat rezultatele unor măsurători care au durat peste o zi, pe un strat de Fe depus pe MgO(001), obținut la Universitatea din Cergy-Pontoise (Franța) în 2004.

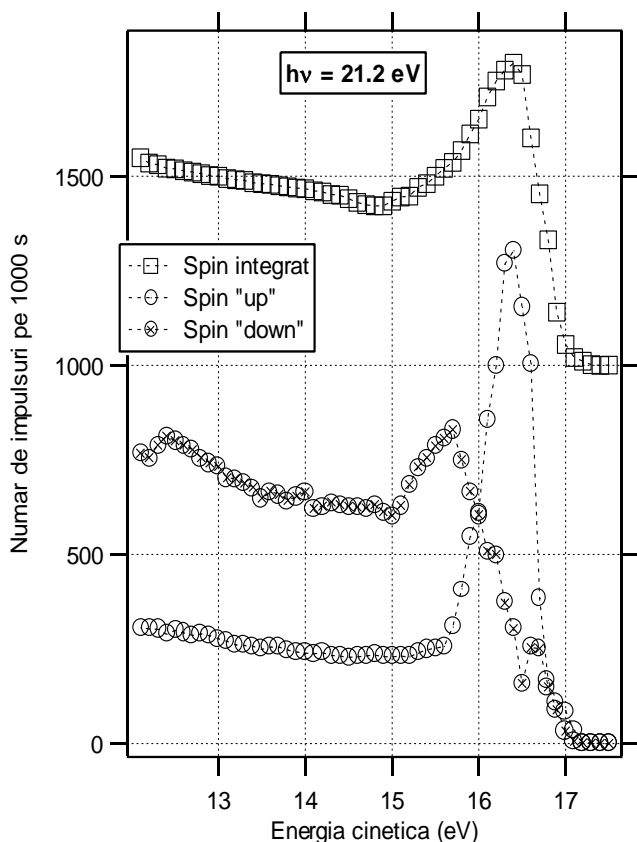


Figura 33. Rezultatul unei măsurători de bandă de valență pentru un strat subțire (20 de straturi atomice) de Fe depus epitaxial pe MgO(001). Se observă în mod clar o asimetrie a stărilor (3d) din banda de valență. Aceste măsurători se pot compara cu calcule de structură de bandă.

În grupul nostru, s-au obținut rezultate de spectroscopie de fotoelectroni cu rezoluție de spin pe sistemul diluat feromagnetic MnGe și pe (La,Sr)MnO₃, însă analiza acestor rezultate nu este încă finalizată.

3. Spectroscopia de electroni Auger (AES)

3.1. Principiile metodei AES (Auger electron spectroscopy)

3.1.1. Efectul Auger

Efectul Auger (Fig. 34) constă în dezexcitarea unei vacanțe profunde de pe o pătură (n_1l_1), care se produce prin tranziția unui electron de pe o pătură superioară (n_2l_2), $n_2 > n_1$, cu preluarea excesului de energie $BE(n_2l_2) - BE(n_1l_1)$ de către un alt electron situat pe o pătură (n_3l_3). Rezultă că, într-o primă aproximație, energia cinetică a electronului Auger este dată de:

$$KE(n_1l_1, n_2l_2, n_3l_3) = BE(n_1l_1) - BE(n_2l_2) - BE(n_3l_3) \quad (26)$$

Aceste evaluări sunt doar aproximative, deoarece:

- (i) structurile Auger sunt complicate și, în primul rând, largi (vezi Fig. 35); câteva exemplificări:
 - liniile KLL implică 1 nivel inițial și câte 3 niveluri pentru fiecare din stările (n_2l_2) și (n_3l_3); vom avea, deci, de a face cu 9 linii Auger;
 - liniile LMM implică 3 niveluri inițiale și câte 5 niveluri pentru celelalte stări participante la proces, adică vor fi $3 \times 5 \times 5 = 75$ linii Auger.

Și așa mai departe. În aceste condiții, trebuie spus din start că determinarea stărilor de ionizare din analize Auger nu este atât de imediată ca prin spectroscopia XPS. Ar fi, de exemplu, mai simplu dacă am ști că deplasările chimice sunt aceleași pentru toate cele trei stări participante la efectul Auger. Însă acest lucru nu este adevărat, după cum ne arată și estimările din § 2.2.2.

(ii) spectrele Auger sunt de multe ori obținute prin impact electronic, drept care se vor înregistra și electronii secundari de toate felurile (cf. Fig. 34(b)); de asemenea, în aceste condiții suprafața probei se încarcă electric, iar acest lucru influențează energiile cinetice detectate.

(iii) În plus, chiar dacă s-ar cunoaște cu precizie deplasările chimice ale celor trei stări implicate în procesul Auger și dacă se elimină toate efectele de încărcare experimentale (de exemplu, prin folosirea unui flux foarte scăzut de electroni de excitație), ecuația (26) nu este decât parțial corectă, deoarece nu conține termenii legați de rearanjarea electronilor pe păturile atomice (așa-numitele energii de relaxare intra- și extra-atomică).

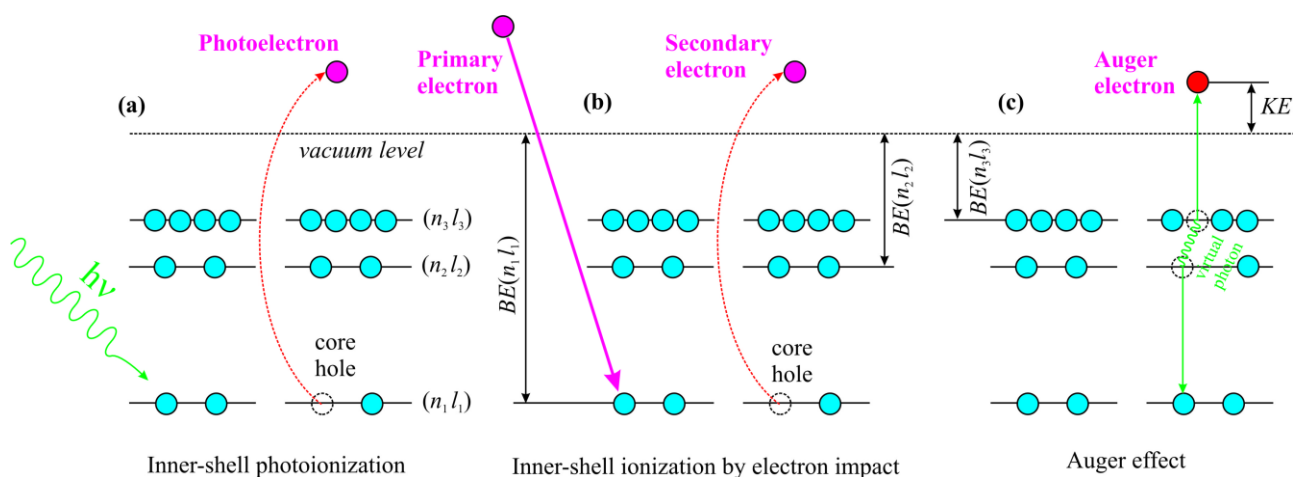


Figura 34. Principiul creării unei vacanțe profunde prin efect fotoelectric (sau fotoemisie) (a), sau prin impact electronic (b), împreună cu schema dezexcitării Auger a unei vacanțe profunde (c).

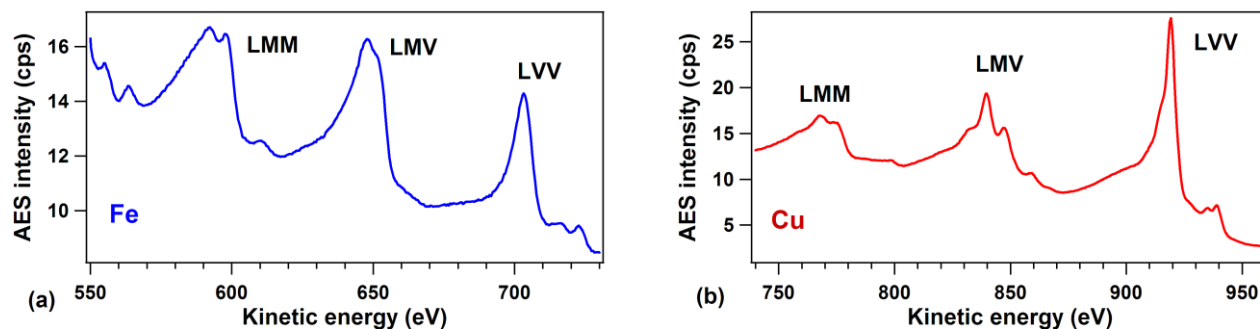


Figura 35. Spectre de electroni Auger (LMM, LMV, LVV) pentru Fe (a) și Cu (b), ambele în stare metalică.

3.1.2. Aplicabilitatea metodei AES

Având în vedere aspectul general al liniilor Auger, de multe ori se preferă reprezentarea spectrelor Auger sub formă de derivate în raport cu energia; astfel, structurile spectrelor pot fi identificate mai ușor și se poate spera să se determine (eventual) deplasările chimice prin această spectroscopie.

Rămâne posibilitatea de analiză cantitativă, cuplată cu același tip de sensibilitate la suprafață ca în cadrul metodei XPS. Există "factori de sensibilitate atomică" și pentru AES, tabelati în manuale corespunzătoare [67]. De exemplu, în Fig. 36 am reprezentat un spectru AES al dioxidului de titan, unde se vede imediat cum raportul intensităților liniilor (derivatelor) Auger este egal cu

raportul concentrațiilor atomice între oxigen și titan. În Fig. 37 am prezentat evidențe pentru valori diferite ale liniilor derivatelor spectrelor Auger între compuși puri (de exemplu aluminiu și siliciu) și oxizi ai acestora. Cu toate acestea, determinarea stărilor chimice prin spectroscopie AES nu este la fel de uzuală ca prin spectroscopie XPS. Chiar și bazele de date accesibile ([48], de exemplu) sunt mult mai sărace pentru AES.

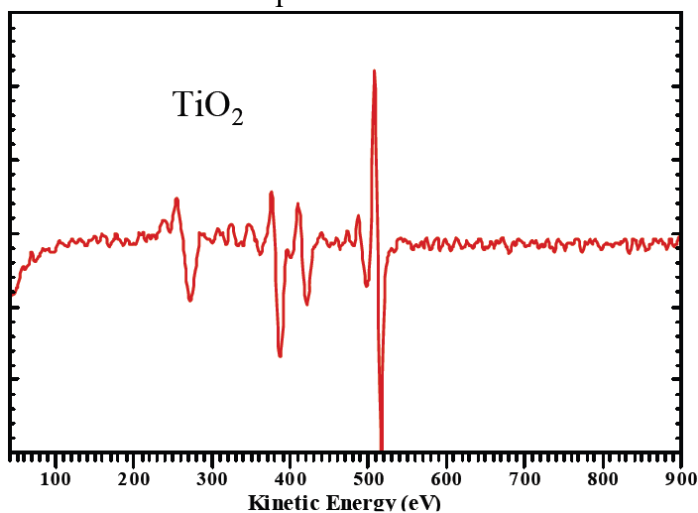


Figura 36. Spectrul AES al dioxidului de titan. Luându-se în considerare că factorii de sensibilitate atomică AES ai O KLL și Ti LMV sunt aproximativ egali (0,326 și 0,338 pentru excitare cu electroni la 3 keV [67]), rezultă că din raportul celor mai intense linii ale derivatelor (valoarea maximă - valoarea minimă) se obține compoziția corectă.

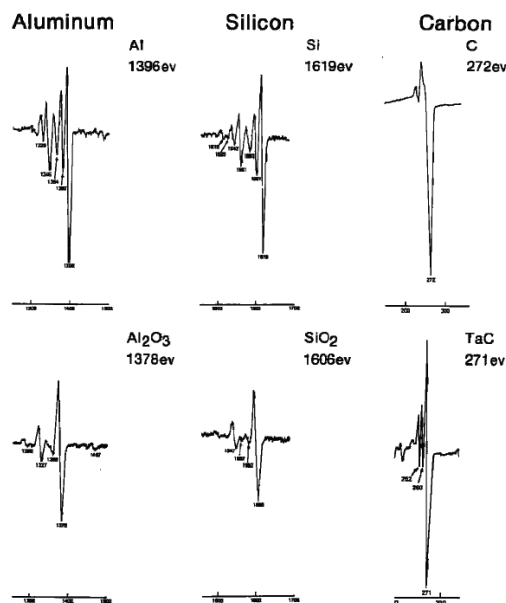


Figura 37. Semnale derivate Auger obținute pe compuși (Al, Si, C) în stare pură și pe diverși compuși chimici (oxizi de Al și Si, carbură de tantal). Se observă că în anumite condiții se pot determina stările de ionizare prin spectroscopia AES.

3.2. Parametrul Auger

3.2.1. Definiție

Există un formalism propus de C.D. Wagner în 1988 [68], care ia în considerare liniile Auger și liniile de fotoemisie pentru determinarea mai precisă a stărilor de ionizare. Problema care apare în destul de multe cazuri este legată de fenomene de relaxare în prezența vacanțelor profunde, relaxare care poate fi intra-atomică și extra-atomică. Relaxarea intra-atomică a fost luată în considerare, de exemplu, în modelul pe care l-am discutat pentru evaluarea deplasărilor chimice, așa că ea va fi inclusă în aceste deplasări chimice (chemical shifts). Variațiile de energie de legătură în XPS pentru compuși diferiți, cu stări de ionizare diferite, pot fi scrise ca [69]:

$$\Delta E_b = \Delta E_{ch} + \Delta E_{er} \quad (27)$$

unde primul termen reprezintă variația de deplasare chimică, iar al doilea termen variația datorată relaxării extra-atomice. În același timp, pentru spectroscopia de electroni Auger, luându-se în considerare faptul că $BE(n_2l_2)$ și $BE(n_3l_3)$ sunt stări în care pe atomul excitat se află localizate două sarcini pozitive; de asemenea, considerându-se că energia de relaxare extra-atomică depinde liniar de numărul de sarcini pozitive localizate pe atomul excitat, rezultă că variația de energie cinetică Auger este dată de:

$$\Delta E_k = -\Delta E_{ch} - 3\Delta E_{er} \quad (28)$$

Se definește parametrul Auger ca suma dintre energia cinetică Auger și energia de legătură a stării pe care se produce ionizarea primară (n_1l_1).

$$\alpha = E_b + E_k \quad (29)$$

Se arată astfel că, pentru compușii cu cele două stări de ionizare diferite, variația parametrului Auger este egală cu dublul energiei de relaxare extra-atomică:

$$\Delta\alpha = -2 \Delta E_{er} \quad (30)$$

În acest mod se poate determina energia de relaxare extra-atomică și se poate estima apoi variația de deplasare chimică; aceasta permite determinarea mai precisă a stării de ionizare [70].

3.2.2. Exemplu de calcul al stării de ionizare prin analiza simultană XPS și AES

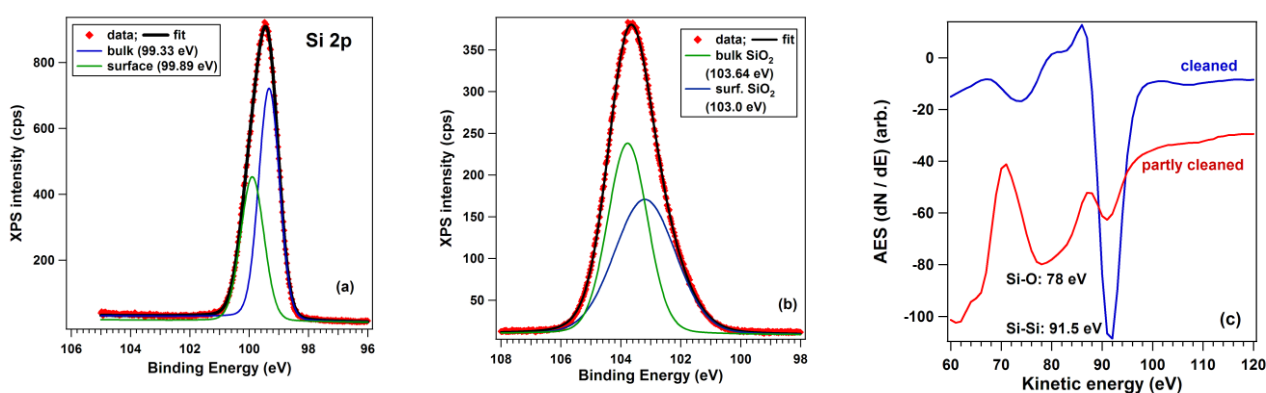


Figura 38. Spectre XPS și AES ale siliciului oxidat și curat: (a) spectrul XPS al Si 2p curat; spectrul XPS al Si 2p obținut pe un oxid nativ de Si (SiO_2); (c) liniile Auger LVV obținute pe Si curat (curba albastră) și Si după primul flash de curățare, deci oxidat în continuare (curba roșie).

În Fig. 38 am reprezentat rezultate proprii obținute în grupul nostru pe siliciu atomic curat și siliciu oxidat (oxid de siliciu SiO_2 nativ pe suprafață) [71]. Se observă că linia XPS Si 2p este la aproximativ 99,3 eV în Si curat și la 103,6 eV în SiO_2 . Structurile AES cele mai pronunțate sunt la 78 eV în SiO_2 și la 91,5 eV în Si curat. Rezultă parametrii Auger 190,8 eV pentru Si curat și 181,6 eV pentru Si oxidat. De aici, deducem variația de energie de relaxare inter-atomică de + 4,6 eV când se merge de la Si curat la Si oxidat. Astfel, variația ΔE_{ch} de la Si la Si oxidat devine - 0,3 eV, cu alte cuvinte legătura Si-O are un grad ridicat de covalență. Nu putem atribui variația reziduală de - 0,3 eV în deplasarea chimică unui eventual caracter ionic al legăturii Si-O cu sarcina negativă localizată pe Si: este destul de posibil ca această variație să fie provocată pur și simplu de abateri de la dependența liniară asumată pentru energia de relaxare extra-atomică în funcție de numărul de vacanțe localizate pe Si. În orice caz, aceste evaluări ne sugerează că, în ciuda variației mari a energiei de legătură determinată prin XPS între Si și SiO_2 , cea mai mare parte a acestei variații se datorează relaxării extra-atomice și nu modificării stării de ionizare a Si. Chiar și în momentul de față, multe echipe de cercetare din lume atribuie această diferență mare de energii de legătură ale Si 2p unei stări de ionizare avansate (de exemplu, Si^{4+}) a siliciului în SiO_2 .

3.3. Comparația AES cu metoda XPS

Din ce am discutat până acum, este clar că metoda XPS este mai propice caracterizării suprafețelor și interfețelor decât metoda AES. Deplasările chimice pot fi identificate mai ușor. Spectre complicate pot fi simulate cu funcții rezonabile. Bazele de date sunt mai complete. Efectele

de încărcare electrică a probelor sunt mult reduse. Spectrele sunt mai reproductibile. Și așa mai departe.

Metoda AES prezintă, cu toate acestea, trei avantaje experimentale. Primul este legat de faptul că liniile sunt relativ largi, deci eventuala folosire a unui analizor de electroni de rezoluție ridicată nu îmbunătățește cu nimic calitatea rezultatelor. Așadar, se poate lucra cu un analizor de electroni de rezoluție mai modestă (de exemplu, cu un analizor de tipul "cylindrical mirror analyzer" în loc de "hemispherical mirror analyzer"), deci rezultă o reducere a costurilor. Uneori chiar și o grilă retardatoare "retarding field analyzer" poate furniza spectre de electroni Auger rezonabile (de exemplu, cele prezentate în Fig. 38c). De asemenea, excitarea se poate produce cu un fascicul de electroni fără mari pretenții de monocromaticitate; de asemenea, acest dispozitiv este mai ieftin decât un tun de raze X, eventual și monocromatizat.

Un al doilea avantaj este legat de posibilitatea de a se focaliza fasciculul de electroni excitator pe o regiune foarte mică a probei (chiar sub- μm). Aceasta duce la posibilități de a se explora compozițional cu rezoluție microscopică proba de analizat (spectromicroscopie), cu multiple aplicații industriale. Ca exemplu, în Fig. 39 am prezentat o imagine microscopică a diferitelor metale obținute pe fractura unei probe din oțel. S-a pus în evidență faptul că la granița grăunților se află cantități sporite de Sb și Cr.

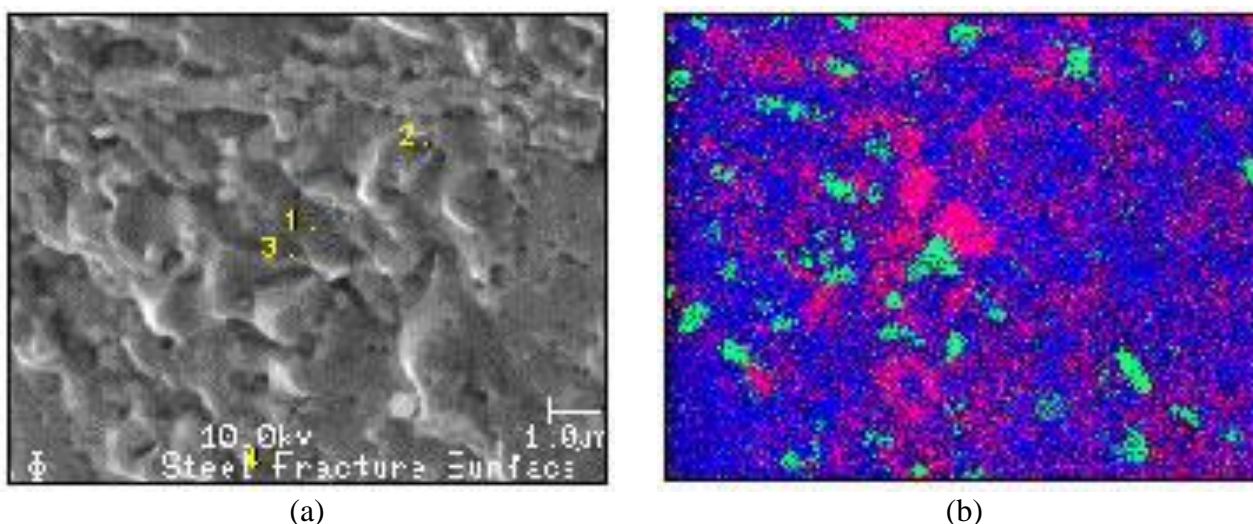


Figura 39. Imagini microscopice ale unei fracturi a unei piese din oțel: (a) imagine de microscopie de baleiaj, prin înregistrarea electronilor secundari; (b) imagine obținută prin microscopie de electroni Auger (albastru - nivelul Fe; roșu - nivelul Sb; verde - nivelul Cr)

Tabelul 3. Comparație între metodele XPS și AES.

XPS	AES
Aria de analiză minimală ~ 100 μm	Aria de analiză minimală < 1 μm
Senzitivitate la suprafață ~ 3 nm	Sampling depth ~ 1-2 nm
Senzitivitate ridicată pentru elemente grele Z	Senzitivitate ridicată pentru elemente cu Z mic
Informații privind legăturile chimice	Stoichiometria atomică în special; informații privind legăturile chimice se obțin mai greu
Razele X nu afectează probele	Fasciculul de electroni poate afecta anumite probe
Analiza cantitativă foarte adesea posibilă	Amplitudinea liniilor poate să se schimbe în funcție de legăturile chimice
Achiziții îndelungate	Intensitate ridicată, măsurători rapide posibile
Semiconductorii și izolatorii sunt relativ ușor de analizat	Probele izolatoare sunt dificil și uneori chiar imposibil de analizat
Scump ~ 200-300 k€	Ieftin ~ 50-70 k€

Metoda XPS nu permite acest lucru, fasciculul de raze X fiind greu de focalizat. Numai facilități de dată recentă la radiația de sincrotron permit acest tip de focalizare pentru radiația X, folosind dispozitive optice complicate ("Fresnel zone plates").

În sfârșit, intensitățile AES sunt considerabil mai ridicate decât intensitățile XPS și de multe ori nu este necesară folosirea multiplicatoarelor de electroni (scumpe, delicate și cu durată de viață limitată); uneori chiar și detecția curentului pe o electrodă metalică, folosind un picoampermetru, poate fi suficientă.

În Tabelul 3 am sistematizat principalele avantaje și dezavantaje ale metodei AES față de XPS. În momentul de față, este clar că instalații moderne de știința suprafețelor trebuie să dispună de ambele metode.

3.4. Tranziții Coster-Kronig și super-Coster-Kronig. Efecte asupra lărgimilor liniilor XPS

În cazul în care $n_1 = n_2$, emisiile Auger poartă denumirea de tranziții Coster-Kronig [72]. Este evident că subpăturile atomice trebuie să fie diferite, de aceea $n_1 = n_2 > 1$. Un mod simplu în care se manifestă aceste tranziții este dat de aspectul spectrelor XPS ale nivelurilor care prezintă dubleți cu despicare spin-orbită. În Fig. 40 am reprezentat spectrele Pb 4f, Zr 3d și Ti 2p dintr-un strat subțire monocristalin de Pb(Ti,Zr)O₃. Se observă că atunci când despicarea spin-orbită este inferioară unei valori de cca. 5 eV, lărgimea liniilor dubletului este aproximativ aceeași. La Ti 2p, unde despicarea spin-orbită este de 5,7 eV, lărgimea liniei cu energie de legătură mai ridicată (2p_{1/2}) este considerabil mai mare decât cea a liniei de energie de legătură mai scăzută (2p_{3/2}).

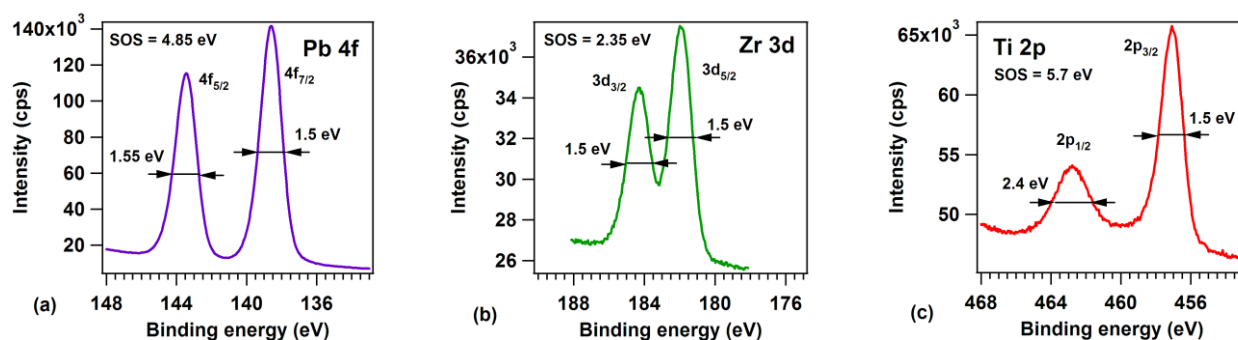


Figura 40. Spectre XPS ale Pb 4f (a), Zr 3d (b), Ti 2p (c) obținute dintr-o probă de Pb(Ti,Zr)O₃ depusă epitaxial pe SrTiO₃. În fiecare caz, s-au figurat lărgimile liniilor individuale și despicarea spin-orbită a dubletului corespunzător.

Explicația acestui fapt este destul de simplă. Am menționat în capitolele anterioare că principalul mecanism de dezexcitare a vacanței profunde pentru atomi nu foarte grei este efectul Auger. Această dezexcitare guvernează timpul de viață al stării finale $|f\rangle$ (formată dintr-un fotoelectron care părăsește atomul și un atom cu o vacanță profundă) care intervine în elementul de matrice de tranziție. Cu cât probabilitatea de dezexcitare a vacanței este mai ridicată, cu atât mai scurt este timpul de viață al stării finale și deci cu atât mai largi sunt liniile, în virtutea relației de incertitudine timp-energie. Atunci când se creează o vacanță profundă pe starea din stratul atomic $n_1 = 2$ cu energia de legătură cea mai scăzută (2p_{3/2}), procesele Auger care concură la "umplerea" acestei vacanțe implică electronii de pe păturile superioare $n_2 > 2$. Dacă, în schimb, se creează o vacanță pe sub-pătura (2p_{1/2}), toate procesele Auger menționate anterior rămân valabile, însă mai avem un proces (se spune "un canal de dezexcitare") care implică tranziția unui electron de pe starea (2p_{3/2}) pe starea (2p_{1/2}), cu preluarea acestei energii prin ejectarea unui electron slab legat (de pe pătura de valență, îl vom indexa generic cu n_3). Dacă diferența în energie între cele două stări ale dubletului este prea scăzută (mai mică decât potențialul de ionizare al materialului), energia eliberată nu este suficientă pentru ca electronul de pe starea n_3 să părăsească materialul, deci acest

canal suplimentar de dezexcitare pur și simplu nu se poate manifesta. În acest caz, lărgimile celor două linii rămân aproximativ egale, deoarece la fel de multe canale de dezexcitare contribuie la umplerea vacanței profunde, cu probabilități apropiate. Acesta este cazul dubletului Zr 3d, unde energia eliberată printr-o eventuală tranziție $3d_{5/2} \rightarrow 3d_{3/2}$ ar fi de 2,35 eV, insuficientă pentru a ejecta din atom un electron de pe pătura de valență. Cazul Pb 4f este la limită, deoarece lucrul de extracție al PZT este de $\Phi = 5,1$ eV, iar în general în interiorul benzii interzise pot fi găsite niveluri energetice populate cu electroni, care pot fi eventual ejectați din cristal. De aceea, în cazul Pb 4f, lărgimea liniei de energie de legătură superioară ($4f_{5/2}$) este puțin mai ridicată. În schimb, în cazul Ti 2p, energia eliberată prin umplerea vacanței $2p_{1/2}$ cu un electron de pe pătura $2p_{3/2}$ este 5,7 eV, absolut suficientă pentru a ejecta un electron din banda de valență. Trebuie luat în considerare faptul că în PZT energia benzii interzise este $E_g \approx 3,4$ eV, deci energia de ionizare pentru PZT intrinsec este $\Phi + E_g/2 \approx 6,8$ eV. Dacă materialul este dopat n, atunci energia de ionizare poate scădea până la valoarea lucrului mecanic de extracție, 5,1 eV.

În final, menționăm că există și tranziții numite "super-Coster-Kronig", în care numerele cuantice principale ale tuturor celor 3 stări implicate în procesul Auger sunt egale ($n_1 = n_2 = n_3$). Din cauza acestor tranziții stările aflate în banda de valență au lărgimi considerabile. Acesta este cazul, de exemplu, al stărilor cu energie de legătură mai ridicată (indexate prin " Δ " și "+") din spectrele ARUPS reprezentate în Fig. 30, de exemplu.

4. Difracția de electroni

4.1. Difracția de electroni lenți (LEED)

4.1.1. Principiul de bază

Difracția de electroni lenți reprezintă o metodă extrem de utilă, alături de spectroscopia XPS-AES, pentru caracterizarea structurii suprafețelor. Principiul metodei este reprezentat în Fig. 41. Un fascicul de electroni monoenergetici este orientat spre o suprafață monocristalină și se analizează electronii retro-împrăștiați pe un ecran care înconjoară tunul de electroni (Fig. 42). Energia cinetică a electronilor este scăzută (40-300 eV) și deci penetrarea lor în probă va fi limitată la primele straturi atomice. Un astfel de dispozitiv se mai numește și "reverse LEED optics" și este extrem de versatil: în particular, permite și înregistrarea de spectre Auger prin folosirea ecranului ca detector de electroni și a grilelor dinaintea ecranului pe post de grile retardatoare (adică, se poate transforma într-un "retarding field analyzer").

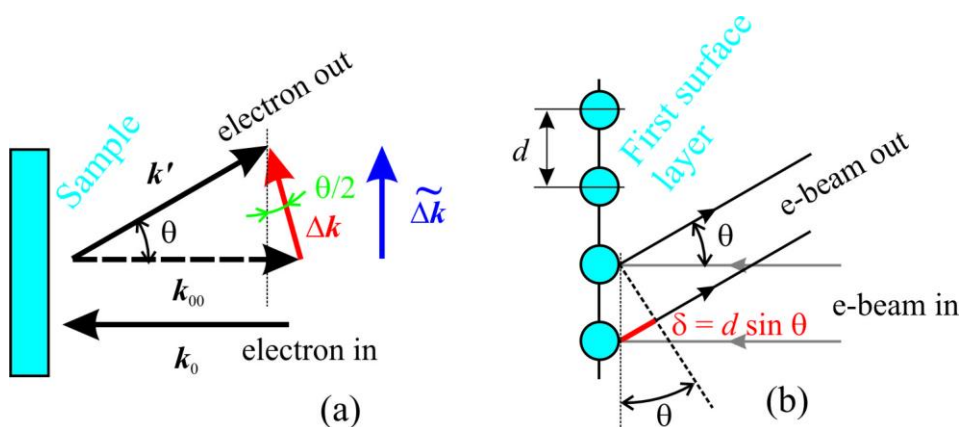


Figura 41. Principiile difracției de electroni lenți: (a) reprezintă vectorul de undă al electronului incident, al celui retroîmprăștiați și al celui împrăștiați la un anumit unghi θ ; (b) reprezintă estimarea diferenței de drum pentru fasciculul împrăștiați la unghiul θ pe primul strat atomic.

Tradițional, se consideră că o imagine LEED este o reprezentare imediată a spațiului reciproc al suprafeței cristalului. Justificarea acestui fapt poate fi dedusă în două moduri pe baza Fig. 41. În Fig. 41(a) am reprezentat impulsul transferat electronului, componenta din planul suprafeței.

Vom nota prin k_{00} impulsul electronului retroîmprăștiat, care nu preia niciun fel de impuls în planul suprafeței. Transferul de impuls în planul suprafeței când electronul este împrăștiat la unghiul θ poate fi aproximat în modul următor:

$$\Delta k \approx \Delta \tilde{k} = k_{00} \sin \theta = K_G \quad (31)$$

unde K_G este un vector fundamental al rețelei reciproce de suprafață. Ultima egalitate din formula precedentă, evident, este valabilă numai în cazul împrăștierei la un unghi la care se obține un maxim de difracție.

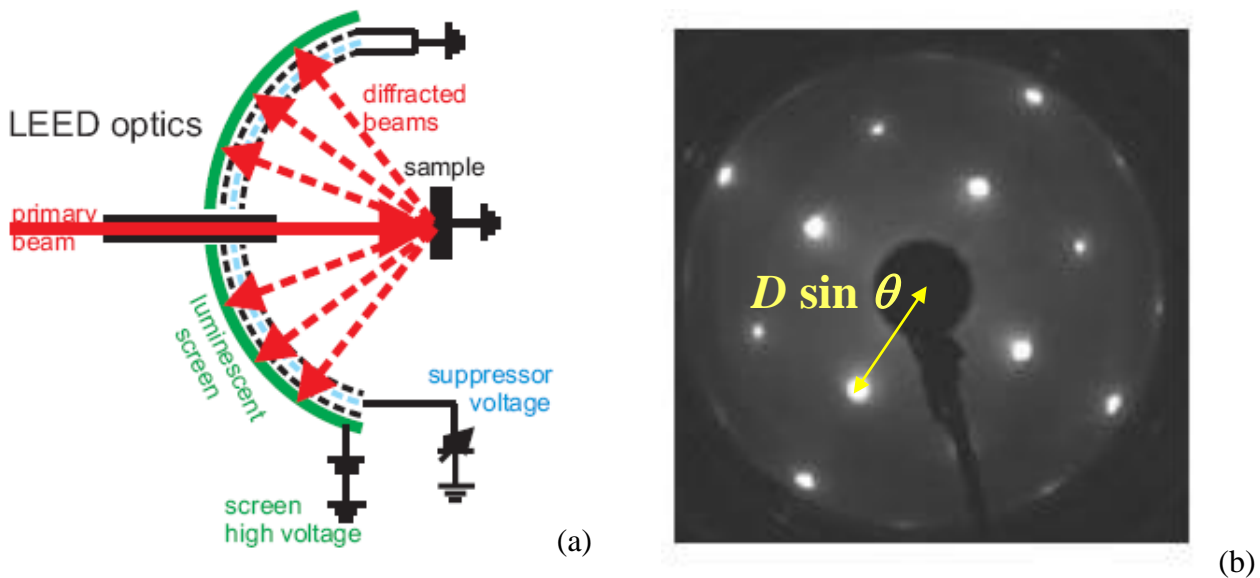


Figura 42 (a) Schema unui dispozitiv pentru difracția de electroni lenți; (b) o imagine de difracție de electroni lenți.

Un mod echivalent de reprezentare este cel din Fig. 41(b). Acolo am reprezentat fasciculele de electroni împrăștiate pe atomi vecini din primul plan atomic al probei. Se obține interferență constructivă atunci când diferența de drum δ este un multiplu întreg de lungimi de undă:

$$\delta = d \sin \theta = n\lambda, \text{ ceea ce conduce la: } k_{00} \sin \theta = n \times \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right) \equiv K_G \quad (32)$$

unde am folosit $\lambda = 2\pi / k_{00}$. Spoturile vizibile pe ecranul unui dispozitiv LEED (Fig. 42(b)) apar la distanțe date de $D \sin \theta$, unde D este raza sferei înfășurătoare a ecranului. În felul acesta, se poate spune că spoturile LEED reprezintă o vizualizare directă a spațiului reciproc.

4.1.2. Reconstrucții de suprafață

Având în vedere considerațiile de mai sus, este evident că atunci când suprafața prezintă o anumită periodicitate de ordin superior (reconstrucție), aceasta va fi vizibilă prin spot-uri LEED situate la intervale fracționare față de spot-urile LEED care corespund suprafeței nereconstruite (și care se vor numi spot-uri de ordin întreg, *integral order spots*).

Se poate reprezenta suprafața care prezintă o suprastructură cu ordine la translație prin intermediul a doi vectori fundamentali ($\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$), care sunt într-o anumită relație cu vectorii fundamentali ai suprafeței nereconstruite ($\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$) (Fig. 43). În particular, atunci când rotația vectorilor fundamentali ai suprastructurii este aceeași față de vectorii de bază ai suprafeței nereconstruite, s-a adoptat notația Woods, care caracterizează o asemenea suprafață prin:

$$(hkl)p(\text{sau } c) \left(\frac{b_1}{a_1} \times \frac{b_2}{a_2} \right) R\phi \quad (33)$$

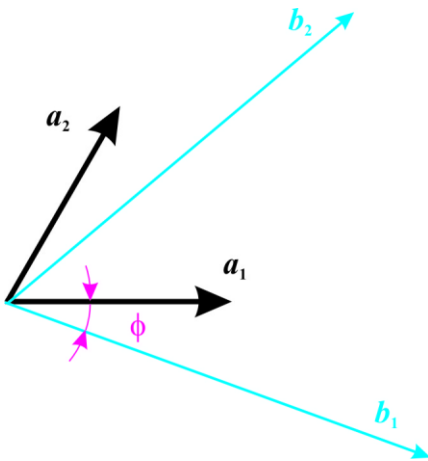


Figura 43. Vectorii de translație elementari pentru suprafața nereconstruită (a_1, a_2) și pentru cea reconstruită (b_1, b_2).

sau $(hkl) (c \text{ sau } p) m \times n R\phi$ pentru o reconstrucție a suprafeței indexate de indicii Miller h, k, l , cu multiplicarea distanțelor interatomice în direcțiile de înaltă simetrie din plan cu factorii m , respectiv n , și eventual rotită cu unghiul ϕ (când această din urmă notație lipsește, atunci $\phi = 0$). Se mai folosește notația c pentru a se indica faptul că celula elementară a reconstrucției de suprafață este centrată, adică prezintă un atom în centrul ei.

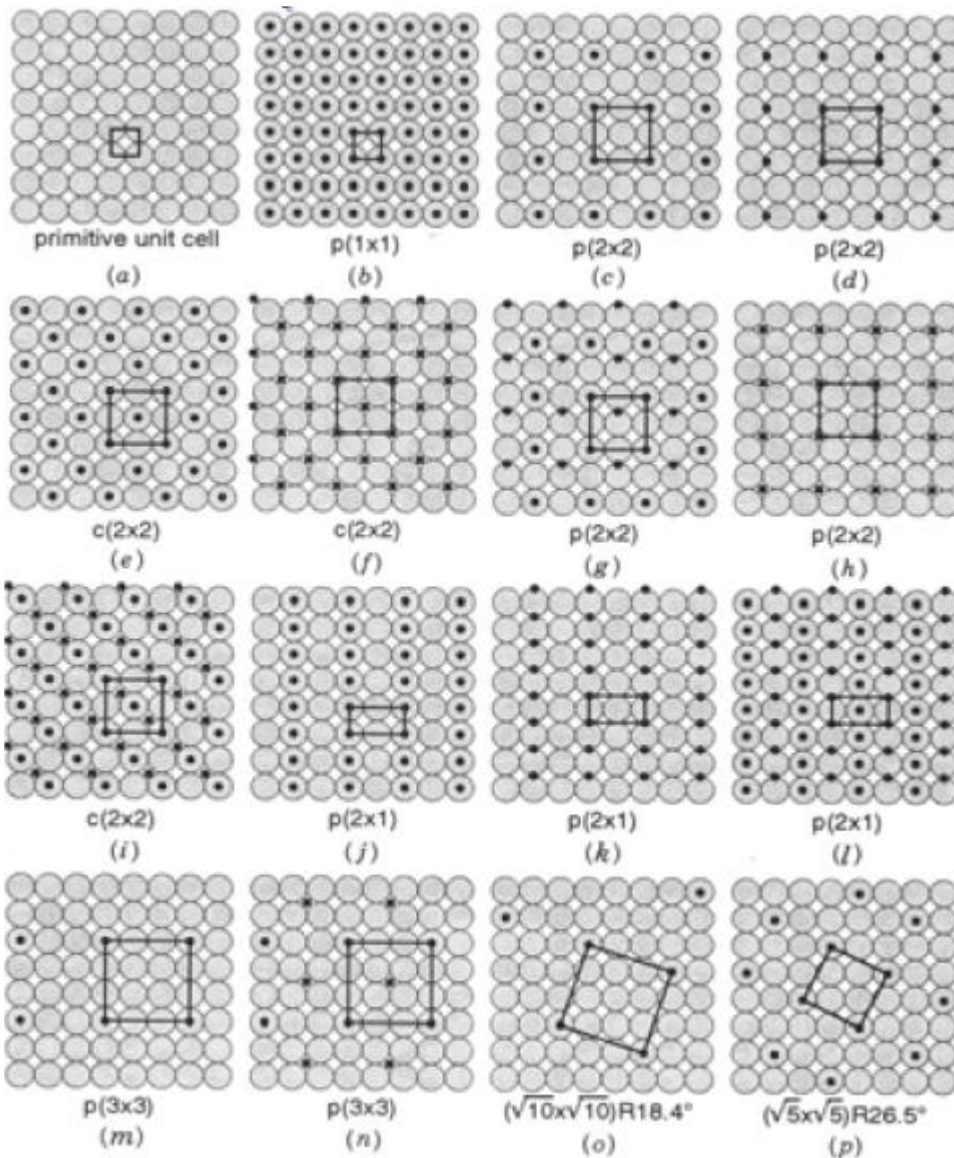


Figura 44. Exemple de reconstrucții posibile ale unei suprafețe (001) pentru un metal cristalizat în structura cubic cu fețe centrate, împreună cu indexările corespunzătoare.

Dacă celula elementară a reconstrucției de suprafață este și celulă primitivă, se folosește simbolul p (acesta, uneori, lipsește din notație, atunci când nu există vreo ambiguitate). Exemple de reconstrucții la suprafața (001) a unui metal cu structură cristalină cubic cu fețe centrate sunt reprezentate în Fig. 44. Se observă în această figură de ce se folosește notația c . În Fig. 44(f) este reprezentată suprastructura $c(2 \times 2)$ și se observă că este echivalentă cu $p(\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$; rezultă în mod clar utilitatea folosirii celulei elementare centrate în loc de cea primitivă pentru indexare.

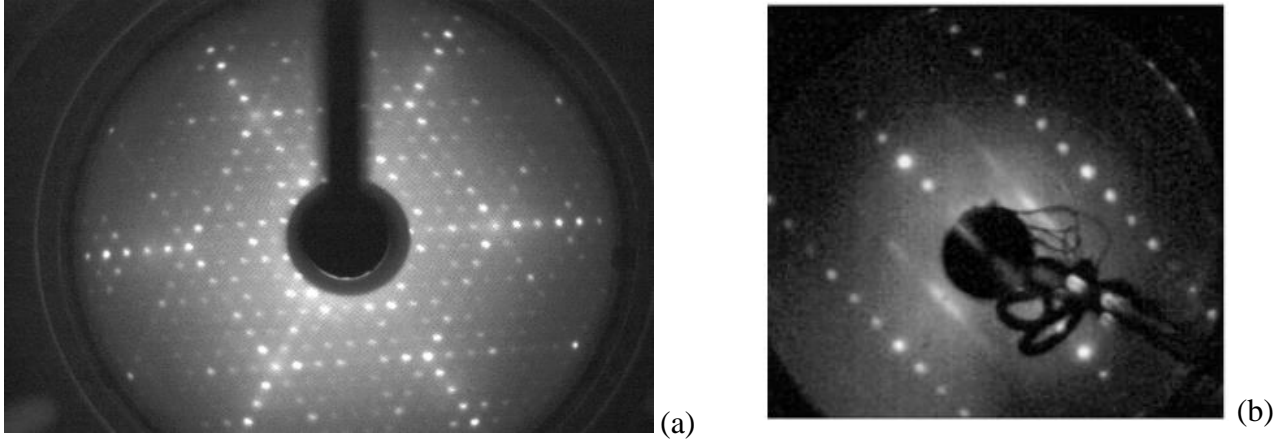


Figura 45. Reconstrucții de suprafață ale semiconductorilor, analizate prin LEED: (a) suprafața Si(111) (7×7); (b) suprafața InAs(001) $4 \times 2 - c(8 \times 2)$ [74].

În cazul general, vectorii de bază ai suprastructurii se exprimă sub formă matriceală:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{b}_1 \\ \mathbf{b}_2 \end{pmatrix} = \hat{M} \begin{pmatrix} \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{a}_2 \end{pmatrix} \quad (34)$$

unde $\det \hat{M}$ (= rațional sau nu) definește dacă reconstrucția este "comensurată" sau nu cu substratul. Notația matriceală nu se folosește decât în cazuri extrem de rare, deoarece în general reconstrucțiile care apar în natură pot fi foarte bine indexate cu notația Woods.

În § 2.3.3. (vezi și Fig. 27(i)) am discutat despre reconstrucția de suprafață a Si(111), care formează o celulă elementară formată din 49 de atomi, așa-numita reconstrucție (7×7). În Fig. 45(a) am reprezentat o imagine LEED a Si(111) reconstruit (7×7), unde se văd 6 spot-uri de ordin fracționar între spot-urile care ar corespunde suprafeței nereconstruite (1×1). În Fig. 45(b) am reprezentat o imagine LEED a InAs(001) care prezintă coexistența a două reconstrucții, (4×2) și $c(2 \times 8)$ [74].

4.1.3. Analiza intensității spot-urilor. Modele structurale dinamice LEED

Și în cazul LEED (de fapt: întâi și întâi în cazul LEED) se poate aplica formalismul de teorie de împrăștiere multiple, care a fost schițat în § 2.3.3. Se măsoară intensitatea spot-urilor LEED în funcție de energia electronilor incidenți și se propun modele ale suprafeței, care sunt validate de funcția observată experimental. Pentru toate aceste evaluări, se folosește factorul introdus de Pendry în 1980 [77], care, într-o variantă simplificată, se poate scrie ca [75]:

$$R = \frac{\sum_g \int \left\{ \frac{d}{dE} \ln \frac{I_1^{(g)}(E)}{I_2^{(g)}(E)} \right\}^2 dE}{\sum_g \int \left\{ \left[\frac{d}{dE} \ln I_1^{(g)}(E) \right]^2 + \left[\frac{d}{dE} \ln I_2^{(g)}(E) \right]^2 \right\} dE} \quad (35)$$

unde $I_{1,2}^{(g)}(E)$ reprezintă intensitatea curbelor 1 sau 2 corespunzătoare spotului cu indexul (g) în funcție de energia E . Se folosește derivata logaritmică pentru a se elimina eventuale probleme legate de intensitatea totală (de la un sistem la altul, de la un aparat de măsură la altul). Pentru comparația cu simulările teoretice, 1 va indexa curba experimentală, iar 2 simularea teoretică. Se pot efectua și comparații între două curbe experimentale, pentru a se determina în ce măsură două suprafețe prezintă caracteristici similare.

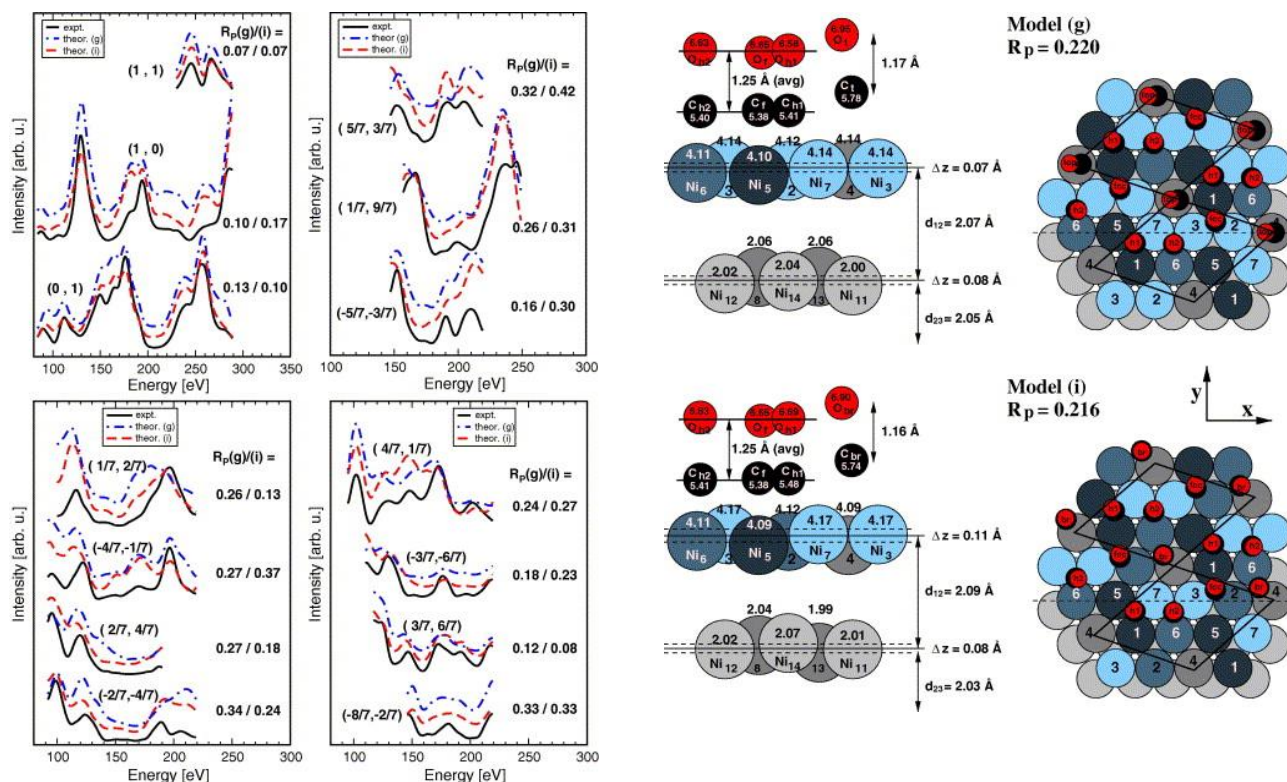


Figura 46. (a) Caracteristici I-V LEED ale diferitelor spot-uri pentru suprafața Ni(111) $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R19^\circ$ (4CO)/Ni(111), experimental și comparația cu două modele; (b) Geometriile de adsorbție ale moleculei CO propuse [76].

Figura 46 prezintă diferite curbe I-V (a) și analiza lor corespunzătoare prin mai multe modele teoretice (b) pentru adsorbția moleculei de CO pe suprafața Ni(111) [76]. Utilitatea unor asemenea studii este evidentă, pentru procesele de cataliză care apar la suprafețele metalice. Determinările prin LEED sau prin difracție de fotoelectroni sunt printre puținele care, împreună cu simulări bine conduse, pot oferi detalii despre geometriile adsorbațiilor pe suprafețe monocristaline. Mai multe exemple s-au prezentat, de asemenea, în § 2.3.3, când s-a discutat difracția de fotoelectroni.

În final, Fig. 47 prezintă o investigație a proceselor de reacție la suprafață dintre Fe și Si(111) 7×7 . Se observă că, imediat ce se depune echivalentul unui strat monocristalin de Fe, reconstrucția Si dispare și numai spot-urile (1×1) se mai văd, cu intensitate scăzută. După recoacere la 300°C , spot-urile (1×1) cresc în intensitate. De asemenea, factorul R calculat între curbe I-V corespunzătoare unor temperaturi succesive (Fig. 48) crește mult la această temperatură. Acesta este semnul unei modificări importante structurale ale suprafeței la această temperatură. Același fenomen se produce și la o temperatură mai ridicată (600°C), când imaginile LEED încep să prezinte o reconstrucție de tipul (2×2) . Această temperatură corespunde formării de siliciură de fier pe suprafață (β -FeSi₂) [77].

În rezumat, metoda LEED poate fi o metodă atât de caracterizare directă, imediată, a stării cristaline a suprafețelor și a reconstrucțiilor, precum și o metodă care permite determinarea precisă a geometriilor acestor suprafețe.

De asemenea, analiza lărgimii spot-urilor LEED permite evaluarea dimensiunii laterale a insulelor care prezintă o structură cristalină de suprafață bine definită, după modelul care se aplică standard în difracție (formula lui Scherrer). Într-un capitol ulterior voi da mai multe exemple despre folosirea acestui tip de analiză.

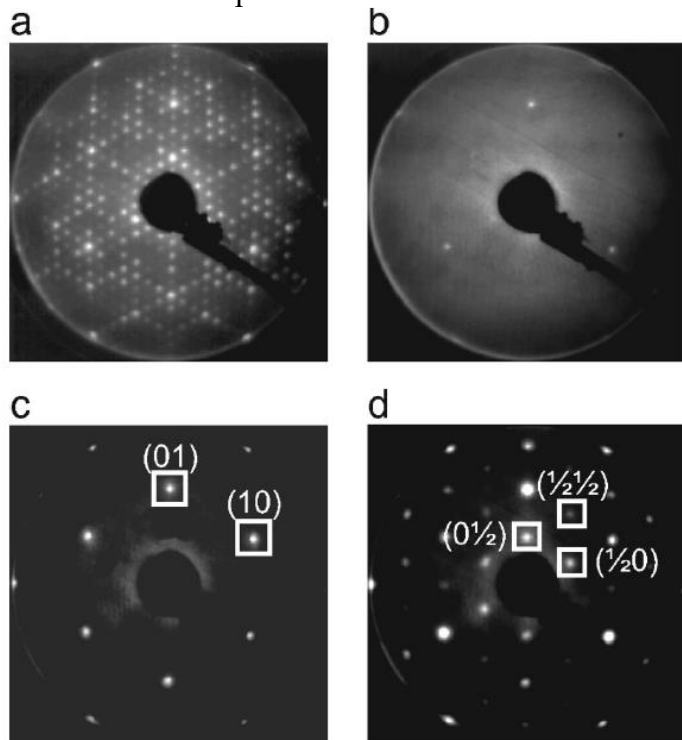


Figura 47. Imagini LEED ale suprafeței Si(111) 7 x 7 (a), ale aceleiași suprafețe după depunerea unui strat atomic de Fe la temperatura camerei (b), după recoacere la 300 °C (c), după recoacere la 600 °C cu apariția suprastructurii (2 x 2) [77].

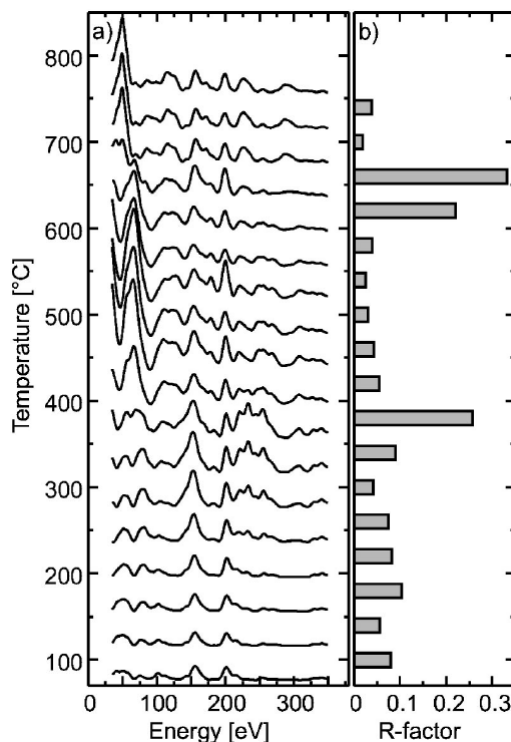


Figura 48. Caracteristici LEED I-V asociate spot-ului (10), în funcție de temperatura de recoacere (a). (b) reprezintă evoluția factorilor R calculați între două spectre succesive [77].

4.2. Difracția de electroni rapizi prin reflexie (RHEED)

4.2.1. Principiul metodei

Difracția de electroni rapizi reflectați (RHEED) este o altă metodă complementară de analiză a structurii suprafețelor. În acest caz, fasciculul de electroni este incident pe probă foarte razant ($1-2^\circ$), sau, altfel spus, $\theta = 98-99^\circ$ (așa cum a fost definit în § 2.1), vezi și Fig. 49. Energia electronilor este de ordinul a 20-30 keV, corespunzător parcursul liber mediu este de $\lambda = 40-50 \text{ \AA}$ (din extrapolarea Fig. 5 sau din folosirea formulei (2) cu $r_s = 1,5$ raze Bohr și $E = 200$ Rydberg), iar parcursul liber mediu în probă (adâncimea sondată) este $\lambda \cos \theta \approx 1,7 \text{ \AA}$. Așadar, și această tehnică este extrem de sensibilă la suprafață.

Teoria completă a RHEED (și a LEED, de altfel) ia în considerare construcția Ewald pentru determinarea diagramelor de difracție, însă în cazul de față vom schița câteva considerații mai simple. În construcția Ewald, se arată că diametrul sferei Ewald devine foarte mare, deoarece vectorul de undă al electronului incident este de cca. $80-90 \text{ \AA}^{-1}$. În consecință, intersecțiile cu liniile care corespund diferitelor direcții din plan vor fi, de asemenea, linii [29].

Mai simplu ar fi să spunem că, dat fiind că tehnica RHEED explorează numai primul strat de la suprafața probei, imaginea din spațiul reciproc corespunzătoare va fi formată din linii, fiecare linie corespunzând unei direcții din planul suprafeței. (Ne reamintim că fiecare punct din spațiul

reciproc corespunde unui plan din spațiul direct, fiecare linie din spațiul reciproc corespunde unei linii din spațiul direct.) În cazul ideal al unei imagini RHEED al unei suprafețe, nu vor fi observate puncte din spațiul reciproc, deoarece electronii nu sunt difracți de plane distincte.

Altă formulare: componenta perpendiculară pe planul suprafeței a impulsului transferat de probă unui electron reflectat este nedeterminată, nedeterminarea ei fiind dată de relațiile lui Heisenberg scrise astfel $\Delta q^\perp \approx 2\pi / \lambda \approx$ mai mulți \AA^{-1} . Într-una din direcțiile planului cristalin, impulsul transferat electronului este de același ordin de mărime ($2\pi/a$, unde a este distanța interatomică, vezi Fig. 49). Așadar, se vor obține linii distanțate de câte un vector din spațiul reciproc, cu o lungime aproximativ echivalentă.

O a treia formulare pornește de la ecuațiile Laue privind difracția de către un cristal arbitrar cu $N_1 \times N_2 \times N_3$ celule pe fiecare din cele trei axe (cu vectorii fundamentali \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c}). Intensitatea fascicului cărui cristalul îi transferă un impuls $\hbar\mathbf{q}$ este dată de [29]:

$$I(\mathbf{q}) \propto |F(\mathbf{q})|^2 \frac{\sin^2\left(\frac{N_1\mathbf{q}\cdot\mathbf{a}}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{\mathbf{q}\cdot\mathbf{a}}{2}\right)} \times \frac{\sin^2\left(\frac{N_2\mathbf{q}\cdot\mathbf{b}}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{\mathbf{q}\cdot\mathbf{b}}{2}\right)} \times \frac{\sin^2\left(\frac{N_3\mathbf{q}\cdot\mathbf{c}}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{\mathbf{q}\cdot\mathbf{c}}{2}\right)} \quad (36)$$

unde $F(\mathbf{q})$ este factorul de formă atomic (presupunem, pentru simplitate, probe formate din același tip de atomi). Se observă ușor că, în momentul în care se ia $N_3 = 1$ (considerăm că axa lui \mathbf{c} este axa normală la plan), imaginea de difracție nu mai este dependentă de componenta normală pe plan $\mathbf{q}\cdot\mathbf{c}$. Această non-dependență transformă punctele din zona Brillouin în tije.

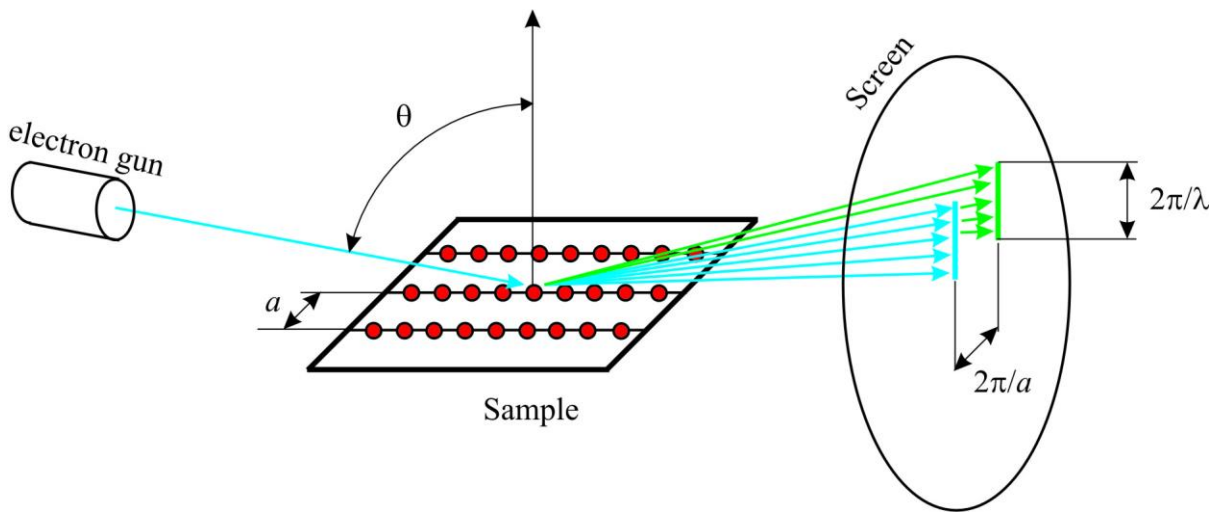


Figura 49. Principiul difracției de electroni rapizi prin reflexie (RHEED).

Acest lucru se observă și în realitate. Fig. 50 prezintă imagini RHEED obținute în urma creșterii epitaxiale ale Fe pe InAs(001) [78]. Se observă reconstrucția de ordin 4 a suprafeței curate de InAs(001); de asemenea, la cantități mici de Fe depuse, imaginile RHEED se tulbură și apar spot-uri largi, care sunt o imagine a creșterii tridimensionale a metalului. Pe măsură ce se depune mai mult Fe, tije RHEED reapar, semn că fierul începe să se depună epitaxial.

De asemenea, în Fig. 51 am reprezentat o imagine RHEED a unei probe de Si(001) curate, obținută în montajul din INCDFM [79].

Tehnica RHEED poate oferi, în principiu, același tip de informații ca tehnica LEED, însă este întrucâtva mai greoaie. De exemplu, pentru analiza completă a tuturor reconstrucțiilor de suprafață, trebuie rotită proba în jurul propriei axe, iar aceasta poate induce artefacte, dacă axa de rotație nu este complet perpendiculară pe planul suprafeței. Analiza curbelor I-V ale RHEED, de asemenea, se poate face, însă trebuie reajustați parametrii tunului electronic pentru fiecare energie.

Cu toate acestea, există un domeniu în care tehnica RHEED este imbatabilă, și anume acela al *monitorizării in situ al creșterii de straturi epitaxiale*.

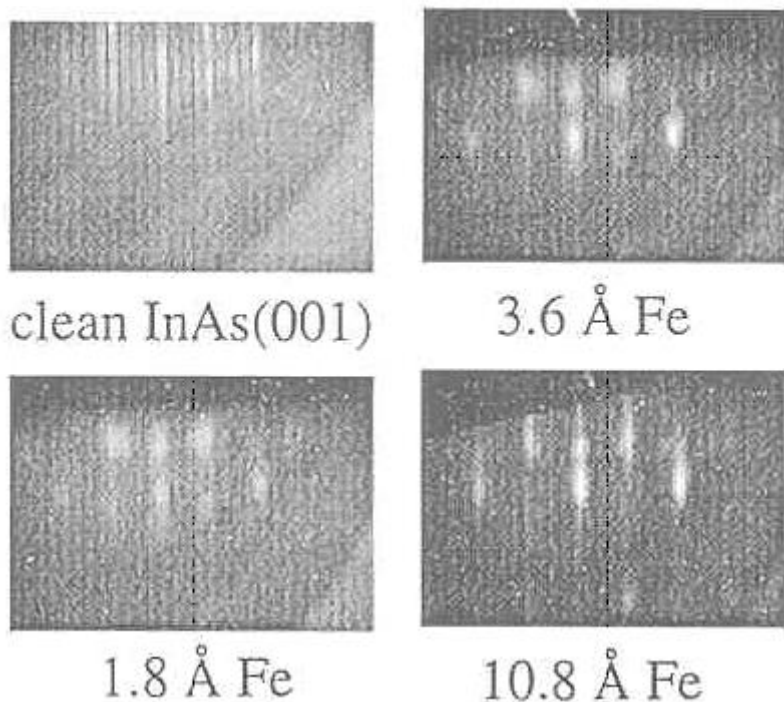


Figura 50. Imagini RHEED obținute în timpul creșterii Fe pe InAs(001). Se observă că suprafața InAs(001) este cristalină, netedă și prezintă o reconstrucție de ordin 4 pe direcția analizată.

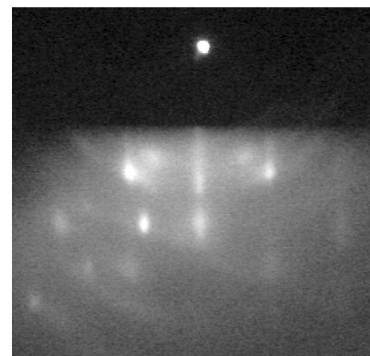


Figura 51. Imagine RHEED obținută după una din direcțiile $\langle 110 \rangle$ în Si(001) (2 x 1) [79].

4.2.2. Oscilații RHEED și analiza in situ a creșterii epitaxiale

Acest lucru este posibil în primul rând datorită geometriei de măsură a RHEED, care lasă liberă suprafața probei. Atât tunul de electroni, cât și ecranul RHEED pot fi plasate la distanțe destul de mari de probă. Ca atare, se poate monitoriza prin RHEED evoluția cristalinității unei suprafețe în timpul unei depuneri. Principiul este descris în Fig. 52. De câte ori se formează un strat atomic complet, intensitatea reflexiei speculare (dar și a celorlalte) este maximă. Așadar, tehnica RHEED este singura metodă care poate determina cu precizie numărul de straturi atomice depuse, prin analiza acestor oscilații. Ca exemplu, în Fig. 53 am reprezentat oscilațiile RHEED obținute în timpul creșterii epitaxiale de GaAs pe o suprafață de GaAs(001) încălzită la 750 °C, extrasă din lucrarea [80].

Un alt avantaj al difracției de electroni rapizi RHEED față de difracția de electroni lenți LEED rezidă în energia cinetică ridicată a electronilor utilizați. La această energie, secțiunea eficace de interacție a electronilor cu moleculele din gazul rezidual este cu două ordine de mărime mai slabă decât la energii joase. Ca atare, un sistem RHEED poate opera și la o presiune relativ ridicată, de exemplu într-o cameră de preparare prin pulverizare magnetron sau prin depunere în pulsuri laser. Singura precauție care trebuie să fie luată este ca în zona filamentului (catodei) care produce electroni, presiunea să nu fie prea ridicată, de regulă în zona de 10^{-7} mbar. Aceasta se realizează prin etaje succesive de pompaj diferențial, separate de aperturi înguste, care lasă să treacă fasciculul de electroni de energie ridicată, însă limitează serios migrația moleculelor din gazul rezidual. Se pot astfel analiza *in situ* creșteri epitaxiale chiar și în condițiile în care presiunea din camera de preparare este de ordinul 1-10 mbar.

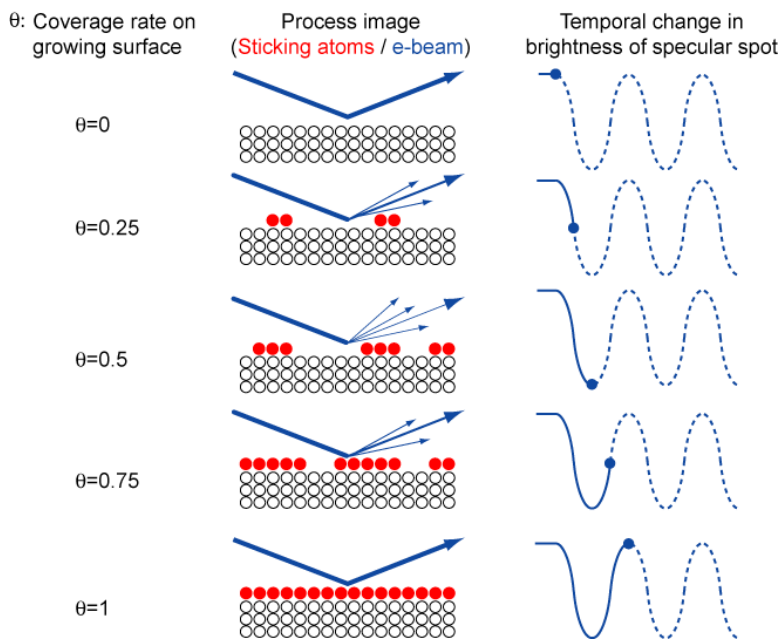


Figura 52. Formarea oscilațiilor RHEED în timpul unei creșteri epitaxiale.

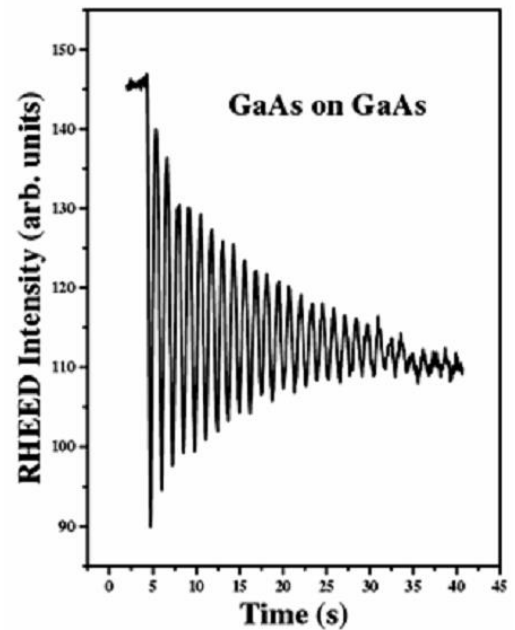


Figura 53. Oscilații RHEED la creșterea epitaxială a GaAs(001) [80].

5. Tehnici microscopice de suprafață

5.1. Microscopia de baleiaj cu efect tunel (STM)

Această tehnică a fost dezvoltată de Gerd Binnig și Heinrich Rohrer și le-a adus premiul Nobel pentru fizică în 1986 [81]. A fost o dezvoltare spectaculoasă, fiind prima tehnică permițând să se vizualizeze atomii individuali.

5.1.1. Principiul metodei

Metoda constă în a analiza electronii transmiși prin efect tunel între o probă și un vârf metallic foarte ascuțit. Pentru simplitate, considerăm că și suprafața analizată este conductoare. În acest caz, electronii vor avea energii totale inferioare în cele două metale față de energia electronilor liberi în vid (Fig. 54). Discutăm în continuare efectul tunel printr-o barieră de potențial de lărgime d . Situația este reprezentată în Fig. 54. Φ_1 și Φ_3 sunt lucrurile mecanice de extracție a electronilor din cele două metale. Am considerat că pe metalul din dreapta (vârful) se aplică o tensiune pozitivă; în consecință, $\Phi_3 = \Phi_1 + eV$. Funcțiile de undă ale unui electron în cele trei regiuni se scriu ca:

$$\psi_1(x) = A_1 \cos(k_1 x + \varphi_1); \quad \psi_2(x) = A_2 \exp(-\kappa \cdot x); \quad \psi_3(x) = A_3 \cos(k_3 x + \varphi_3) \quad (37)$$

$$\text{unde: } k_{1,3} = \left[\frac{2m}{\hbar^2} (E + \Phi_{1,3}) \right]^{1/2} \quad \text{și} \quad \kappa = \left[\frac{2m}{\hbar^2} (-E) \right]^{1/2} \quad (38)$$

Condițiile de continuitate ale funcției de undă și ale primei derivate stabilesc o legătură între cele trei constante A_1 , A_2 și A_3 , precum și între defazajele φ_1 și φ_3 :

$$\tan \varphi_1 = \frac{\kappa}{k_1}; \quad \tan(\varphi_3 + k_3 d) = \frac{\kappa}{k_3} \quad (39)$$

Rezultă o funcție de undă de forma celei reprezentate în Fig. 55. Se calculează transmisia barierei de potențial ca fiind pătratul raportului între amplitudinile funcțiilor de undă în regiunile (III) și (I):

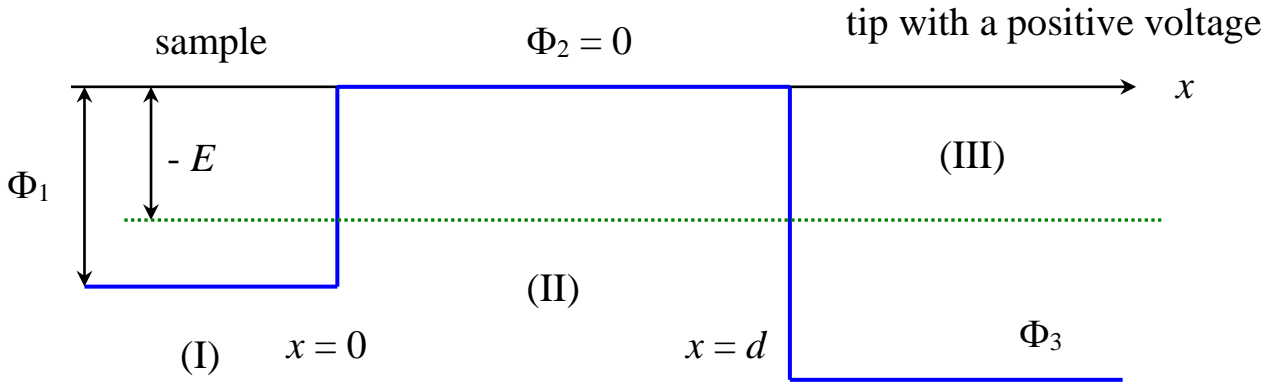


Figura 54. Schema și parametrii caracteristici ai unei bariere de potențial formată de două metale, separate în vid de distanța d .

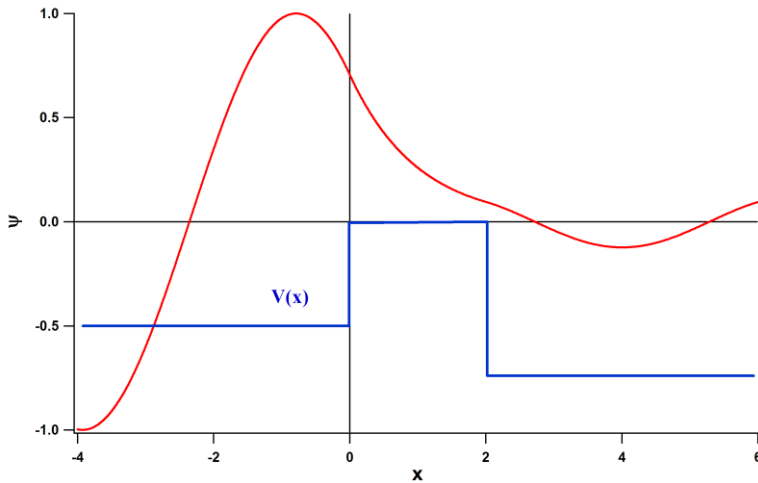


Figura 55. Forma funcției de undă totale, considerându-se că amplitudinea ei este mai ridicată în regiunea (I).

$$T = \left(\frac{A_3}{A_1} \right)^2 = \frac{\Phi_3}{\Phi_1} \cdot \frac{E + \Phi_1}{E + \Phi_3} \exp(-2\kappa d) \quad (40)$$

În continuare, vom considera că avem de a face cu două metale cu lucrul mecanic de extracție similar Φ și, de asemenea, că tunelarea se produce în special pentru electroni care au energia situată la nivelul Fermi: $E = -\Phi$ și $\Phi_1 = \varepsilon_F + \Phi$. Se obține probabilitatea de tunelare ca:

$$T = \frac{1 + \frac{eV}{\varepsilon_F + \Phi}}{1 + \frac{eV}{\varepsilon_F}} \exp \left[-2d \left(\frac{2m\Phi}{\hbar^2} \right)^{1/2} \right] \quad (41)$$

Introducându-se tunelarea la tensiune aplicată nulă:

$$T_0 = \exp \left[-2d \left(\frac{2m\Phi}{\hbar^2} \right)^{1/2} \right] \quad (42)$$

se obține faptul că, pentru tensiuni aplicate mici față de valorile ε_F/e și Φ/e (care sunt de câțiva volți), variația transmisiei este aproximativ liniară cu tensiunea aplicată.

$$\frac{\Delta T}{T_0} = \frac{1 + \frac{eV}{\varepsilon_F + \Phi}}{1 + \frac{eV}{\varepsilon_F}} - 1 \approx -\frac{eV\Phi}{\varepsilon_F(\varepsilon_F + \Phi)} \quad (43)$$

Aceasta induce posibilitatea măsurării precise a transmisiei, prin tehnici de tipul detecție sincronă, variinduse tensiunea aplicată cu o frecvență bine stabilită și detectându-se componenta respectivă din semnalul înregistrat.

Sensibilitatea atomică reiese din funcția exponențială $\exp(-2\kappa d)$. Într-adevăr, considerându-se tunelarea pornind de la un vârf de rază R , situat la o distanță d_0 de suprafață, se poate calcula probabilitatea de tunelare pentru electroni situați pe suprafața vârfului la o anumită coordonată (x, y) de centrul acestuia ($x = 0, y = 0$) ca (lăsăm ca exercițiu realizarea unui desen):

$$\exp[-2\kappa d(x, y)] = \exp\left[-2\kappa\left(d_0 + R - \sqrt{R^2 - x^2 - y^2}\right)\right] \quad (44)$$

În Fig. 56 s-a reprezentat funcția dată de ec. (44), pentru două valori ale razei vârfului R și pentru $\kappa = 1 \text{ \AA}^{-1}$ (fără a se include factorul constant $\exp(-2\kappa d_0)$).

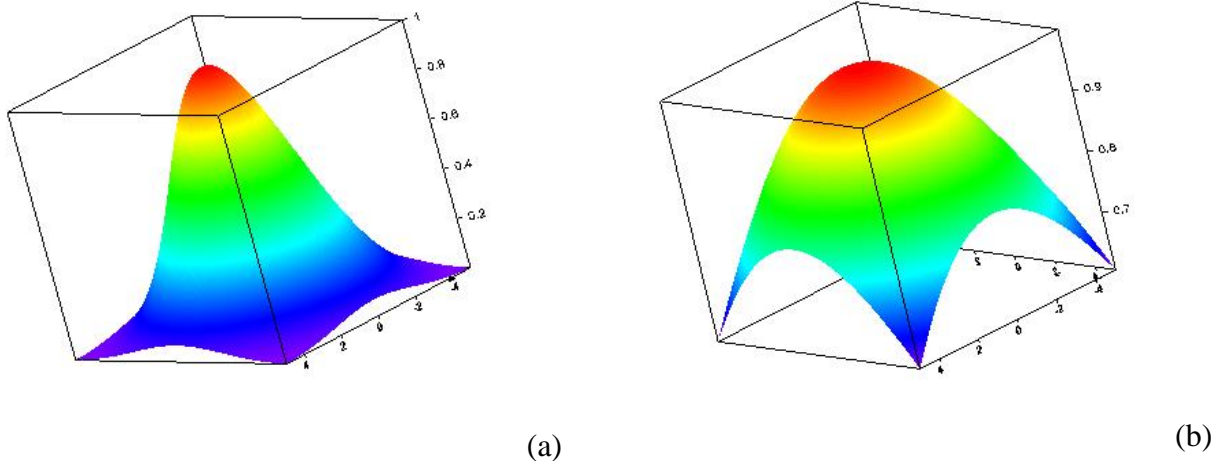


Figura 56. Probabilitatea de tunelare, formula (44): (a) $R = 10 \text{ \AA}$; (b) $R = 100 \text{ \AA}$.

Se observă faptul că, chiar și pentru o rază considerabilă a vârfului $R = 100 \text{ \AA}$, ceea ce corespunde la un diametru al vârfului de 20 nm, probabilitatea de tunelare crește semnificativ în vecinătatea vârfului, în limita a 1-2 Å. Dacă la această variație se adaugă și măsurarea extrem de precisă a curentului de tunelare, rezultă că obținerea unei rezoluții spațiale de ordinul Ångstromilor este realizabilă. În plus, actuatorii piezoceramici moderni permit deplasarea cu precizie extrem de bună după direcțiile paralele cu suprafața.

5.1.2. Exemple

Într-adevăr, în momentul de față se obțin în mod curent imagini de microscopie de efect tunel. În Fig. 57 am prezentat o imagine STM pentru o suprafață îndelung discutată în acest text, suprafața Si(111) reconstruită (7×7). În Fig. 58 am prezentat imagini obținute în INCDFM pentru suprafața grafitului pitolic înalt orientat (HOPG) (0001), la diferite tensiuni aplicate pe vârf. Se observă cum, depinzând de tensiunea aplicată, se sondează electroni situați mai degrabă pe centrul de carbon sau mai degrabă pe legăturile C-C. În Fig. 59 am reprezentat imagini ale suprafeței de InAs(001) [74].

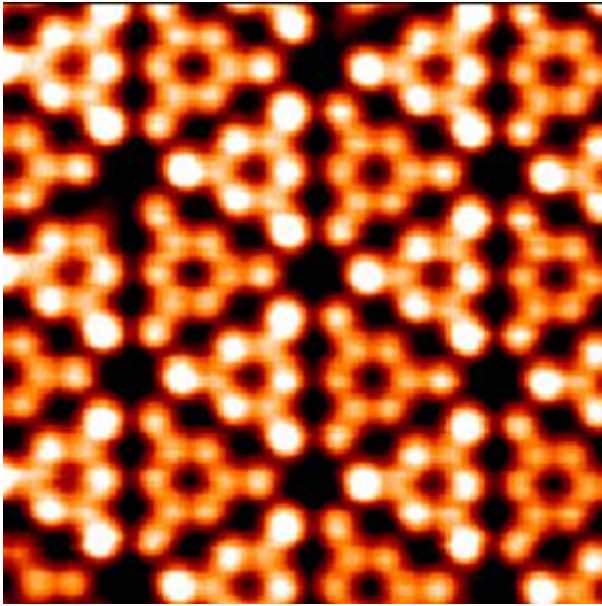


Figura 57. Imagine a suprafeței Si(111) reconstruit (7 x 7). Se observă ad-atomii și rest-atomii prin intensități diferite (de pe site-ul Omicron Nanotechnology).

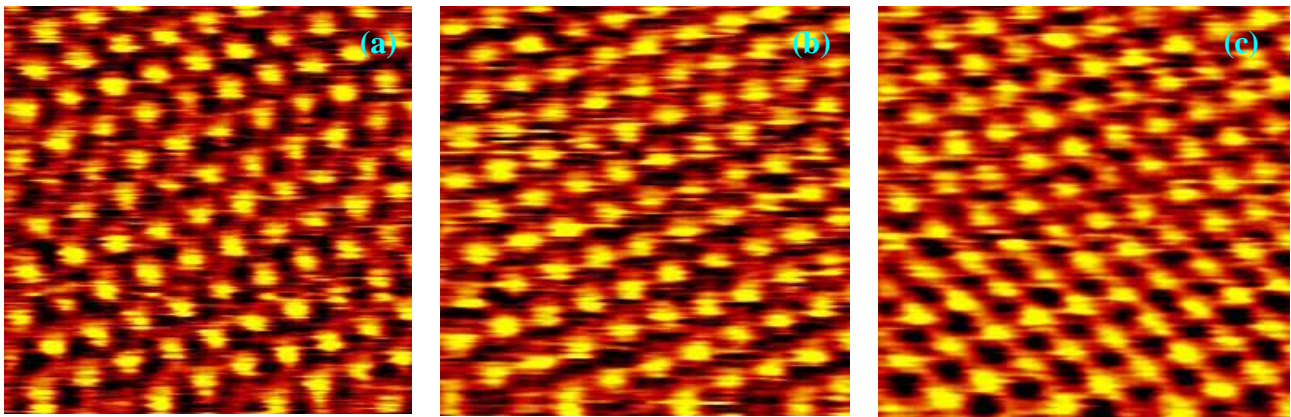


Figura 58. Imagini STM cu rezoluție atomică obținute (în INCDFM) pe grafit pirolitic înalt orientat (HOPG) (0001), cu diferite tensiuni aplicate pe vârful: (a) 630 mV; (b) 713 mV; (c) 884 mV.

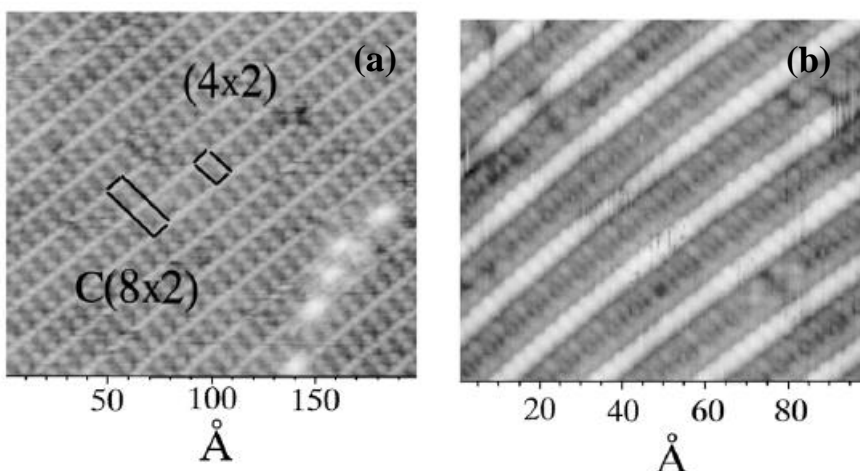


Figura 59. Imagini STM ale suprafeței InAs(001) (4 x 2) - c(8 x 2): (a) reprezintă o imagine a stărilor goale (empty-state image), obținută cu tensiune de - 0,7 V pe vârful; (b) reprezintă o imagine a stărilor ocupate (filled-state image), obținută cu o tensiune de + 1,2 V aplicată pe vârful [74].

Încă de pe acum, se poate sesiza din Fig. 58-59 faptul că microscopia tunel poate aduce mai multă informație decât simpla organizare a atomilor pe suprafață. Faptul că imaginile sunt diferite dacă se aplică tensiuni pozitive sau negative pe vârful (față de probă) înseamnă că tunelarea electronilor dinspre probă spre vârful (deci: sondarea stărilor ocupate din probă, *filled-state image*) se produce diferit decât în situația inversă (*empty-state image*), care corespunde tunelării electronilor dinspre vârful spre probă.

5.1.3. Spectroscopia cu efect tunel (STS)

Apare așadar posibilitatea de a se extrage prin microscopie tunel densitatea de stări, într-un mod destul de similar cu acela oferit de spectroscopia de bandă de valență, însă cu avantajul de a se putea sonda atât stările ocupate, cât și stările neocupate. (Acest lucru este oferit, de exemplu, de cuplarea între spectroscopia de fotoelectroni din banda de valență, UPS și spectroscopia de fotoemisie inversă, IPES sau bremsstrahlung isochromat spectroscopy BIS, pe care n-am discutat-o până acum.)

Studiul caracteristicilor curent-tensiune (I-V) folosindu-se microscopia tunel se mai numește și spectroscopie tunel de baleiaj, STS. Principiul este reprezentat în Fig. 60. În realitate, interpretarea datelor este mult mai complicată decât luarea simplei derivate a dependenței $I(V)$. Pe Wikipedia veți găsi formule complicate, iar originea lor intuitivă este că trebuie să se țină cont de densitățile de stări atât din material, cât și din vârf, plus alte efecte de polarizare (etc.). În plus, în vecinătatea originii ($V = 0$), dI/dV diverge, așadar nu se prea pot face determinări de densități de stări la nivelul Fermi.

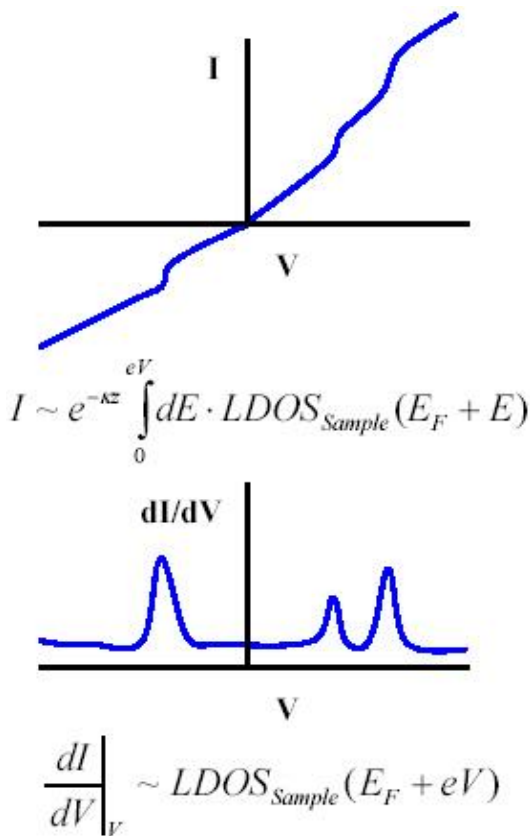


Figura 60. Principiul spectroscopiei tunel STS.

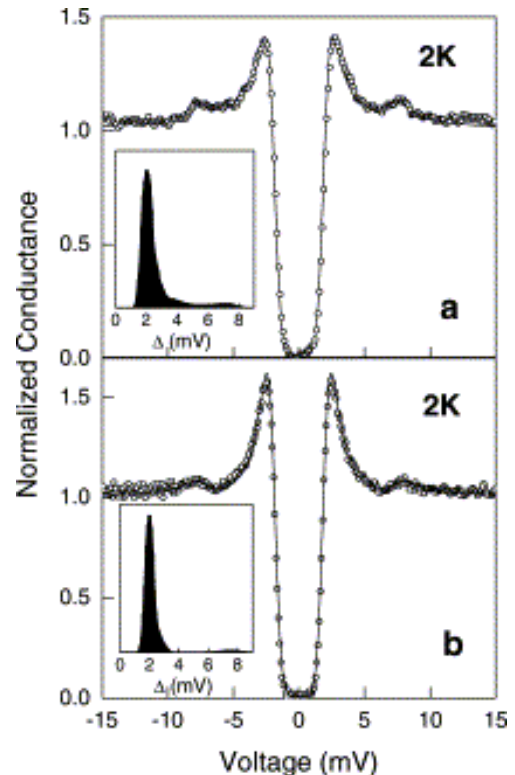


Figura 61. Rezultate STS obținute pe un supraconductor MgB_2 : (a) monocristal; (b) policristal. Se observă în mod clar apariția gap-ului supraconductor [82].

Totuși, metoda rămâne valabilă pentru determinarea caracterului izolator sau semiconductor al probelor, așa cum ne arată Fig. 61, unde s-a arătat clar că MgB_2 prezintă un gap (bandă interzisă) la temperaturi scăzute.

5.1.4. Manipularea atomilor

O altă aplicație posibilă a microscopului cu efect tunel este manipularea atomilor. Pentru vârfuri suficient de ascuțite, tensiunile aplicate pe vârf pot crea câmpuri electrice foarte intense care pot desprinde atomi individuali de pe suprafețe. Acești atomi pot fi transportați cu precizie în locuri

bine stabilite și pot fi "depuși" în aceste locuri. În momentul pe față, nu s-au găsit alte aplicații ale acestei manipulari la nivel atomic, altele decât diferite inscripționări, cum sunt cele prezentate în Fig. 62.

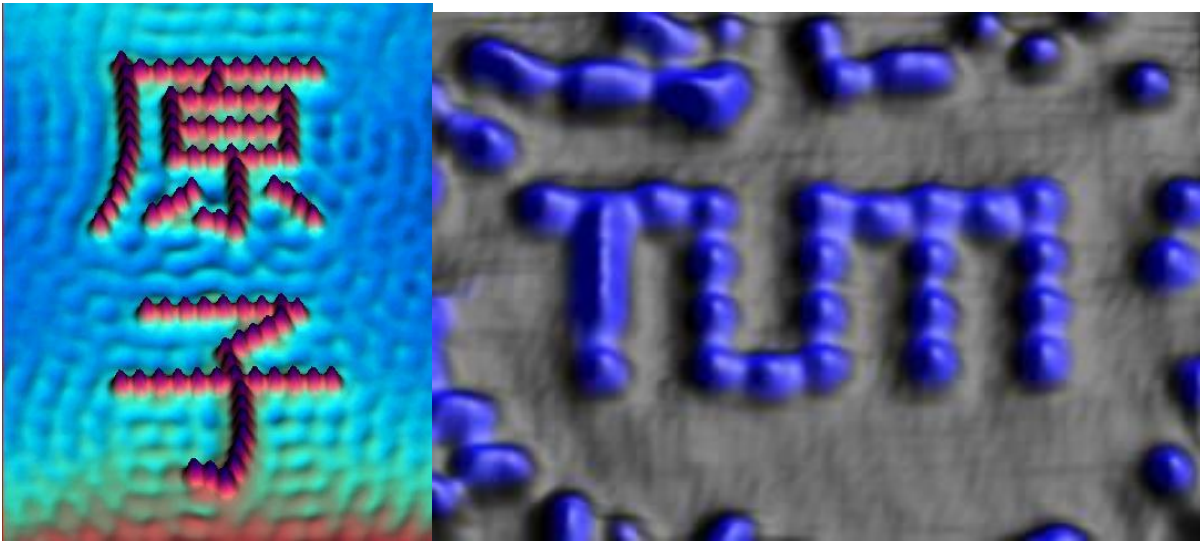


Figura 62. Inscripționări cu atomi folosindu-se tehnica STM (stînga: cuvântul "atom", scris cu caractere Kanji; dreapta: TUM = Technische Universität München).

5.2. Microscopia de forță atomică

Aici presupun că în institut sunt mult mai mulți experți decât mine; cu toate acestea, voi încerca să schițez elementele principale ale acestui ansamblu de tehnici.

5.2.1. Principiu. Tehnici asociate

Principiul de funcționare al tehnicilor de microscopie de forță atomică este reprezentat în Fig. 63. Un vârf ascuțit baleiază o suprafață, iar deplasările acestui vârf sunt măsurate cu precizie ridicată, folosindu-se deflexia unui fascicul laser pe un detector sensibil la poziție.

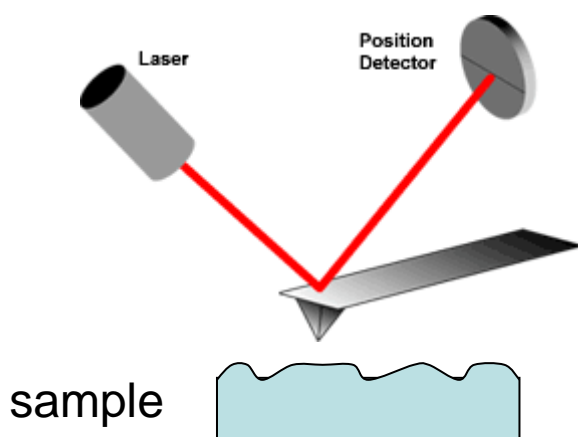


Figura 63. Principiul de funcționare al microscopului de forță atomică

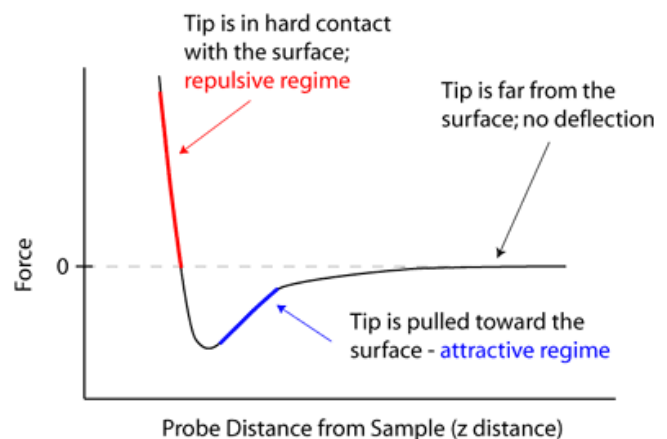


Figura 64. Forța de interacțiune între vârf și suprafață, împreună cu regimurile de funcționare AFM.

Fig. 64 reprezintă variația forței de interacțiune între vârf și suprafață cu distanța. (Se pare că figura reprezintă forța, deși pentru asemenea sisteme și energia potențială are o comportare

similară: diferența fiind doar că zero-ul forței corespunde minimului energiei potențiale, iar minimul forței corespunde punctului de inflexiune al energiei potențiale.) La distanțe mici, vârful se află în contact cu suprafața și atunci forța este puternic repulsivă. Există un zero al forței (minim al energiei potențiale) la o anumită distanță, iar în vecinătatea acestui minim al energiei potențiale vârful poate executa mici oscilații. De asemenea, într-o anumită regiune de distanțe mai ridicate, vârful este atras de suprafață. Conform cu această diagramă, există următoarele moduri de operare:

(i) Modul contact: Vârful baleiază suprafața în contact cu ea și astfel se poate măsura morfologia suprafeței. Vârful poate fi tensionat astfel încât deflexia fasciculului să fie constantă și se poate reprezenta forța de ajustare în funcție de coordonata pe suprafață (x, y).

(ii) Modul non-contact: vârful și microsuportul lui (*cantilever*) oscilează în regimul atractiv și se detectează variații ale frecvenței de oscilație, deci ale constantei elastice, care depinde de derivata forței în raport cu distanța.

(iii) Modul intermitent ("tapping"): oscilația se produce în jurul unei valori de echilibru mai apropiată de probă decât în cazul anterior. Așadar, vârful lovește periodic suprafața. Avantajul folosirii acestui regim este creșterea rezoluției spațiale. Față de modul contact, se elimină forțele laterale de frecare.

Pe baza microscopiei de forță atomică, s-au dezvoltat o multitudine de tehnici, pe care le enumerez succint, urmând ca într-un paragraf următor (§ 5.5.3.) să exemplific două dintre ele.

(a) Microscopia de forță laterală, *lateral force microscopy* (LFM): măsoară răsucirea cantilever-ului și estimează forțele de frecare pe suprafață.

(b) Microscopia de modulare a forței, *force modulation microscopy* (FMM): folosește oscilații de frecvență ridicată în regimul repulsiv. Măsoară constantele elastice ale suprafețelor împreună cu topografia lor.

(c) Microscopia de forță magnetică, *magnetic force microscopy* (MFM): folosește un vârf magnetic și analizează interacțiunea acestuia cu suprafețe magnetice. Utilă pentru vizualizarea domeniilor magnetice.

(d) Microscopia de forță electrostatică, *electrostatic force microscopy* (EFM): funcționează în modul non-contact și analizează energia stocată într-un capacitor format din vârf și probă, la o tensiune U constantă. Pe baza ecuației:

$$F_e = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right) U^2 < 0 \quad (45)$$

se poate estima forța electrostatică de interacțiune a vârfului cu suprafața. Utilă pentru analiza suprafețelor feroelectrice.

(e) Microscopia de baleiere a capacității, *scanning capacitance microscopy* (SCM): este o tehnică similară, însă care analizează $C(x,y)$ și, de aici, poate deduce concentrația de impurități ionizate pe o suprafață semiconductoră.

(d) Microscopia cu sondă Kelvin, *Kelvin probe microscopy* (KPM): măsoară variații ale lucrului mecanic de extracție la nanoscală, furnizând informații utile pentru fizica semiconductorilor, suprafețe cu proprietăți catalitice etc.

(e) Microscopia de forță piezo-responsivă, *piezo response force microscopy* (PRFM): măsoară forța de interacțiune dintre un vârf conductor pe care se aplică o tensiune și probă. Dacă proba prezintă proprietăți piezoelectrice, acest semnal reprezintă o vizualizare directă a domeniilor feroelectrice.

(f) Microscopia atomică de forță acustică, *acoustic force atomic microscopy* (AFAM): se analizează răspunsul vârfului atunci când proba vibrează și se determină cuplajele elastice care apar la suprafață.

5.2.2. Exemple

Microscopia de forță atomică se poate realiza în prezent cu rezoluție atomică, așa cum arată Figurile 65 și 66. În particular, Fig. 66 demonstrează cum se poate cupla microscopia AFM cu informație privind natura chimică a ionilor detectați, folosindu-se un vârf metalic polarizat.

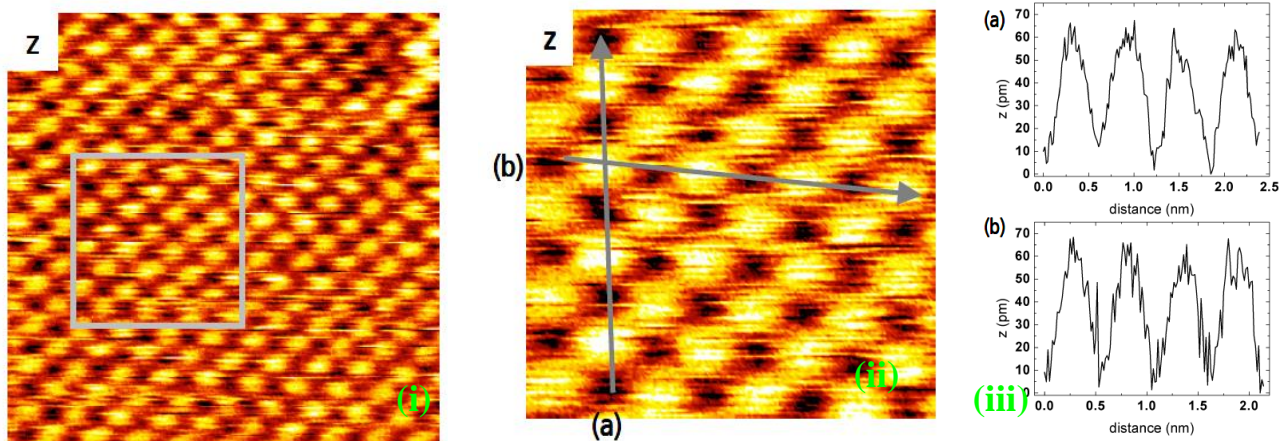


Figura 65. Imagine AFM a unei suprafețe monocristaline de KBr(001). (i) și (ii) reprezintă topografiile ale suprafețelor la scale diferite, iar (iii) reprezintă profilele topografice după direcțiile (a) și (b) din (ii) [Sursa: Specs Newsletter].

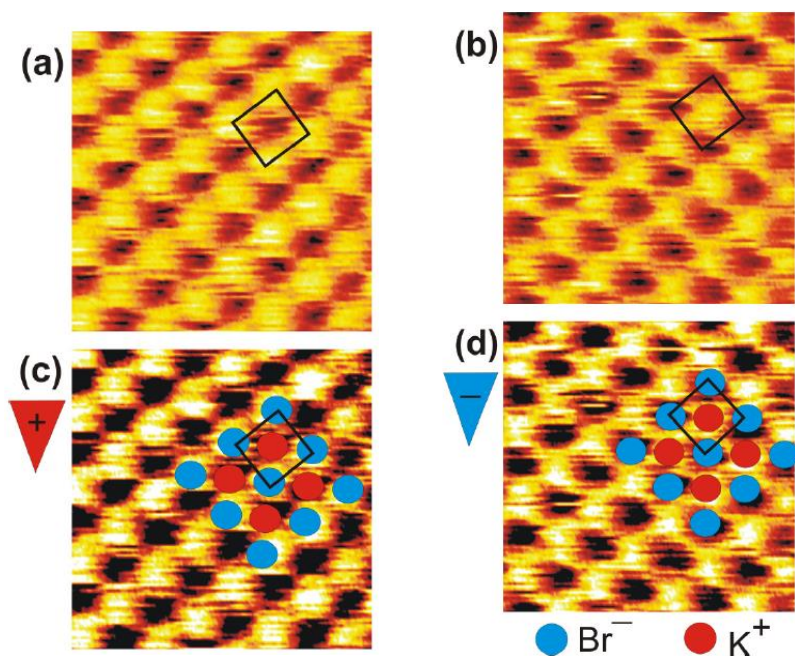


Figura 66. Imagini AFM ale suprafeței KBr(001) obținute cu vârfuri metalice polarizate pozitiv, respectiv negativ. Se observă că una dintre imagini este (aproape) negativul celeilalte, ceea ce arată sensibilitatea chimică cuplată cu rezoluția atomică a sistemului [Sursa: Specs Newsletter].

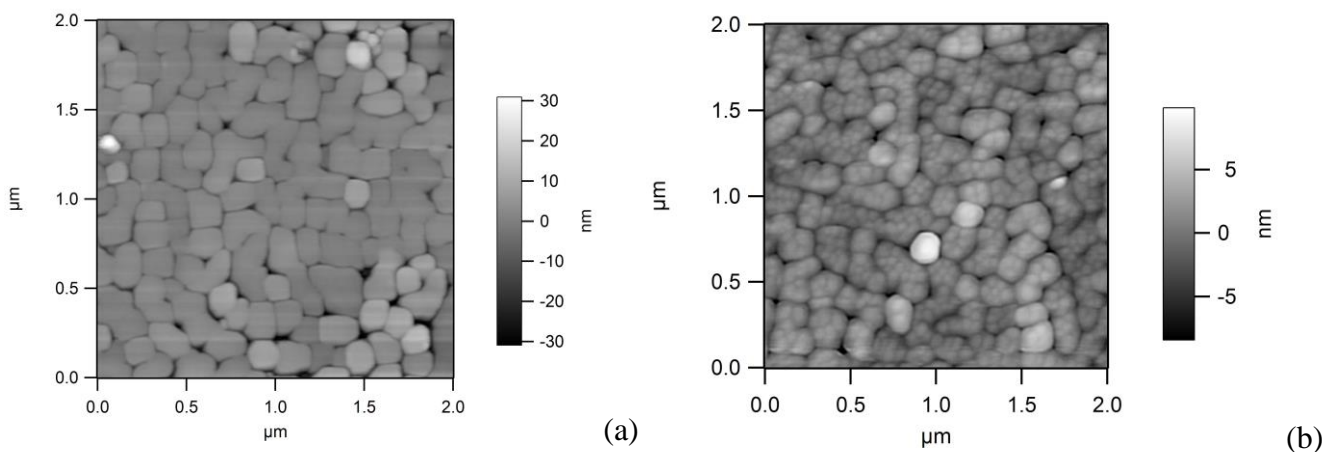


Figura 67. Imagini de topografie AFM pe o probă de titanat de bariu (a) așa cum a fost preparată și stocată la presiune atmosferică; (b) după recoacere la 400 °C în vid ultraînalt.

Un alt exemplu este reprezentat în Fig. 67. Aici este reprezentată topografia unei suprafețe de titanat de bariu, strat subțire depus prin PLD, după preparare și după stocare mai multe săptămâni la presiune ambiantă și imediat după recoacere în condiții de ultravid (10^{-10} mbar). Se observă că grăunții sunt nanostructurați, iar această nanostructurare nu este vizibilă pentru proba înainte de recoacere. Cel mai probabil, acest lucru se datorează contaminării suprafeței, care "șterge" striatiunile caracteristice nanostructurării grăunților.

5.2.3. Microscopia de forță piezoresponsivă (PFM)

Figura 68 prezintă principiul microscopiei PFM. Se aplică o tensiune între vârf și proba piezoelectrică, aceasta induce un câmp electric care deformează materialul.

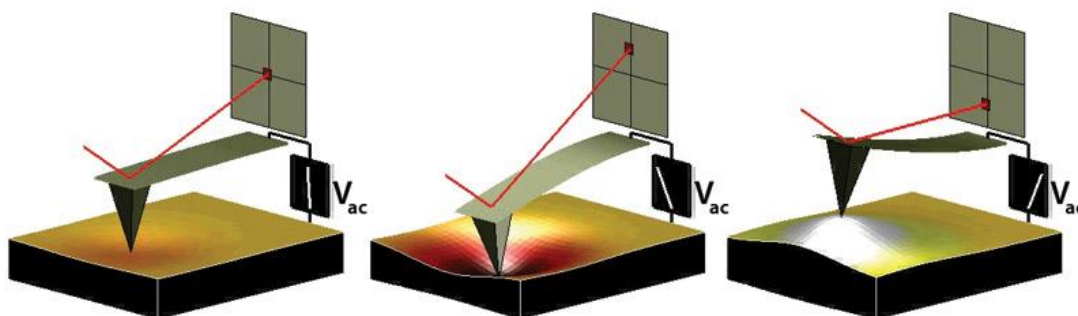


Figura 68. Microscopia de forță piezoresponsivă.

Deformarea materialului se analizează vizualizând deplasarea vârfului. Pentru materiale feroelectrice, această tehnică reprezintă o metodă directă de a se analiza distribuția domeniilor feroelectrice, după cum arată Fig. 69 [83].

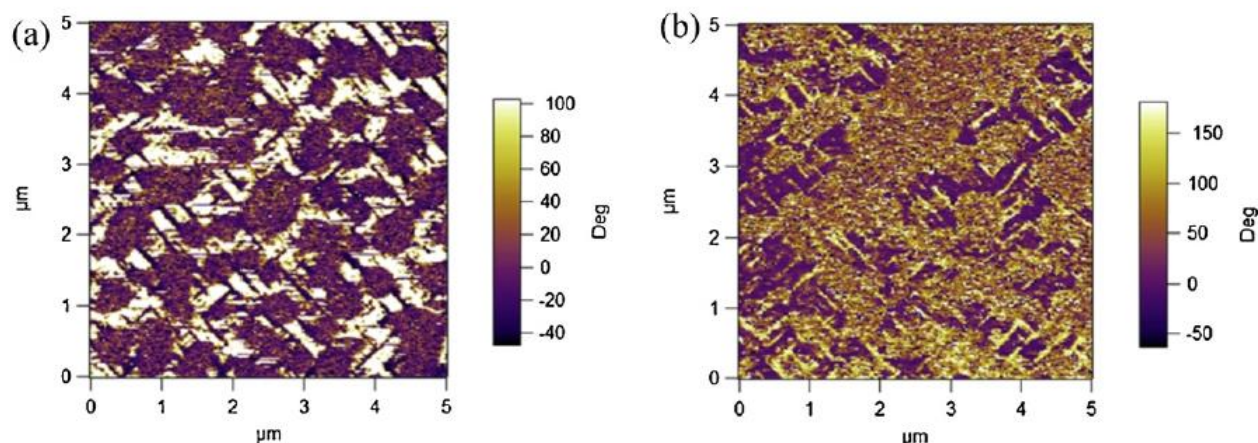


Figura 69. Imagini de fază de microscopie de forță piezoresponsivă pentru un strat epitaxial de PZT(001) [83]: (a) o regiune de probă fără contaminanți, domenii feroelectrice vizibile; (b) o regiune de probă cu un strat de contaminare, domenii feroelectrice mai puțin vizibile.

Un avantaj al acestei tehnici este reprezentat de posibilitatea de a se "grava" regiuni cu polarizare feroelectrică bine definită, după cum este exemplificat în Fig. 70 [84]. Pentru aceasta, se aplică pe vârf o tensiune relativ ridicată, astfel încât câmpul electric creat să orienteze polarizarea feroelectrică la suprafața probei. Această metodă este foarte utilă pentru prepararea de suprafețe cu stări de polarizare feroelectrică bine definită, în vederea efectuării unor alte studii.

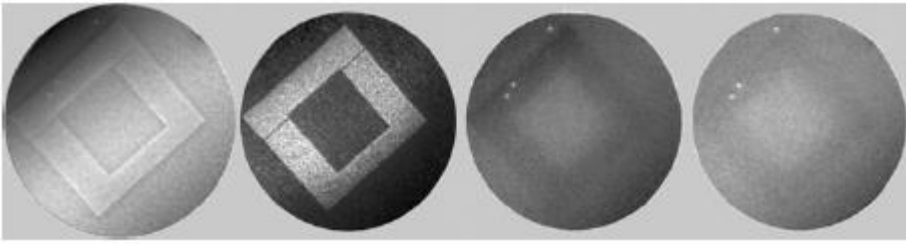


Figura 70. Imagine cu domenii feroelectrice gravate prin PFM pe o suprafață de PZT [84].

5.2.4. microscopia de forță magnetică (MFM)

Principiul acestei metode este reprezentat în Fig. 71. Vârful este constituit dintr-un material cu magnetizare permanentă, iar la baleierea suprafeței interacțiunea magnetică cu proba se va manifesta în forța măsurată. Fig. 72 prezintă cazul unui strat magnetic de Co, înainte și după aplicarea unui câmp magnetic în planul probei. Se observă ordonarea domeniilor magnetice pe direcția câmpului aplicat.

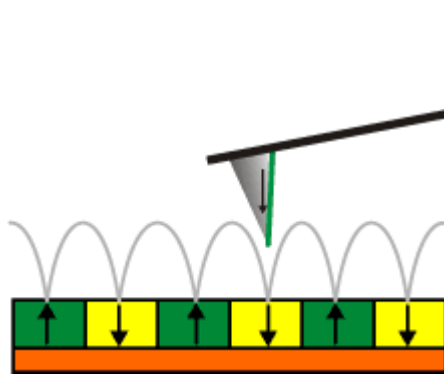


Figura 71. Principiul microscopiei de forță magnetică.

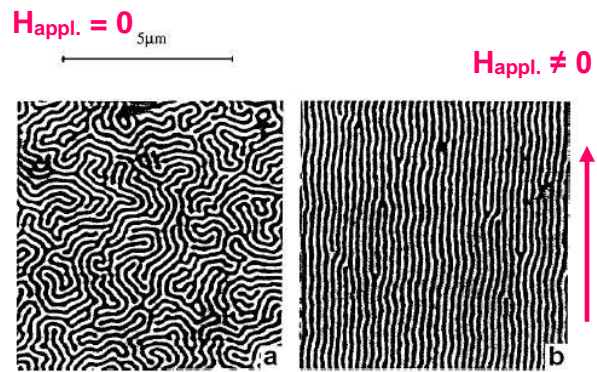


Figura 72. Imagine MFM a unui strat subțire (100 nm) de Co. Stânga: imagine obținută fără aplicarea unui câmp magnetic. Dreapta: imagine obținută după aplicarea unui câmp magnetic în direcția din plan indicată.

Fig. 73 prezintă topografia și imaginea MFM a unui harddisk. Se observă domeniile magnetice corespunzătoare informației care a fost stocată pe harddisk, deși în imaginea de topografie nu se poate observa nicio structură corespunzătoare acestor domenii.

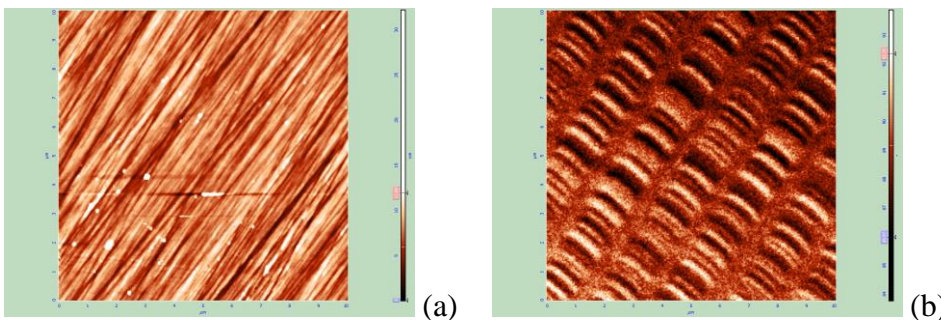


Figura 74. Imagine de topografie (a) și fază (semnal MFM, (b)) a unui harddisk. Domeniul scanat este de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$.

5.3. Spectro-microscopia de electroni

5.3.1. Microscopia de electroni lenți (LEEM)

Principiul microscopiei de electroni lenți (LEEM) și de fotoelectroni (PEEM) a fost dezvoltat la sfârșitul anilor 1990. Scopul acestei metode a fost acela de a se cupla caracteristicile spectroscopiei de fotoelectroni cu acelea ale microscopului electronic și, deci, de a se obține

senzitivitate elementală și chimică pe arii restrânse (de ordinul nanometrilor). Este evident că această tehnică ar avea foarte multe aplicații în fizica materialelor, întrucât cea mai mare parte a materialelor sunt neomogene, iar spectroscopia XPS nu oferă decât informații mediate pe o arie destul de ridicată. Dezvoltarea metodei de microscopie de fotoelectroni (PEEM) a trecut prin dezvoltări necesare ale microscopiei de electroni lenți (LEEM), care în momentul de față oferă rezultate mai spectaculoase decât metoda PEEM propriu-zisă.

Principiul de funcționare al unui microscop de electroni lenți (LEEM) este reprezentat în Fig. 75, prin comparație cu microscopia electronică de transmisie (TEM). În TEM, fasciculul de electroni traversează proba și este re-focalizat pe un ecran, care formează imaginea coeficientului de transmisie al probei. În planul focal opus direcției din care vin electronii (backfocal plane) se formează imaginea de difracție, deoarece fiecărui punct din acest plan îi corespund fasciculele împrăștiate la același unghi din probă.

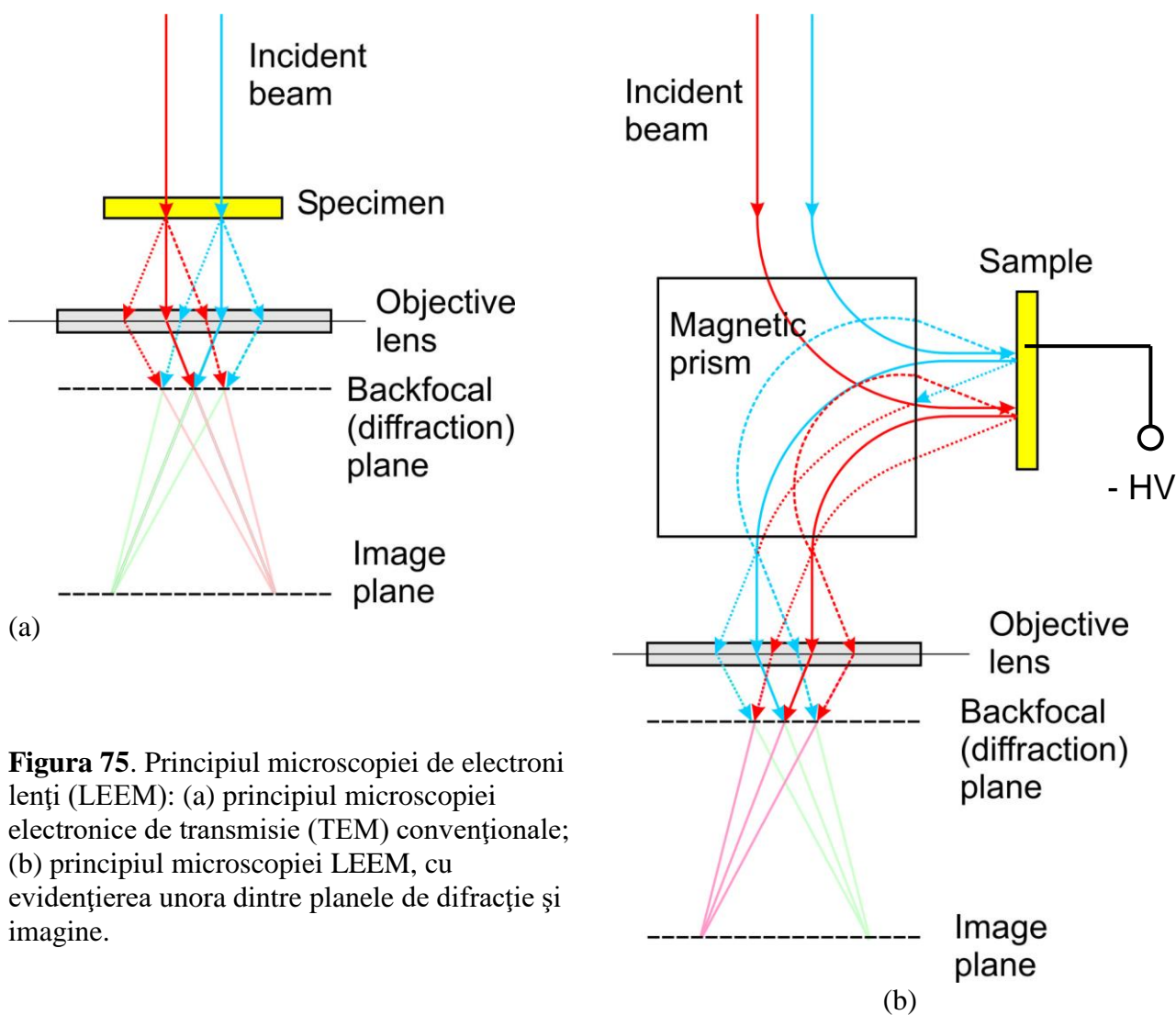
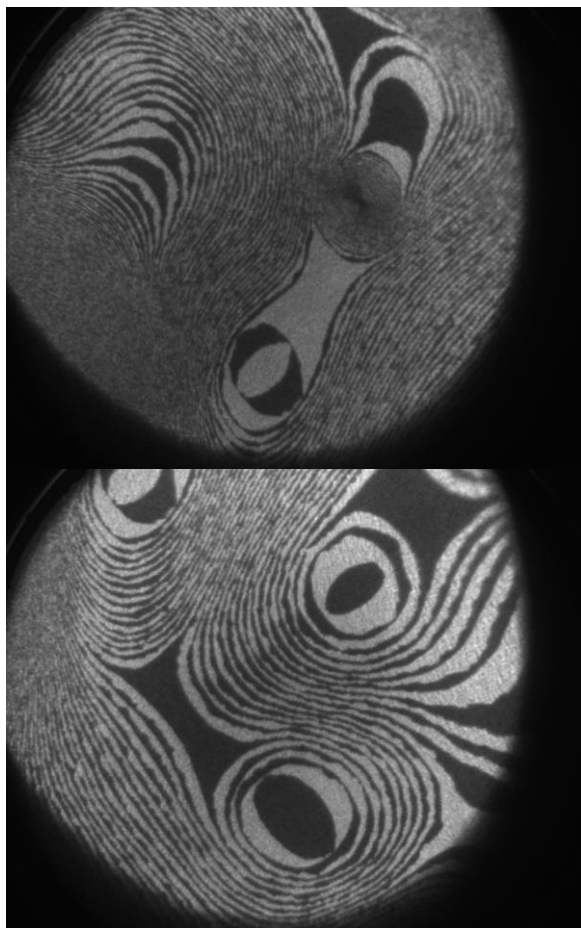


Figura 75. Principiul microscopiei de electroni lenți (LEEM): (a) principiul microscopiei electronice de transmisie (TEM) convenționale; (b) principiul microscopiei LEEM, cu evidențierea unora dintre planele de difracție și imagine.

În cazul LEEM, aceleași plane sunt prezente, numai că fasciculul de electroni, de energie inițială ridicată (20-30 keV) este deflecat de o biprismă magnetică spre probă, care este plasată la o înaltă tensiune negativă aproximativ egală în modul cu tensiunea inițială de accelerare a electronilor. Ca rezultat, electronii interacționează cu proba cu o energie cinetică foarte scăzută, aceea care, conform tuturor discuțiilor anterioare, corespunde unui parcurs liber mediu în material scăzut. Ca rezultat, electronii vor sonda numai primele straturi atomice ale probei, exact ca în tehnica LEED. În cazul extrem, electronii vor ajunge numai până în preajma probei și vor fi deflecați de suprafața acesteia, metoda care se mai numește și "mirror electron microscopy" și este utilă în analiza

probelor care prezintă polarizare electrică permanentă (feroelectrice), fiind o metodă alternativă de sondare a domeniilor feroelectrice.

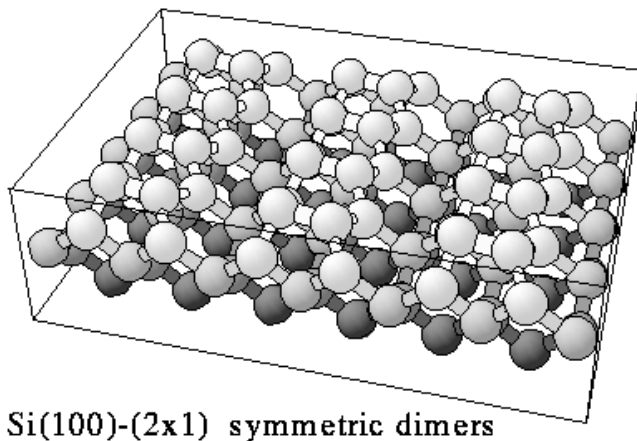
Rezultă că imaginea din planul de difracție al unui dispozitiv LEEM va fi exact o imagine LEED. Faptul că acest plan reprezintă un plan intermediar în parcursul electronilor permite selecționarea unui spot LEED și obținerea unei imagini numai a regiunilor de probă care dau contribuție la acest maxim de difracție. Această tehnică se mai numește și imagistică în câmp întunecat ("dark field imaging"). Un exemplu de aplicare al acestui principiu este reprezentat în Fig. 76. Proba este o suprafață de Si(001), care în mod normal prezintă reconstrucții (2 × 1) și (1 × 2) datorate formării de dimeri de Si pe suprafață. Pentru o suprafață plană, nu există o direcție preferențială de formare a dimerilor (110) sau (1 $\bar{1}$ 0), așa că se vor forma domenii unde orientarea lanțurilor de dimeri (Fig. 77) este după una din cele două direcții din plan specificate mai înainte. Imaginea LEED corespunzătoare va prezenta simultan spot-urile LEED (2 × 1) și (1 × 2). Vom prezenta aceste imagini LEED mai în detaliu în § 6.2.2. Fig. 76 s-a obținut selecționându-se unul din spot-urile LEED, de exemplu (2 × 1), iar zonele luminoase din imaginea prezentată prezintă regiunile unde se realizează această reconstrucție. Dacă se selecționează spot-ul (1 × 2), se obține exact negativul imaginii din Fig. 76.



←

Figura 76. Imagini în câmp întunecat corespunzătoare uneia din cele două reconstrucții (2 × 1) - (1 × 2) pentru o suprafață de Si(001). Diametrul imaginii (field of view, FOV) este de 3 μm.

Figura 77. Formarea dimerilor la suprafața Si(001).↓



Un alt rezultat interesant privind microscopia de oglindire a electronilor folosind un LEEM este prezentat în Fig. 78. Proba proaspăt preparată a prezentat un decalaj mai scăzut al punctului de inflexiune în curba reflectivității electronilor în funcție de energia lor cinetică față de probă decât proba care a fost tratată termic în atmosferă de oxigen. De asemenea, ambele curbe sugerează că polarizarea intrinsecă (imprint) a probei este mai degrabă P⁽⁺⁾, adică orientată dinspre material spre exterior, aceasta fiind polarizarea scrisă cu PFM în zona interioară.

Este util să subliniem două avantaje ale microscopiei LEEM față de cea mai întâlnită tehnică de caracterizare morfologică a suprafețelor, microscopia electronică de baleiaj (SEM). (a) În primul rând, conform Fig. 75, imaginea LEEM se obține simultan, fără baleiere, deci într-un timp mult mai

scăzut. Aceasta permite posibilități de monitorizare în timp real a diverselor procese care pot apărea la tratamente termice ale suprafețelor, reacții, restructurări etc. (b) În al doilea rând, faptul că electronii interacționează cu proba la o energie cinetică relativ scăzută poate constitui un avantaj pentru analiza probelor delicate (materie biologică, polimeri, compuși organici). Singurul dezavantaj este rezoluția laterală ușor mai redusă a unui LEEM (cca. 4 nm) față de un SEM (2 nm curent atinși de mai toate dispozitivele SEM).

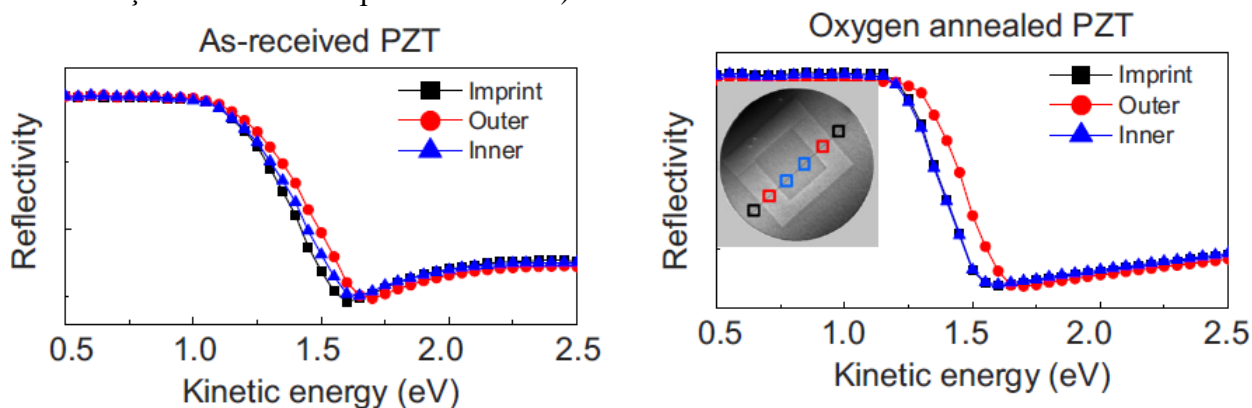


Figura 78. Imagine de microscopie de oglindire a electronilor (*mirror electron microscopy*) pentru o probă PZT monocristalină imediat după preparare (stânga) și după recoacere în atmosferă de oxigen (dreapta) și scriere de domenii feroelectrice cu PFM [84].

5.3.2. Microscopia de fotoelectroni (PEEM)

Microscopia de fotoelectroni folosind același dispozitiv este un montaj întrucâtva mai simplu decât cel necesar pentru LEEM (Fig. 79). Se înlocuiește tunul de electroni cu o sursă de radiație UV și se analizează fotoelectronii care ies din probă și care sunt accelerați din cauza potențialului repulsiv la care se află aceasta. Rezoluția laterală unui dispozitiv PEEM de tipul celui reprezentat în Fig. 79 este mai scăzută decât în modul LEEM, ea fiind de cca. 20 nm. Cu toate acestea, avantajul (b) menționat în paragraful anterior pentru LEEM este încă și mai valabil pentru PEEM, deoarece în acest caz proba nu mai interacționează decât cu radiație ultravioletă. Rezoluția poate fi suficientă pentru vizualizarea celor mai multe structuri din domeniul biologic sau al microtehnologiei, după cum arată Fig. 80.

Un alt avantaj al metodei PEEM este acela de a putea realiza într-adevăr spectromicroscopie de fotoelectroni. Pentru ca acest deziderat să fie realizat, dispozitivul ar fi trebuit să fie conectat la un analizor de electroni: în practică, se arată că acest lucru nu este necesar și că este suficient să se cupleze două fante, una la intrarea fasciculului provenind dinspre probă în biprisma magnetică, iar alta la ieșirea din biprisma magnetică spre lentilele proiecteurului, și se realizează în mod automat selecția unor electroni cu energie cinetică bine definită, cu o rezoluție energetică de cca. 0,25 eV. Folosirea acestei facilități permite deci obținerea de imagini de fotoelectroni cu energie bine definită. Aceasta se poate realiza în spațiul real, permițând, de exemplu, detectarea incluziunilor metalice dintr-o probă semiconductoare (numai metalele prezintă semnale de fotoelectroni în vecinătatea nivelului Fermi). Această imagistică se poate realiza și în spațiul reciproc, permițând obținerea simultană de structuri de bandă (la fel ca în spectroscopia ARUPS), prin proiectarea imaginii obținute dintr-un plan de difracție. Ca exemplu, Fig. 81 prezintă o astfel de imagine obținută la o energie de legătură de cca. 0,1 eV deasupra nivelului Fermi, pentru o probă de Ag care prezintă multiple fațete monocristaline. În anumite zone ale probei, s-a putut detecta o tăietură după planul (111) a suprafeței Fermi (cu simetrie de ordinul 6), iar în alte regiuni se obține o simetrie de ordin 4, caracteristică orientării (001).

În final, menționăm că la facilitățile de radiație de sincrotron se află instalate dispozitive PEEM care urmăresc realizarea de măsurători spectromicroscopice în domeniul razelor X, folosind posibilitățile de ultrafocalizare a radiației X ale acestor surse. Studiile de XPEEM sunt, cu toate

acestea, încă la început; se așteaptă ca anii următori să prezinte o creștere substanțială a acestor rezultate.

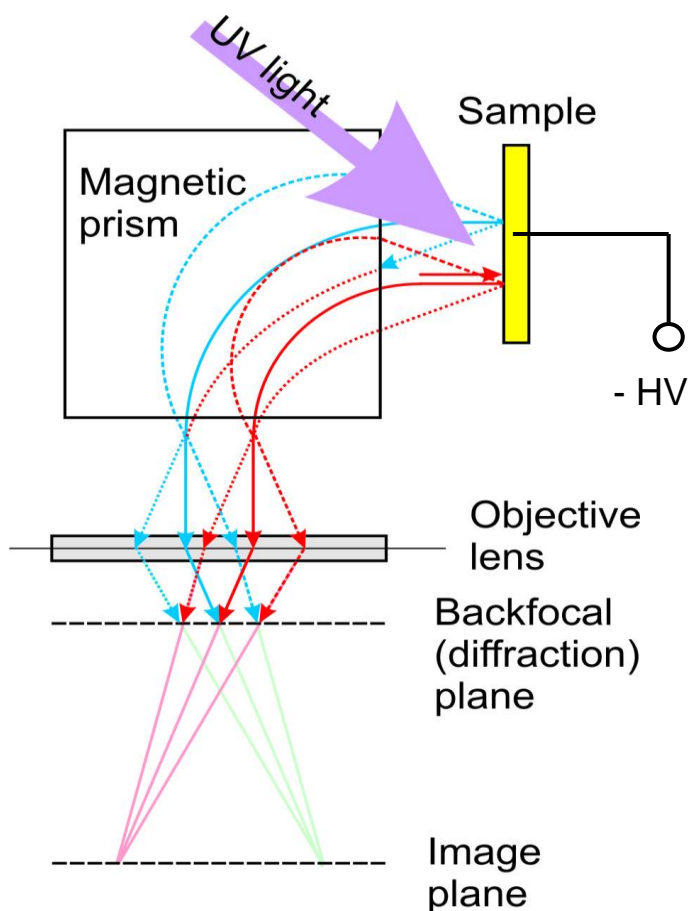


Figura 79. Principiul unui montaj de microscopie de fotoelectroni (PEEM).



Figura 80. Imagine PEEM a unei suprafețe nano-procesate cu e-beam lithography. FOV = 16 μm.

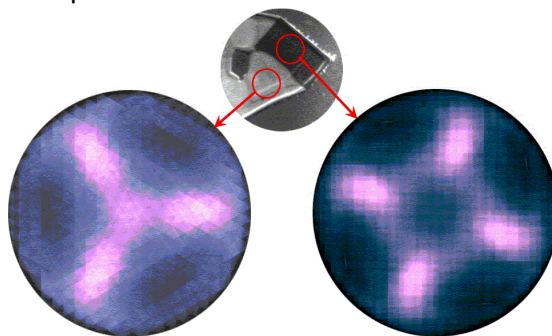


Figura 81. Suprafețe Fermi înregistrate de un PEEM cu rezoluție micrometrică pe o probă de Ag care prezintă simultan fețe (111) și (001).

6. Instalații experimentale din INCDFM

6.1. Tehnica vidului ultraînalt (UHV). Instalații existente în INCDFM

6.1.1. Cateva evaluări ale vitezelor de contaminare

Necesitatea folosirii vidului ultraînalt în studiul suprafețelor și interfețelor decurge în mod natural din sensibilitatea la suprafață ridicată a tuturor acestor tehnici. Este bine să se știe că marea majoritate a suprafețelor care ne înconjoară prezintă un strat inerent de contaminare de cel puțin câțiva nm grosime, așadar un studiu direct al unei asemenea suprafețe (de exemplu, prin XPS) va da cea mai importantă parte a semnalului provenind din acest strat de contaminare. Sinteza și caracterizarea de suprafețe "atomic curate" nu este deloc o sarcină ușoară; ne reamintim numai de faptul că spectroscopia de fotoelectroni nu s-a putut dezvolta până când n-au fost accesibile metodele necesare pentru obținerea vidului ultraînalt.

O estimare rapidă a densității de molecule de gaz rezidual n la o anumită presiune P pornește de la ecuația Boltzmann:

$$n = \frac{P}{k_B T} \quad (46)$$

Se estimează fluxul de molecule pe unitatea de suprafață $j \approx n \langle v \rangle$, unde $\langle v \rangle$ este viteza pătratică medie a moleculelor de masă m :

$$\langle v \rangle \approx \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \quad (47)$$

Vom considera că fiecare moleculă care cade pe o suprafață atomic curată reacționează cu aceasta. Numărul mediu de atomi care interacționează cu gazul rezidual în unitatea de timp, pentru o arie S , este dat de:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = j \cdot S \approx \frac{N_r}{\tau_c} = \frac{\sigma_r S}{\tau_c} \quad (48)$$

unde $N_r = \sigma_r S$ este numărul de site-uri reactive de pe suprafață, egal cu densitatea superficială de site-uri reactive σ_r înmulțită cu aria suprafeței S . τ_c este timpul după care suprafața se contaminează. Evaluăm densitatea σ_r pornind de la densitatea de atomi dintr-un strat de suprafață: cca. 1 atom pentru 4 \AA^2 , adică $\sigma_r \approx 2,5 \times 10^{19} \text{ m}^{-2}$. Rezultă imediat timpul după care suprafața se contaminează:

$$\tau_c = \frac{\sigma_r}{j} = \frac{\sigma_r}{n \langle v \rangle} = \frac{\sigma_r}{P} \sqrt{\frac{mk_B T}{3}} \approx 1,6 \text{ sec. pentru } P = 10^{-6} \text{ mbar} \approx 10^{-4} \text{ Pa, } T = 300 \text{ K}$$

și $m = 18 \times 1,67 \times 10^{-27} \text{ kg}$ (molecula de apă) (49)

Cu alte cuvinte, într-un vid nu prea înaintat este exclus să se poată vorbi despre "supraviețuirea" unei suprafețe curate mai mult de câteva secunde. La un ultravid destul de înaintat, de 1×10^{-10} mbar, suprafața se contaminează în ceva mai puțin de 5 ore.

Nu întâmplător am ales molecula de apă în exemplificarea dinainte. Molecula de apă fiind polară și prezentă în atmosferă, ea este prezentă și în gazul rezidual din incintele vidate. Numai că, spre deosebire de moleculele nepolare (N_2 și O_2), molecula de apă se atașează pe toate suprafețele din interiorul incintei și se elimină destul de greu. Obținerea vidului înaintat necesită deci următoarele condiții:

- o foarte bună etanșare a incintei; aceasta se realizează, de regulă folosindu-se garnituri de Cu de unică folosință, strânse între cuțite circulare ale unor flanșe din oțel inoxidabil;
- un sistem eficace de pompare, folosindu-se pompe turbomoleculare, ionice, sublimatoare de titan, criopompe. Pompele de difuzie sunt, în general, interzise, din cauza vaporilor de ulei;
- o condiționare prealabilă a instalației înainte de utilizare, fie printr-o pompare prealabilă îndelungată (cca. o lună), fie prin încălzirea incintei (*bake-out*) la o temperatură de cca. 200-250 °C, pentru eliminarea apei (și altor contaminanți polari, uleiuri, alcooli) adsorbite în interiorul incintei. Garniturile de Cu se folosesc și pentru că rezistă acestor procedee de *bake-out*.

Rezultă, de asemenea, că experimentele sunt laborioase și necesită atenție sporită din partea operatorilor, deoarece incintele pentru ultravid nu pot fi deschise prea des, din cauza dificultății de a se obține vidul ultraînalt.

6.1.2. Clusterul de fizica suprafețelor și interfețelor. Tehnici accesibile

În Fig. 82 am reprezentat instalația complexă de fizica suprafețelor și interfețelor care funcționează de aproape 4 ani, aproape fără întreruperi, în INCDFM. Am prezentat două vederi ale instalației, pentru a exemplifica toate dispozitivele despre care am discutat mai înainte. Instalația cuprinde trei unități: (a) incinta de epitaxie din fascicul molecular (MBE); (b) incinta de microscopie cu efect tunel (STM); (c) incinta de spectroscopie de fotoelectroni cu rezoluție

unghiulară și de spin. La aceste trei incinte se adaugă un sas pentru stocarea și distribuția probelor și o incintă pentru introducerea probelor (*load-lock*), practic singura zonă care este pusă, din când în când, la presiune atmosferică. Toate incintele funcționează în ultravid (în regiunea inferioară a domeniului 10^{-10} mbar, s-a atins și zona de 10^{-11} mbar), în afara incintei *load-lock* unde vidul de bază este în zona 10^{-8} mbar.

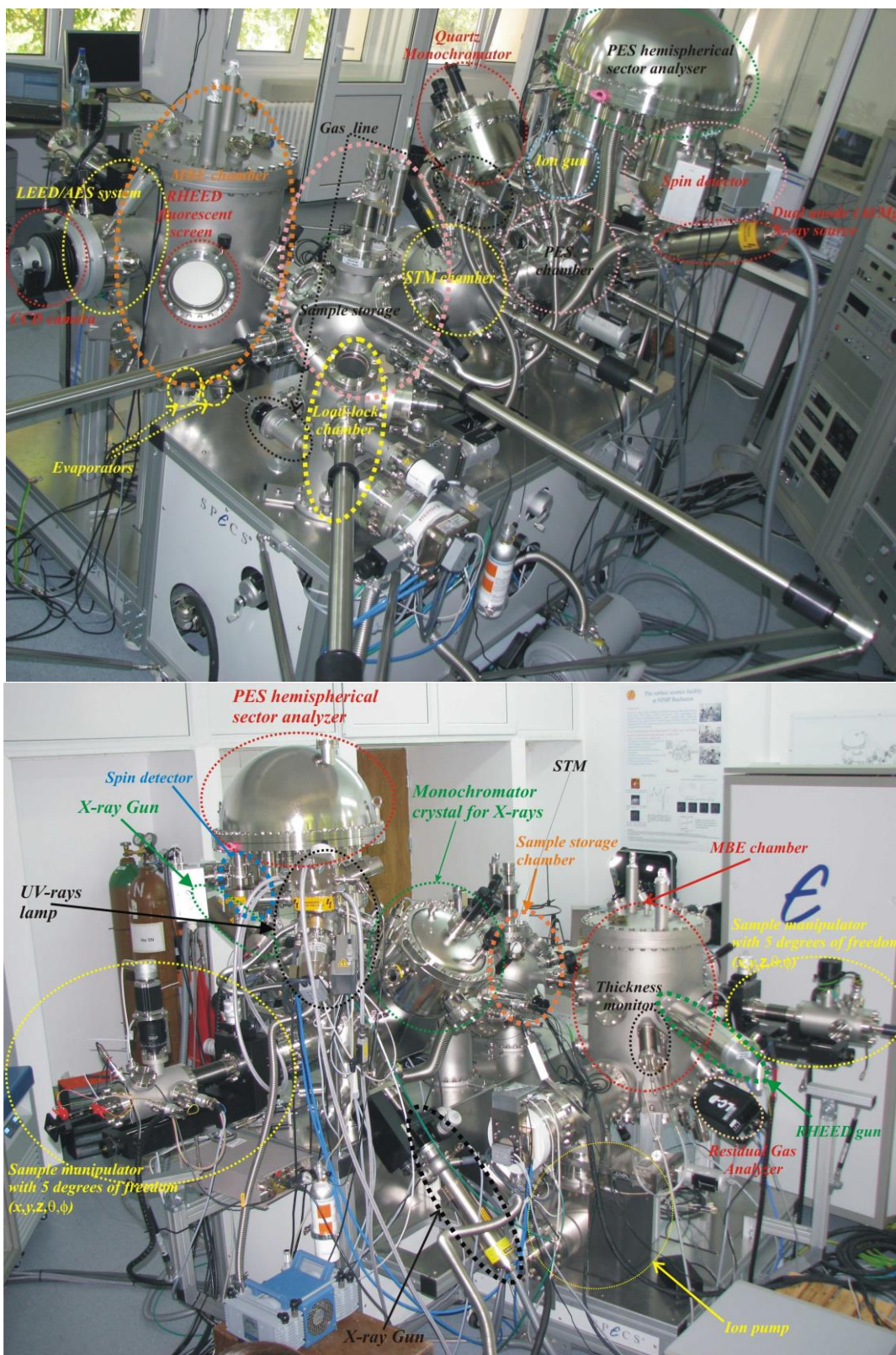


Figura 82. Instalația complexă de fizica suprafețelor și interfețelor (CP 19-21).

În Fig. 83 am reprezentat schema principalelor dispozitive prezente în instalația de epitaxie din fascicul molecular. Manipulatorului de probe permite rotația probei după o axă din planul suprafeței (θ) și în jurul axei perpendiculară pe suprafață (φ) - în special pentru RHEED, precum și toate cele trei grade de libertate de translație posibile. Manipulatorul poate răci proba până la cca. 80 K și o poate încălzi pînă la peste 1000 °C. În partea inferioară a instalației se află localizate evaporatoarele, de tip celule Knudsen (cinci la număr) sau cu bombardament electronic (patru ținte diferite). Incinta mai dispune de o microbalanță cu cuarț pentru calibrarea prealabilă a evaporatoarelor, de un tun de ioni pentru curățarea probelor, un spectrometru de masă cuadrupolar pentru analiza gazului rezidual și nu în ultimul rând de dispozitivul LEED-Auger.

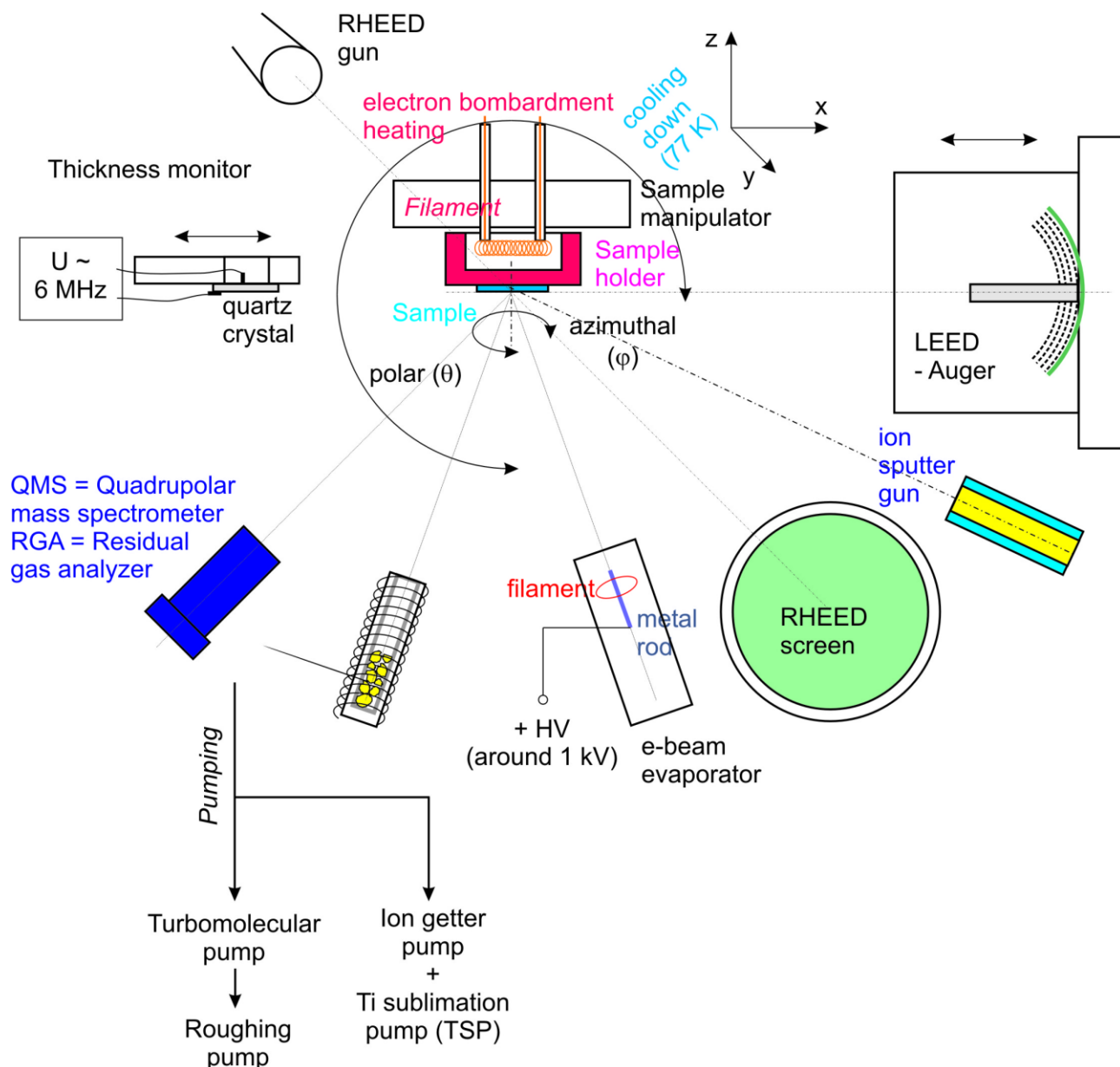


Figura 83. Schema dispozitivelor cu care este prevăzută incinta de epitaxie din fascicul molecular (MBE).

Folosind numai incinta MBE, se pot desfășura preparări de sisteme complexe (suprafețe atomice curate, straturi subțiri, multistraturi, aliaje), care pot fi caracterizate *in situ* prin următoarele tehnici: (a) LEED; (b) AES; (c) RHEED; (d) analiză de desorbție termică, folosindu-se spectrometrul de masă cuadrupolar; (e) caracterizare prin SIMS (*secondary ion mass spectroscopy*), folosindu-se tunul de ioni și spectrometrul de masă cuadrupolar.

Instalația STM permite realizarea (a) experiențelor de microscopie cu efect tunel, la temperatură variabilă (80-600 K, vezi Fig. 84). Permite și realizarea (b) de măsurători STS. De asemenea, incinta mai conține și un dispozitiv de stocare a probelor cu posibilitatea de încălzire in situ a probelor semiconductoare prin efect Joule produs printr-un curent care trece prin probe (metodă standard de încălzire a semiconductorilor).



Figura 84. Microscopul cu efect tunel, de temperatură variabilă (80-600 K).

Incinta de spectroscopie de fotoelectroni cuprinde:

- același tip de manipulator de probe ca în instalația MBE, cu 5 grade de libertate ($xzy\theta\phi$), posibilități de răcire și de încălzire;
- un tun de raze X cu anod dual (Al K_{α} 1486,7 eV, Mg K_{α} 1253,6 eV), pentru spectroscopie XPS standard;
- un tun de raze X monocromatizat (Al $K_{\alpha 1}$ 1486,74 eV, Ag $L_{\alpha 1}$ 2984,31 eV), pentru spectroscopie XPS de înaltă rezoluție și (folosind anoda de Ag) de energie ridicată;
- un analizor de electroni semisferic cu raza de 150 mm, rezoluție ridicată;
- detectorul analizorului permite și detectarea electronilor cu polarizare de spin;
- un tun de electroni de joasă energie, max. 500 eV (tun electronic aspersion, *flood gun*) pentru neutralizarea efectelor de încărcare a probelor;
- un tun de electroni de energie ridicată, max. 5 keV, pentru spectroscopie de electroni Auger și de pierdere de energie a electronilor (EELS);
- un tun de ioni cu posibilități de focalizare a fasciculului (100 μm) și de baleiere a suprafeței probei, pentru investigații de profile compoziționale;
- o lampă UV de intensitate ridicată (UVS 300).

Metodele de analiză disponibile sunt: (a) XPS; (b) XPD; (c) UPS; (d) ARUPS; (e) UPS cu rezoluție de spin; (f) ARUPS cu rezoluție de spin; (g) AES; (h) AED (Auger electron diffraction); (i) EELS (*electron energy loss spectroscopy*); (j) MEIS (*medium energy ion scattering*, o altă tehnică extrem de sensibilă la suprafață, folosește tunul de ioni și analizorul semisferic, care poate fi configurat să detecteze ioni, nu electroni).

Există, deci, posibilități de analiză *in situ* prin 17 tehnici diferite. Prin forța lucrurilor, nu am ajuns în toți acești ani să fim experți în toate aceste tehnici. Cel mai frecvent, se folosește tehnica LEED din incinta MBE și XPS din incinta de analiză. S-au efectuat, cu frecvență mai scăzută, și analize UPS și ARUPS, AES, RHEED, XPD, STM, spectroscopie de fotoelectroni cu rezoluție de spin. Nu s-au efectuat până acum analize SIMS și MEIS, iar EELS am efectuat doar cu titlu exploratoriu.

6.2. Câteva rezultate simplu de explicat obținute în INCDFM

6.2.1. Dezvoltări privind analiza datelor experimentale

a) Simularea spectrelor experimentale, "deconvoluții"

Este vorba despre a se găsi componentele individuale dintr-un spectru XPS complex, vezi Fig. 4. Profilul liniilor XPS se poate aproxima printr-o funcție Voigt, care este o convoluție dintr-o funcție Lorentz și o funcție Gauss:

$$V(W_L, W_G, x) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{W_L}{2\pi} \cdot \frac{1}{(W_L/2)^2 + (x-y)^2} \cdot \frac{2}{W_G} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp\left(-\frac{4y^2 \ln 2}{W_G^2}\right) dy \quad (50)$$

unde $W_{L,G}$ reprezintă lărgimile la semiînălțime ale funcțiilor Lorentz și Gauss, respectiv, pe care le-am presupus normate (integrala lor este unitatea). Funcția Lorentz intervine din considerente de mecanică cuantică, lărgimea ei fiind legată de suma lărgimilor datorate timpului de viață limitat al vacanței profunde și de lărgimea intrinsecă a liniei excitatoare (convoluția a două funcții Lorentz este tot o funcție Lorentz, cu lărgimea dată de suma lărgimilor celor două funcții inițiale). Funcția Gauss modelează transmisia analizorului de electroni (se mai numește și "lărgime experimentală").

În mod curent, folosim acum profilul Voigt pentru simularea spectrelor și integrala profilului Voigt pentru fondul inelastic, așa cum au fost approximate în lucrarea [85]. Implementarea în Igor a acestor funcții de simulare a fost făcută progresiv și permite stabilirea de corelații între diferiții parametri de fit. De exemplu, permite fixarea raportului de intensități pentru două linii dintr-un dublet cu despicare spin-orbită, unde multiplicitatea fiecărei componente, corespunzând unui moment j este $2j + 1$. Alteori, este indicat ca toate componentele să aibă aceeași lărgime sau, în cazul folosirii de lărgimi diferite, acest lucru să fie justificat (vezi discuția privind dezexcitățile Coster-Kronig din § 3.4). Oricum, lărgimea de tip Gauss trebuie să fie aceeași pentru tot spectrul. Funcția Voigt pe care o folosim ne produce amplitudinile integrale ale liniilor, extrem de utile atunci când dorim să efectuăm o estimare cantitativă. Putem fixa anumite componente și le putem lăsa libere odată ce alți parametri au fost optimizați la valori credibile. (Evident, și acest tip de analiză este la limita dintre știință, artă și sport.) Un alt exemplu este discutat mai jos.

b) Fondul inelastic al liniilor XPS dependent de componentă

Aspectul general al spectrelor de fotoelectroni (vezi Fig. 16(a), de exemplu) conțin o "coadă inelastică" (inelastic tail) spre energii de legătură mai ridicate, a cărei origine sunt fotoelectronii care suferă diferite procese de coliziune inelastică înainte de a părăsi proba, așadar au pierdut energie cinetică. În mod normal, se consideră că aspectul acestei cozi este cumva similar cu spectrul XPS integrat, adică, de exemplu, dacă aspectul liniei ar fi pur Lorentz, coada poate fi descrisă de o funcție de tip arctangentă (integrala funcției Lorentz). Dacă linia ar fi de tip Gauss, atunci integrala ei este funcția eroare *erf*. Pentru profilul Voigt, integrala este dată (aproximativ) în Ref. [85]. În mod tradițional, se adăuga o singură funcție de tip "background Shirley" [86] componentelor individuale care sunt folosite în simularea spectrelor XPS. Pe măsură ce am analizat din ce în ce mai multe date, am realizat că se obține o îmbunătățire notabilă a fitului dacă admitem ca fiecare componentă introdusă în simulare să aibă, individual, propriul background asociat, cu punctul de inflexiune al integralei profilului Voigt la energia de legătură a acelei componente [87].

Explicația a fost destul de simplă și merge în extrem de multe cazuri: în cazul în care spectrul XPS complex conține contribuții datorate atomilor din volumul sau de la suprafața probelor, componentele corespunzătoare atomilor de la suprafață nu ar trebui să prezinte background datorat pierderilor de energie prin ciocniri inelastice, întrucât fotoelectronii care provin din acești atomi nu ar trebui să piardă energie, ei fiind ejectați direct în vid. Numai atomii din volumul probelor (deci: numai componentele XPS "de volum") ar trebui să prezinte aceste cozi inelastice. Spectrul O 1s din Fig. 16(a) este un exemplu tipic. Practic, întregul fond inelastic este preluat de o singură

componentă (curba verde, corespunzătoare unei energii de legătură de 530,04 eV) care este în mod clar datorată oxigenului din volumul probei de PZT.

c) *Despicarea spin-orbită dependentă de starea de ionizare*

Acest fenomen pare evident, însă n-a fost niciodată menționat în literatură. O teorie elementară este schițată în continuare. Interacția spin-orbită (*spin-orbit interaction*) este dată de [45]:

$$SOI = \frac{1}{2m^2c^2} (\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}) \frac{1}{r} \frac{\partial U}{\partial r} \quad (51)$$

unde U este energia potențială de interacțiune a unui electron cu nucleul și cu restul electronilor (mediată). Dacă se exprimă energiile în Rydberg și distanțele în raze Bohr, $U(r) = -2z(q, r) / r$. În continuare, se calculează despicarea spin-orbită ca fiind diferența în energie între cazul în care momentul orbital și cel de spin sunt paraleli, respectiv antiparaleli:

$$\Delta E(q, r) = E(\uparrow\uparrow) - E(\uparrow\downarrow) = \alpha^2 \frac{m_l}{r} \frac{\partial U}{\partial r} = 2\alpha^2 m_l \left[\frac{z(q, r)}{r^3} - \frac{1}{r^2} \frac{\partial z}{\partial r} \right] \quad (42)$$

unde $\alpha = (2 \text{ Ryd} / mc^2)^{1/2} \approx 1/137.06$ este constanta de structură fină. În continuare, se va folosi pentru sarcina efectivă modelul dezvoltat în § 2.2.1., ecuația (5)

$$\frac{\partial Z}{\partial r} = - \frac{z(q, r) - q - 1}{r_0} \quad (43)$$

Următorul pas este aproximarea cu medii cuantice a celor doi termeni care rezultă din înlocuirea (43) în (42):

$$\left\langle \frac{z(q, r)}{r^3} \right\rangle \approx \frac{Z_{eff}(q)}{r_0^3}; \quad \left\langle \frac{1}{r^2} \frac{z(q, r) - q - 1}{r_0} \right\rangle \approx \frac{Z_{eff}(q) - q - 1}{r_0^3} \quad (44)$$

unde $Z_{eff}(q)$ este sarcina medie percepută de electronii de pe subpătura atomică pe care o luăm în considerare. Cu presupunerea că $Z_{eff}(q) \approx Z_{eff}(0) + q$ și considerând că r_0 nu depinde de q , valoarea medie a $\langle \Delta E \rangle$ devine:

$$\langle \Delta E(q) \rangle - \langle \Delta E(0) \rangle \approx 2\alpha^2 m_l \frac{q}{r_0^3} \text{ și variația relativă } \delta(q) \equiv \frac{\langle \Delta E(q) \rangle - \langle \Delta E(0) \rangle}{\langle \Delta E(0) \rangle} \approx \frac{q}{2Z_{eff}(0) - 1} \quad (45)$$

Ordinul de mărime al lui $Z_{eff}(0)$ se calculează simplu, pornindu-se de la formula Rydberg pentru aceste niveluri:

$$E_b \approx \frac{Z_{eff}(0)^2}{n^2}, \text{ adică } Z_{eff}(0) \approx nE_b^{1/2} \quad (46)$$

Înlocuirea (46) în (45) permite estimarea variației relative a despicării spin-orbită în funcție de sarcina q . Pentru evaluări în practică:

$$\delta(q) \approx \frac{q}{n(E_b / 13.6 \text{ eV})^{1/2} - 1} \quad (47)$$

unde n este numărul cuantic principal al stării pe care o analizăm.

Aplicație pentru Sm 3d: $E_b = 1097.15$ eV (medie între $3d_{5/2}$ și $3d_{3/2}$), $n = 3$, deci $Z_{eff}(0) \approx 26.95$. De aici, variația relativă a despicării spin-orbită între Sm⁰ neutru și Sm³⁺ ($q = 3$) va fi de $3/(2 \times 26.95 - 1) \approx 5.9\%$. Dată fiind despicarea spin-orbită a Sm⁰ de ~ 27 eV, se găsește că în cazul Sm³⁺ despicarea spin-orbită crește cu ~ 1.6 eV. Vom vedea în § 6.2.3 că această estimare este corectă.

Rezultatul de mai sus nu este un rezultat fundamental (era întrucâtva de așteptat), însă poate influența modul cum se simulează spectrele XPS ale dubleților.

d) Sateliți în spectrele XPS

Un alt caz în care metoda XPS necesită o analiză mai aprofundată este acela al prezenței sateliților ('shake-up' sau 'shake-down') în spectrele XPS. Un satelit de tipul 'shake-up' se manifestă ca o linie suplimentară care apare la energii cinetice mai scăzute (sau energii de legătură mai ridicate) decât linia inițială (denumită în continuare linie părinte, 'parent line'). Această linie corespunde unor fotoelectroni care au pierdut o cantitate de energie prin excitarea unei stări de energie bine definită din proba analizată [26]. Cei mai frecvenți sateliți 'shake-up' sunt pierderile plasmonice, în care fotoelectronul, înainte de a părăsi proba, pierde energia necesară excitării unui anumit număr de plasmoni în gazul electronic al probei (aceste structuri se mai numesc și pierderi plasmonice, 'plasmon losses'). Însă există și sateliți 'shake-up' care corespund unei excitații discrete, unielectronice, suplimentare, în probă.

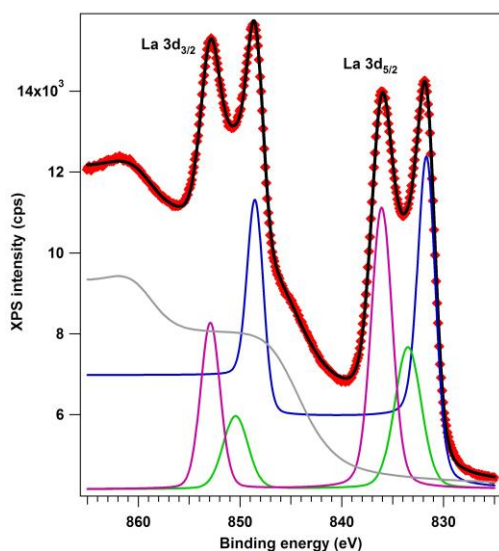


Figura 85. Spectrul XPS al La 3d, prezentând două stări de ionizare La²⁺ și La³⁺, împreună cu un satelit shake-down. Analiza detaliată a arătat că acest satelit trebuie atribuit La³⁺.

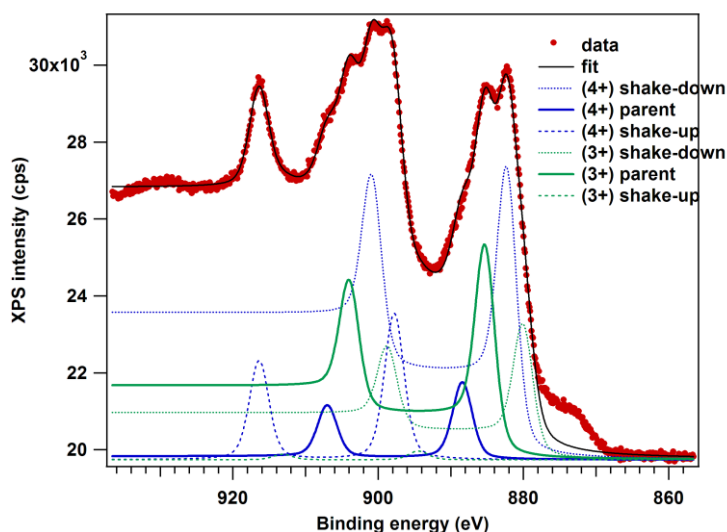


Figura 86. Spectrul XPS al Ce 3d, prezentând două stări de ionizare Ce³⁺ și Ce⁴⁺, fiecare fiind caracterizată de linia părinte împreună cu sateliți shake-down și shake-up. Liniile părinte nici nu se prea observă în spectrul total, cele mai proeminente structuri fiind Ce⁴⁺ 3d_{3/2} shake-up și Ce⁴⁺ 3d_{5/2} shake-down.

Sateliții 'shake-down' sunt ceva mai greu de explicat intuitiv. Aceste structuri apar la energii de legătură mai mici (energii cinetice mai ridicate) decât linia părinte, în special în cazurile în care sunt implicate niveluri (de exemplu, 4f), care pot bascula ușor dintr-o stare de orbital localizat într-una de orbital delocalizat. Un satelit 'shake-down' corespunde transferului unei energii cinetice suplimentare fotoelectronului pe cale să părăsească proba. Procesul este, în linii mari, următorul [88]:

- (i) Fotonul incident este absorbit, fotoelectronul este eliberat lăsând o vacanță profundă;
- (ii) În prezența vacanței profunde, o stare de valență care poate fi localizată (4f) inițial neocupată, devine mai joasă în energie decât o alta stare de valență (6s, 5d), care este prin definiție nelocalizată.

(iii) Un electron de valență extern (6s, 5d) este transferat pe starea localizată (4f); acesta este procesul de 'shake-down' propriu-zis.

(iv) Dat fiind că starea care tocmai s-a umplut este mai localizată, ea ecranează mai bine vacanța profundă (potențialul simțit de fotoelectron în drumul său spre analizor); în consecință, acest potențial atractiv scade în valoare absolută și energia cinetică a fotoelectronului devine mai ridicată.

În concluzie, în analiza cantitativă a compozițiilor chimice, acești sateliți trebuie luați în considerare, deoarece aria lor reprezintă, la urma urmei, o parte din aria totală a pic-ului de fotoemisie a nivelului care este analizat. Acest lucru a fost efectuat în analiza La 3d în (La,Sr)MnO₃, unde cea mai intensă linie este cea datorată satelitului 'shake-down' (Fig. 85). Un alt caz interesant pe care l-am soluționat pentru prima dată în echipa noastră este "deconvoluția" nivelurilor Ce 3d în oxidul de ceriu, unde coexistă Ce³⁺ și Ce⁴⁺, fiecare fiind caracterizat de linii părinte, shake-up și shake-down. Așadar, dubletul Ce 3d va fi fitat cu 2 (dublet) x 2 (stări de ionizare) x 3 (din cauza sateliților) = 12 componente. Vezi Fig. 86.

6.2.2. Suprafețe curate de semiconductori

S-au depus multiple eforturi pentru a se sintetiza suprafețe curate de Si(001) [71,90]. În final, s-a obținut sintetizarea unor suprafețe care prezintă un grad de contaminare inferior a 0,1 % dintr-un strat atomic de carbon pe suprafață. Aceste suprafețe au prezentat reconstrucții de ordin superior: nu numai (2 x 1), ci și (4 x 2) și (6 x 2), conform imaginilor LEED prezentate în Fig. 87 [71].

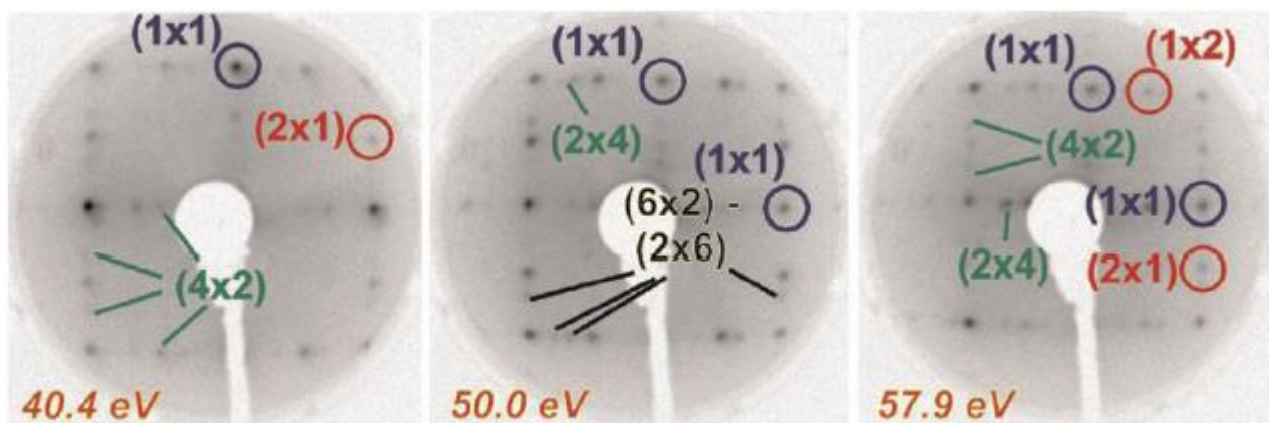
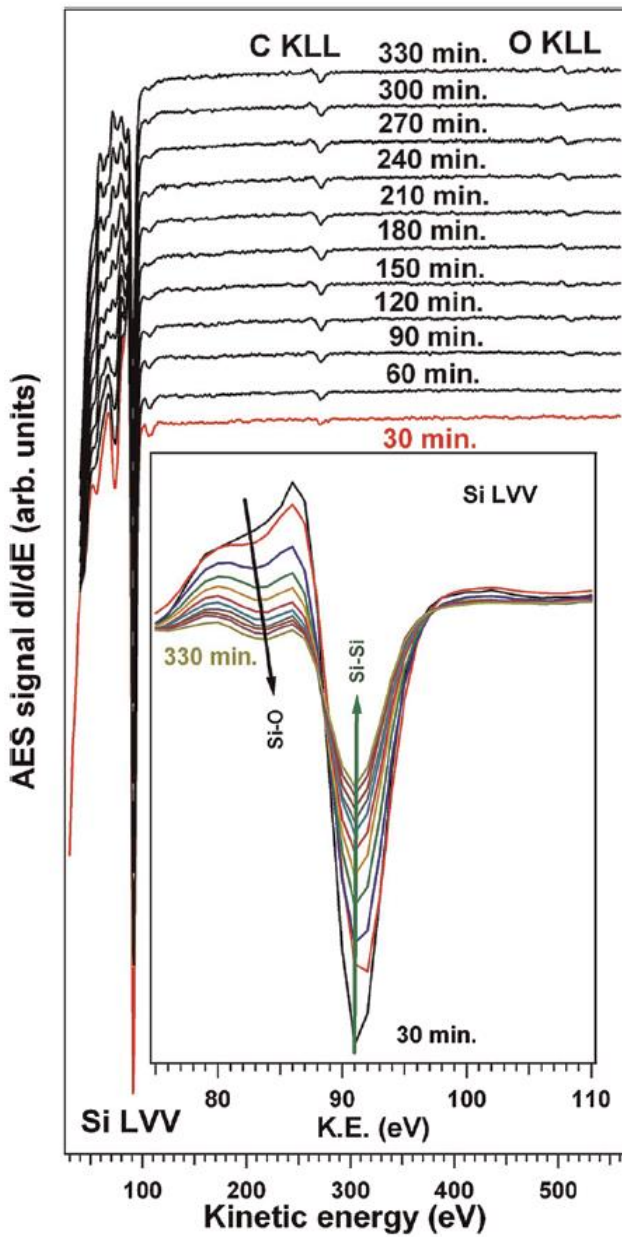


Figura 87. Imagini LEED ale suprafeței de Si(001) atomic curată.

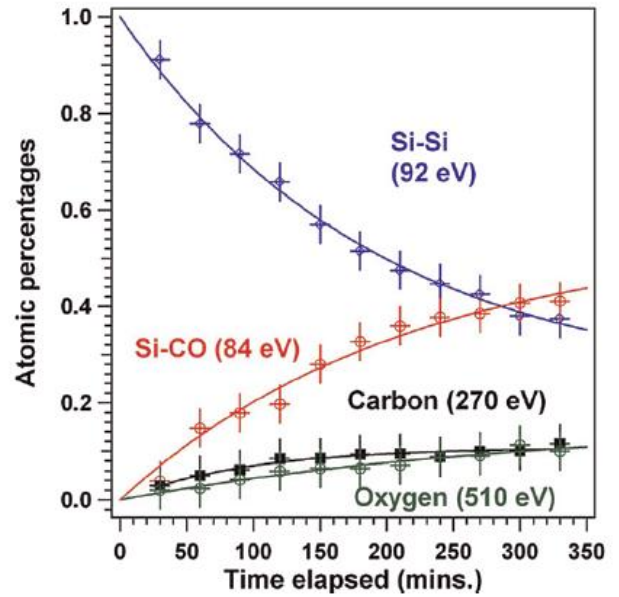
Prin analize de tipul AES, s-a înregistrat o contaminare a probei cu carbon și oxigen ducând în cca. 6 ore la adsorbția unei cantități aproximativ similare de carbon și oxigen, ambele reprezentând cca. 25 % din componenta Si LMM reacționat. Așadar, se formează complecși reacționați de tipul Si₂CO la suprafață. Având în vedere că după toată această contaminare imaginile LEED au prezentat în continuare reconstrucții de tipul (1 x 2) - (2 x 1) (vezi Fig. 89), s-a propus un model, reprezentat în Fig. 88(c), care presupune că pe fiecare dimer de Si de la suprafața probei se află câte o moleculă de CO adsorbită [71].

Spectroscopia XPS (Fig. 90) induce un grad mult mai scăzut de contaminare a probelor. Practic, din toată seria prezentată în Fig. 90 [90], toată contaminarea este indusă de scurta investigație prin LEED (timp de 5 minute) a suprafeței după ce, totuși, s-a înregistrat un spectru XPS (deci, a trecut cca. o oră de la preparare). Este clar în momentul de față că fasciculul de electroni induce contaminarea mult mai rapidă a acestor suprafețe și câteva mecanisme au fost discutate în Ref. [71]. De asemenea, rezultatele prezente pun într-o nouă lumină procedura de preparare a Si(001) uzuală în comunitatea de fizica suprafețelor semiconductoare: se prepara proba prin flash-uri, se analiza prin LEED și, dacă prezenta reconstrucția (1 x 2) - (2 x 1), se stipula că proba este curată. Nu numai că am arătat că această reconstrucție este valabilă și pentru suprafața

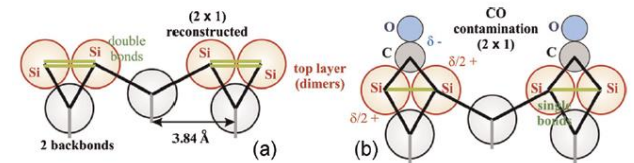
contaminată cu CO, dar am arătat și că această contaminare este indusă de măsurătorile LEED și AES. De asemenea, signatura suprafeței de Si(001) atomic curată este prezența reconstrucțiilor de ordin superior (4 x 2), (6 x 2) etc.



(a)



(b)



(c)

Figura 88. (a) Evoluția spectrului Auger general și al Si LMM (inșerat); (b) Evoluția intensităților pic-urilor Auger ale Si (fiecare componentă individuală), a C și O KLL; (c) Model structural propus, unde pe fiecare dimer de Si de pe suprafața probei (vezi și Fig. 77) este adsorbită o moleculă de CO.

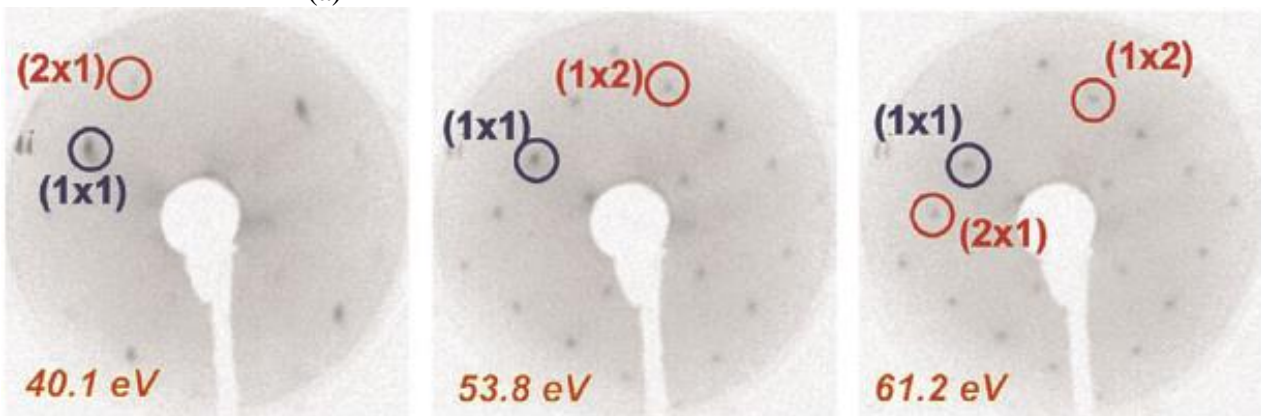


Figura 89. Imagine LEED obținută după tot ciclul de analize AES prezentate în Fig. 88(a).

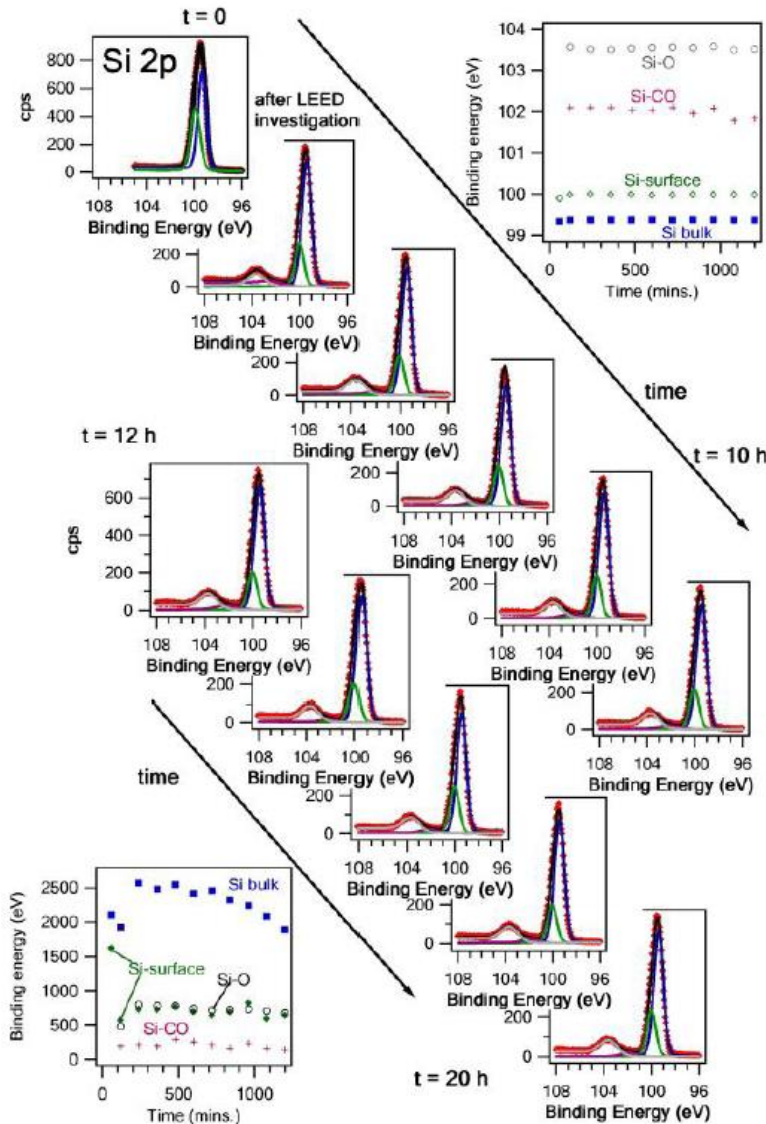


Figura 90. Spectre XPS de înaltă rezoluție pe Si(001) atomic curat, după o scurtă analiză LEED, apoi înregistrate în continuu timp de 20 ore. Se observă că totalitatea contaminării probei a fost produsă de analiza LEED [90].

6.2.3. Depunerea de metale magnetice pe semiconductori

S-au efectuat întâi depuneri și analize ale Fe pe Si(001) [91], însă în continuare vom prezenta rezultate obținute pe sistemul Sm/Si(001), care a prezentat o ordonare mai pregnantă și un feromagnetism mai robust.

Fig. 91 prezintă imaginile LEED obținute pentru Sm/Si(001) (cu contaminare de 1/2 strat atomic de CO, după analiza din paragraful precedent), împreună cu o analiză a profilurilor de difracție de electroni cu profile Voigt [92]. Din lărgimea de tip Lorentz a acestor profiluri se poate deduce dimensiunea laterală medie a insulelor $\langle D \rangle$ care dau contribuție la linia respectivă, în virtutea unei formule de tip Scherrer:

$$\frac{\langle D \rangle}{a} \approx \frac{q_0}{\Delta q} \quad (48)$$

unde a este constanta de rețea de suprafață a Si(001) (3,8 Å) și Δq este lărgimea de tip Lorentz a liniei de difracție LEED. Se obține $\langle D \rangle \approx 25$ nm pentru Si(001) și $\langle D \rangle \approx 3,7$ nm pentru Sm/Si(001). Compușii de suprafață au fost analizați prin spectroscopie XPS (Fig. 92) și s-a pus în evidență formarea SmSi_2 și Sm_4Si_3 , dintre care al doilea compus este feromagnetic. Fig. 93 prezintă o analiză

a oxidării *in situ* a unui strat de Sm metallic, la o presiune a gazului rezidual din incinta de analiză de 5×10^{-10} mbar.

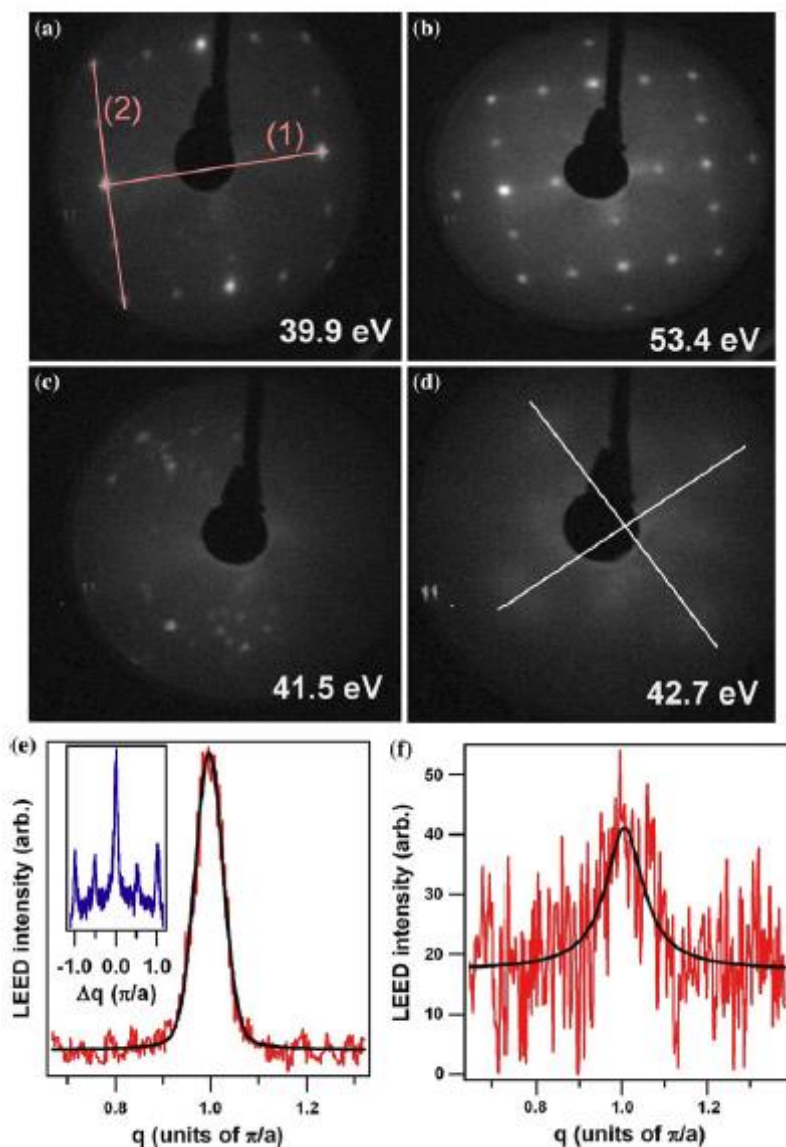


Figura 91. Analiza prin LEED a Si(001) curat și după depunerea de Sm la temperaturi diferite: (a), (b) Si(001) curat, imagini obținute la două energii diferite; (c) Sm depus pe Si(001) la 100 °C; (d) Sm depus pe Si(001) la 300 °C; (e) profil de difracție al unei linii (01) a Si(001) după direcția (1) din (a), având inserat profilul de difracție după direcția (2), care evidențiază spot-urile întregi și cele fracționare; (f) profil de difracție al depunerii de Sm/Si(001), medie după cele 4 direcții reprezentate în (d). Reprodus din lucrarea [92].

Pe lângă studiul propriu-zis al unui sistem nou feromagnetic pe suport semiconductor, aceste cercetări au avut și două alte concluzii interesante pentru analiza XPS a pământurilor rare:

(a) atribuirea din literatură a maximelor cele mai vizibile din spectrul Sm 3d (cca. 1074 eV și 1093 eV pentru componenta $3d_{5/2}$) care stipula că primul este Sm^{2+} și al doilea este Sm^{3+} , este greșită. În studiul actual și în special prin studiul contaminării *in situ* (Fig. 93) am demonstrat că primul maxim corespunde Sm metallic (Sm^0 , la 1074,33 eV), iar Sm^{2+} și Sm^{3+} au valori apropiate ale energiilor de legătură $3d_{5/2}$, respectiv 1081,67 și 1083,83 eV.

(b) Despicarea spin-orbită $3d_{3/2} - 3d_{5/2}$ depinde de starea de ionizare, ea fiind de 26,85 eV pentru Sm^0 și de 27,96 eV pentru Sm^{3+} , valoare relativ apropiată de estimările pe care le-am efectuat în § 6.2.1.c).

6.2.4. Suprafețe feroelectrice. Curburi de benzi analizate prin XPS

Un alt domeniu în care grupul nostru a efectuat cercetări care se pot încadra la "pionierat" este studiul curbării de benzi la suprafețele feroelectrice [94] și la contactele Schottky metal-feroelectric [83]. În Fig. 94 am reprezentat mecanismul de curbare a benzilor energetice în materiale feroelectrice care prezintă polarizare permanentă perpendiculară pe suprafață. Această curbare a

benzilor energetice poate fi văzută ca având originea în *câmpul de depolarizare* creat de purtătorii de sarcină mobili pentru a compensa polarizarea statică.

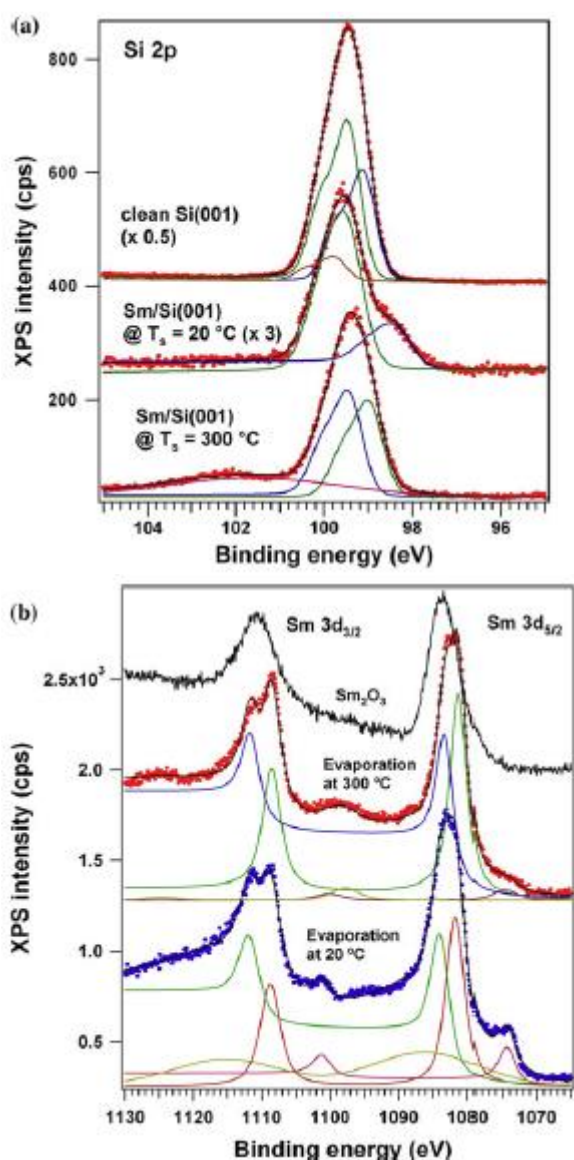


Figura 92. Spectre XPS de rezoluție ridicată pentru Si(001) și Sm/Si(001), după la două temperaturi diferite: (a) Si 2p; (b) Sm 3d.

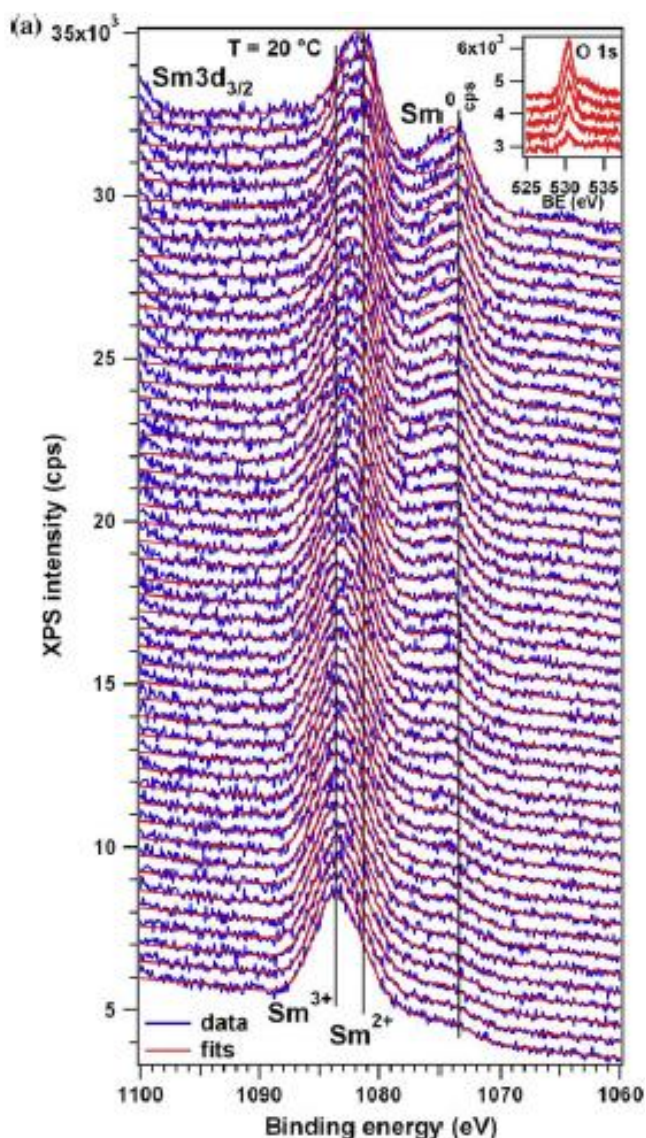


Figura 93. Evoluția în timp a maximului Sm 3d_{5/2} pentru un strat de Sm metallic (după la temperatura camerei). Inserat: evoluția maximului O 1s.

Mecanismul care permite obținerea curburilor de benzi din spectrele XPS este legat de faptul că la variații ale poziției maximului benzii de valență (care se traduc și prin variații relative ale nivelului de vid din material în vecinătatea suprafeței), se modifică și pozițiile nivelurilor profunde pe scara absolută a energiilor. De exemplu, în cazul (a) din Fig. 94, când benzile se deplasează în jos pe scara de energii absolute, energia de legătură a atomilor de la suprafața probei va crește. Astfel, prin monitorizarea precisă a variației energiilor de legătură de la o probă la alta sau de la un sistem la altul se pot deduce experimental curburile de benzi reprezentate în Fig. 94.

Fig. 95 reprezintă spectrele tuturor elementelor din straturi epitaxiale de PZT(001) cu istorii diferite: o probă imediat după preparare, după o săptămână de la preparare, după un an, precum și probe tratate termic în condiții de vid ultraînalt (200, 300 și 400 °C). Se constată că toate probele prezintă coexistența domeniilor P⁽⁺⁾ și P⁽⁰⁾, în bun acord și cu lucrarea [84] (am discutat aceste rezultate când dădeam exemple de folosirea LEEM în modul mirror electron microscopy în § 5.3.1). Numai proba proaspăt preparată, care a fost analizată după cca. o jumătate de oră de la preparare a prezentat componente ale spectrelor XPS considerabil deplasate spre energii de legătură mai mici,

deci corespunzând existenței de domenii cu polarizare $P^{(-)}$, Fig. 94(b). De asemenea, aceste componente cu energii de legătură mai scăzute sunt vizibile numai în spectrele Ti 2p (Fig. 95(c)) și O 1s (Fig. 95(d)). Explicația acestui fapt stă în originea câmpului de depolarizare care produce aceste deplasări chimice și care pentru $P^{(-)}$ implică o acumulare de electroni la suprafața probei. Ne reamintim faptul că proba este un strat epitaxial, așadar va fi formată din succesiuni de plane cristaline Ti(Zr)O₂ și PbO. Rezultatul obținut din Fig. 95 ne sugerează că electronii suplimentari sunt localizați în special în planele Ti(Zr)O₂ și influențează mult mai puternic titanul decât zirconiumul.

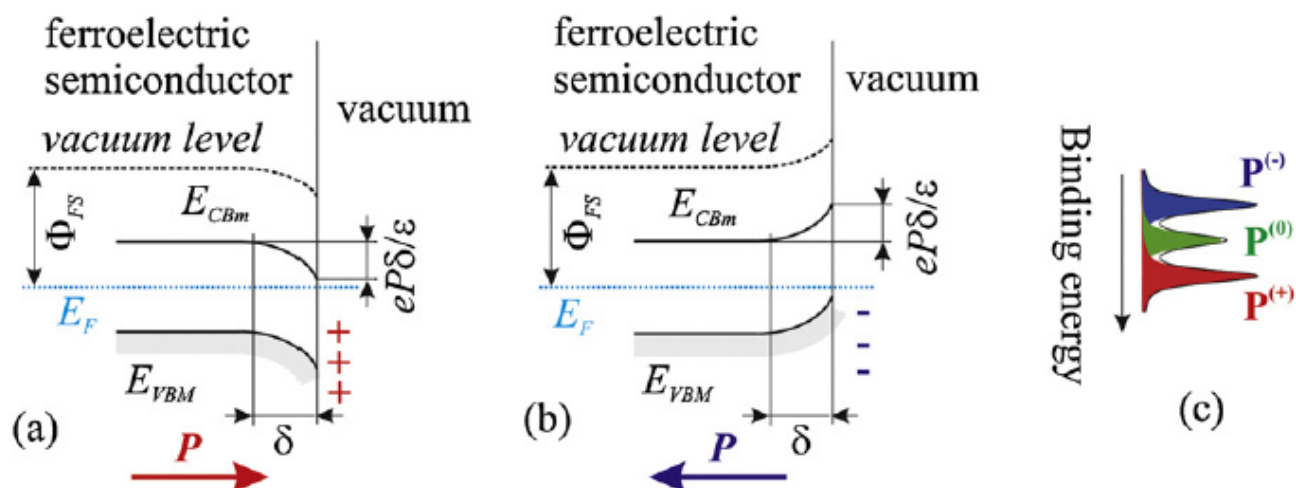


Figura 94. Diagrama de benzi energetice la o suprafață liberă a unui material feroelectric care prezintă polarizare perpendiculară pe planul suprafeței orientată dinspre material spre exterior $P^{(+)}$ (a) sau invers, $P^{(-)}$ (b). (c) reprezintă componentele diferite ale spectrelor XPS obținute investigând atomii de pe suprafețele prezentând polarizări $P^{(+)}$, $P^{(-)}$ și $P^{(0)}$.

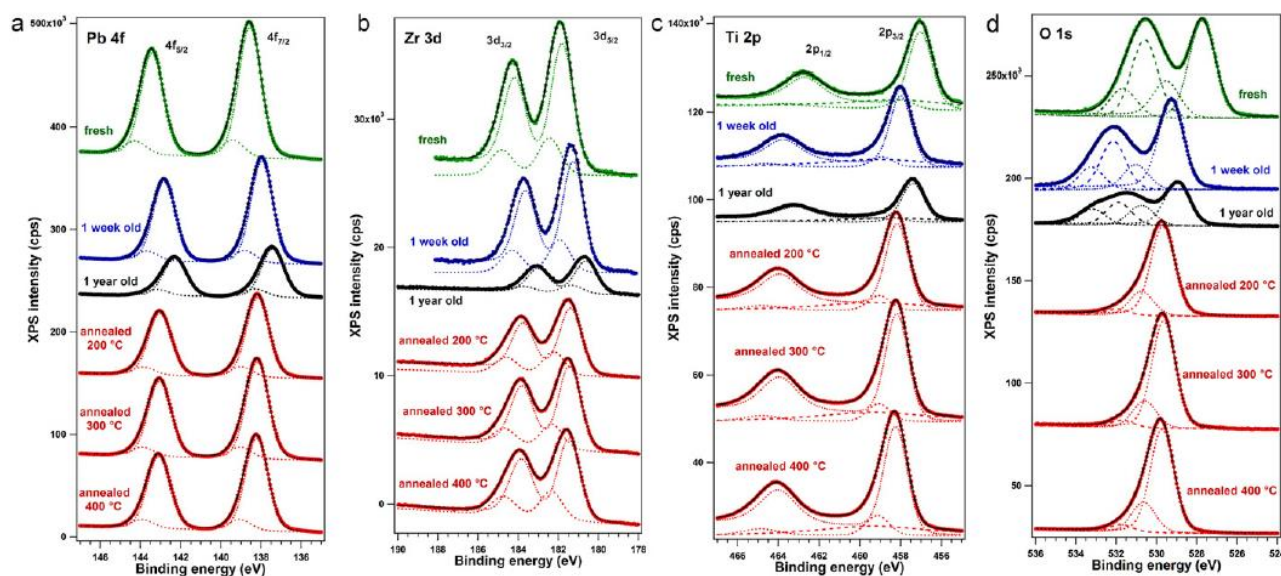


Figura 95. Spectre de fotoelectroni ale Pb 4f (a), Yr 3d (b), Ti 2p (c) și O 1s (d) pentru probe PZT cu diferite istorii.

Legătura Ti-O este ionică, pe când legătura Pb-O este clar covalentă, iar legătura Zr-O are un grad ridicat de covalență. Este destul de ușor de intuit faptul că este mai favorabil energetic să se localizeze electronii *suplimentari* pe ionii Ti⁴⁺, reducându-i la Ti³⁺ (de exemplu), decât să fie localizați pe atomii de Pb sau Zr, care participă la legături covalente. De aceea, putem afirma că există o explicație pentru localizarea sarcinii negative de depolarizare în special în planele TiO₂.

Concluzie

Instalațiile XPS din INCDFM funcționează non-stop, există foarte multe solicitări din partea echipelor din exterior, avem nevoie de și mai mulți oameni care să vrea să se inițieze în aceste tehnici. Aceasta ar permite celor mai experimentați în fizica suprafețelor să se concentreze pe aparatura mai "deosebită", cum ar fi microscopul STM sau instalația LEEM-PEEM.

Îndrumarul de față este un prim draft, care poate evolua (sau nu) spre un manual publicabil.
Aștept comentariile voastre.

Bibliografie:

- [1] H.R. Hertz, Ann. Physik **267**, 983 (1887).
- [2] M. Planck, Ann. Physik **4**, 553 (1901).
- [3] A. Einstein, Ann. Physik **17**, 132 (1905).
- [4] G.J. Stoney, Phil. Mag. **5**, 381 (1881).
- [5] G.J. Stoney, Phil. Mag. **38**, 418 (1894).
- [6] J.J. Thomson, Phil. Mag. **44**, 293 (1897).
- [7] R.A. Millikan, Phil. Mag. **19**, 209 (1910); Phys. Rev. **2**, 109 (1913).
- [8] E. Rutherford, *The scattering of alpha and beta particles by matter and the structure of the atom*, p. 688, Taylor & Francis, New York (1911).
- [9] N. Bohr, *Rydberg's discovery of the spectral laws*, in *Proceedings of the Rydberg Centennial Conference on Atomic Spectroscopy*, Acta Universitatis Lundensis **50**, 15 (1954).
- [10] N. Bohr, Phil. Mag. **26**, 476 (1913).
- [11] A. Sommerfeld, *Atombau und Spektrallinien*, Friedrich Vieweg und Sohn, Braunschweig (1919).
- [12] L. de Broglie, Phil. Mag. **47**, 446 (1924).
- [13] W. Pauli, Naturwiss. **12**, 741 (1924).
- [14] W. Pauli, Z. Physik **31**, 373 (1925).
- [15] W. Heisenberg, Z. Physik **33**, 879 (1925); M. Born and P. Jordan, Z. Physik **34**, 858 (1925); M. Born, W. Heisenberg, P. Jordan, Z. Physik **35**, 557 (1925).
- [16] E. Schrödinger, Ann. Physik **79**, 361 (1926); **79**, 489 (1926); **80**, 437 (1926); **81**, 109 (1926); Phys. Rev. **28**, 1049 (1926).
- [17] P.A.M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London. Ser. A **117**, 610 (1928).
- [18] D. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. **24**, 89 (1928); **24**, 111 (1928); **24**, 426 (1928); **25**, 310 (1929).
- [19] V. Fock, Z. Phys. **38**, 242 (1928); Z. Phys. **49**, N5-6, 323 (1928); Z. Phys. **61**, 126 (1930); Z. Phys. **62**, N11-12, 795 (1930); Z. Phys. **81**, 195 (1933).
- [20] J.C. Slater, Phys. Rev. **32**, 339-348 (1928); **31**, 333 (1928); **36**, 57 (1930); **81**, 385 (1951).
- [21] H. G. J. Moseley, Phil. Mag. **26**, 1024 (1913).
- [22] L. Meitner, Z. Physik **9**, 131 (1922).
- [23] P. Auger, C. R. Acad. Sci. **177**, 169 (1923).
- [24] P.D. Innes, Proc. Roy. Soc. London Ser. A **79**, 442 (1907).
- [25] K. Siegbahn K. and K. Edvarson, Nucl. Phys. **1**, 137 (1956); K. Siegbahn, Phil. Trans. Roy. Soc. London A **268**, 33 (1970).
- [26] S. Hüffner, *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications*, 3rd Ed., Springer, Berlin, 2003.
- [27] C.J. Davisson, Bell System Tech. J. (USA: American Tel. & Tel.) **7**, 90 (1928).
- [28] M.A. Van Hove, W.H. Weinberg, C.M. Chan, *Low-Energy Electron Diffraction*. Springer, Berlin, 1986.
- [29] J.C. Vickerman, I.S. Gilmore (eds.), *Surface Analysis, The Principal Techniques*, 2nd Ed., Wiley, Chichester, 2000.

- [30] <http://www.esrf.eu>, <http://www.bessy.de>, <http://www.elettra.trieste.it>, <http://www.synchrotron-soleil.fr>, <http://www-als.lbl.gov>
- [31] D.P. Woodruff, A.M. Bradshaw, Rep. Progr. Phys. **57**, 1029 (1994).
- [32] J.B. Kortright, D.D. Awschalom, J. Stohr, S.D. Bader, Y.U. Idzerda, S.S.P. Parkin, I.K. Schuller, H.C. Siegmann, J. Magn. Mater. **207**, 7 (1999).
- [33] <http://www.elettra.trieste.it/elettra-beamlines/spectromicroscopy.html>
- [34] E. Bauer, Rep. Progr. Phys. **57**, 895 (1994).
- [35] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 75th Ed., Boca Raton (FL), 1996
- [36] S.J. Thompson *et al.*, *X-ray Data Booklet*, Center for X-ray Optics and Advanced Light Source, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley (CA), 2009, <http://xdb.lbl.gov/>
- [37] B.V. Crist, *Handbook of Monochromatic XPS Spectra, Volume 1: The Elements and Native Oxides and Volume 2: Commercially Pure Binary Oxides*, XPS International Inc., Mountain View, CA, 2004.
- [38] C.M. Teodorescu, G. Socol, C. Negri, D. Luca, D. Macovei, J. Exper. Nanosci. **5**, 509 (2010).
- [39] H. Ibach, *Electron Spectroscopy for Surface Analysis*, Topics Curr. Phys., Vol. 4, Springer, Berlin, 1977
- [40] A. Zangwill, *Physics at Surfaces*, Cambridge University Press, New York, 1988.
- [41] M. Izquierdo, M. E. Dávila, J. Avila, H. Ascolani, C.M. Teodorescu, M. G. Martin, N. Franco, J. Chrost, A. Arranz, M. C. Asensio, Phys. Rev. Lett. **94**, 187601 (2005).
- [42] D. Luca, D. Macovei, C.M. Teodorescu, Surf. Sci. **600**, 4342 (2006).
- [43] F. Herman, S. Skillman, *Atomic Structure Calculations*, Prentice Hall, New Jersey, 1963. Există la data actuală variante de calcul on-line ale acestor potențiale și funcții de undă.
- [44] B.H. Branden, C.J. Joachain, *Introduction to Quantum Mechanics*, Longman, Harlow, 1989.
- [45] N. Zettili, *Quantum Mechanics, Concepts and Applications*, Wiley, Hoboken (NJ), 2009.
- [46] Y. Sakamoto, J. Chem. Phys **28**, 164 (1958).
- [47] R.T. Poole, J. Liesegang, R.C.G. Leckey, J.G. Jenkin, Phys.Rev. B **11**, 5194 (1975).
- [48] *NIST XPS database*, <http://srdata.nist.gov/xps/>
- [49] C.D. Wagner, L.E. Davis, M.V. Zeller, J.A. Taylor, R.M. Raymond, L.H. Gale, Surf. Interface Anal. **3**, 211 (1981).
- [50] J.W. Cooper, Phys. Rev. **128**, 681 (1962).
- [51] J.J. Yeh, I.Lindau, Atomic Data and Nuclear Data Tables **32**, 1 (1985).
- [52] <http://ulisse.elettra.trieste.it/services/elements/WebElements.html>
- [53] C. Dragoi, N.G. Gheorghe, G.A. Lungu, L. Trupina, A.G. Ibanescu, C.M. Teodorescu, Phys. Stat. Solidi A **209**, 1049 (2012).
- [54] Y. Chen and P. McIntyre, Appl. Phys. Lett. **91**, 072910 (2007).
- [55] C. Westphal, Surf. Sci. Rep. **50**, 1 (2003).
- [56] A. Mascaraque, J. Avila, C.M. Teodorescu, M.C. Asensio, E.G. Michel, Phys. Rev. B. **55**, R7315 (1997).
- [57] C.M. Teodorescu, M.G. Martin, N. Franco, H. Ascolani, J. Chrost, J. Avila, M.C. Asensio, J. El. Spectrosc. Relat. Phenom. **101-103**, 493 (1999).
- [58] C.M. Teodorescu, J. Chrost, H. Ascolani, J. Avila, F. Soria, M.C. Asensio, Surf. Rev. Lett. **5**, 279 (1998).
- [59] B.K. Teo, *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*, Springer, Berlin, 1983.
- [60] http://www.icts.hkbu.edu.hk/surfstructinfo/SurfStrucInfo_files/mscd/mscdpack.html
- [61] M.A. Van Hove, W.H. Weinberg, C.-M. Chan, *Low-Energy Electron Diffraction*, Springer, Berlin, 1986.
- [62] N. Franco, J. Avila, M.E. Davila, M.C. Asensio, D.P. Woodruff, O. Schaff, V. Fernandez, K.-M. Schindler, V. Fritzsche, A.M. Bradshaw Phys. Rev. Lett. **79**, 673 (1997).
- [63] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics, Fourth Edition*, Wiley, New York, 1971.
- [64] J. Robertson, J. Appl. Phys. **93**, 1054 (2003).

- [65] I. Pletikoscic M. Kralj, P. Pervan, R. Brako, J. Coraux, A.T. N'Diaye, C. Busse, T. Michely, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 056808 (2010)
- [66] N.F. Mott, *Proc. Roy. Soc. London A* **124**, 425 (1929); **135**, 429 (1932).
- [67] P.W. Palmberg, G.E. Riach, R. E. Weber, N.C. MacDonald: *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, Physical Electronics Industries, Inc. Minneapolis, Minnesota, 1972.
- [68] C.D. Wagner and A. Joshi, *J. Electr. Spectrosc. Relat. Phenom.* **47**, 283 (1988).
- [69] L.C. Lynn and R.L. Opila, *Surf. Interface Anal.* **15**, 167 (1990).
- [70] M. Verziu, J. El Haskouri, D. Beltran, P. Amoros, D. Macovei, N.G. Gheorghe, C.M. Teodorescu, S.M. Coman, V. I. Parvulescu, *Top. Catal.* **53**, 763 (2010).
- [71] N.G. Gheorghe, G.A. Lungu, R.M. Costescu, C.M. Teodorescu, *Phys. Stat. Solidi B* **248**, 1919 (2011).
- [72] D. Coster and R. de L. Kronig (1935), *Physica* **2**, 13 (1935).
- [73] J.B. Pendry, *Low Energy Electron Diffraction*, Wiley, New York, 1974.
- [74] P. De Padova, C. Quaresima, P. Perfetti, R. Larciprete, R. Brochier, C. Richter, V. Ilakovac, P. Bencok, C. Teodorescu, V.Y. Aristov, R.L. Johnson, K. Hricovini, *Surf. Sci.* **482-485**, 587 (2001).
- [75] J.B. Pendry, *J. Phys. C* **13**, 937 (1980).
- [76] W. Braun, H.-P. Steinrück, G. Held, *Surf. Sci.* **575**, 343 (2005)
- [77] U. Starke, W. Weiss, M. Kutschera, R. Bandorf, K. Heinz, *J. Appl. Phys.* **91**, 6154 (2002).
- [78] C.M. Teodorescu, F. Chevrier, R. Brochier, C. Richter, O. Heckmann, V. Ilakovac, P. De Padova, K. Hricovini, *Surf. Sci.* **482-485**, 1004 (2001).
- [79] N. G. Gheorghe, G. A. Lungu, M. A. Huşanu, R. M. Costescu, *AIP Conf. Proc.* **1387**, 218 (2011).
- [80] S. Martini and A. A. Quivy, *Braz. J. Phys.* **32**, 359 (2001).
- [81] G. Binnig and H. Rohrer, *IBM J. Res. Develop.* **30**, 355 (1986).
- [82] P. Martinez-Samper, J.G. Rodrigo, G. Rubio-Bollinger, H. Suderow, S. Vieira, S. Lee, S. Tajima, *Physica C* **385**, 233 (2003).
- [83] N.G. Apostol, L.E. Stoflea, G.A. Lungu, C. Chirila, L. Trupina, R.F. Negrea, C. Ghica, L. Pintilie, C.M. Teodorescu, *Appl. Surf. Sci.*, DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.02.056 (2013).
- [84] I. Krug, N. Barrett, A. Petraru, A. Locatelli, T.O. Mentis, M.A. Niño, K. Rahmanizadeh, G. Bihlmayer, and C.M. Schneider, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 222903 (2010).
- [85] C.M. Teodorescu, J.M. Esteva, R.C. Karnatak, A. El Afif, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **345**, 141 (1994).
- [86] D.A. Shirley, *Phys. Rev.* **55**, 4709 (1972).
- [87] D. Mardare, D. Luca, C.M. Teodorescu, D. Macovei, *Surf. Sci.* **601**, 4515 (2007).
- [88] S.-J. Oh, G.-H. Kim, G.A. Sawatzky, H.T. Jonkmann, *Phys. Rev. B* **37**, 6145 (1988).
- [89] C. Tiseanu, V.I. Parvulescu, M. Boutonnet, B. Cojocaru, P.A. Primus, C.M. Teodorescu, C. Solans, M. Sanchez Dominguez, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 17135 (2011).
- [90] N.G. Gheorghe, G.A. Lungu, R.M. Costescu, D.G. Popescu, C.M. Teodorescu, *Optoelect. Adv. Mater. - Rapid Commun.* **5**, 499 (2011).
- [91] N.G. Gheorghe, M.A. Husanu, G.A. Lungu, R.M. Costescu, D. Macovei, C.M. Teodorescu, *J. Mater. Sci.* **47**, 1614 (2012).
- [92] R.M. Costescu, N.G. Gheorghe, M.A. Husanu, G.A. Lungu, D. Macovei, I. Pintilie, D.G. Popescu, C.M. Teodorescu, *J. Mater. Sci.* **47**, 7225 (2012).
- [93] N.G. Gheorghe, G.A. Lungu, M.A. Husanu, R.M. Costescu, D. Macovei, C.M. Teodorescu, *Appl. Surf. Sci.* **267**, 106 (2013).
- [94] N.G. Apostol, L.E. Stoflea, G.A. Lungu, C.A. Tache, L. Pintilie, C.M. Teodorescu, *Mater. Sci. Eng. B*, DOI: 10.1016/j.mseb.2013.02.007 (2013).