

# Współczesne metody eksperymentalne fizyki fazy skondensowanej

Andrzej Oleś

## Spis treści

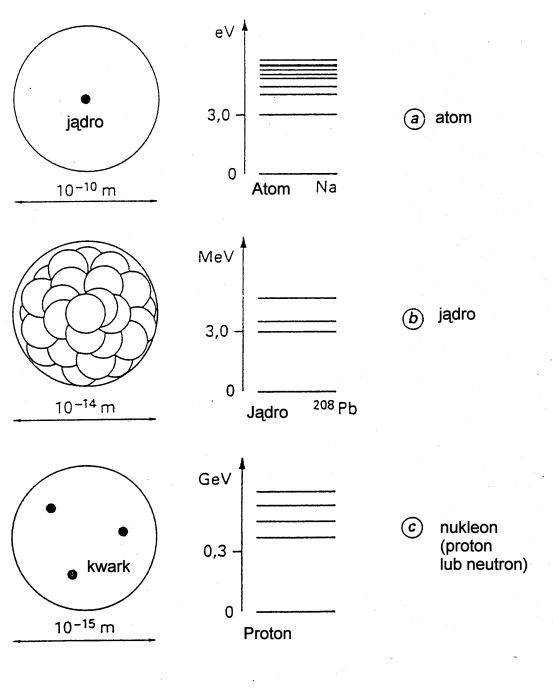
<b>1 Uwagi ogólne</b>	<b>2</b>
<b>2 Struktura</b>	<b>5</b>
2.1 Metody dyfrakcyjne . . . . .	5
2.2 Metody niedyfrakcyjne . . . . .	8
<b>3 Skład chemiczny</b>	<b>14</b>
<b>4 Defekty struktury i zmiany wywoływane promieniowaniem</b>	<b>17</b>
<b>5 Dynamika układów atomów i elektronów</b>	<b>19</b>
5.1 Metody pomiaru rozkładu gęstości pędu elektronów w ciele stałym. . . . .	23
<b>6 Struktura elektronowa ciała stałego</b>	<b>24</b>
6.1 Struktura elektronowa bez analizy spinowej . . . . .	24
6.2 Struktura elektronowa z uwzględnieniem polaryzacji. . . . .	26
<b>7 Własności magnetyczne i elektryczne ciała stałego</b>	<b>27</b>
7.1 Magnetyczne metody rezonansowe . . . . .	27
7.2 Inne metody badania własności magnetycznych i elektrycznych . . . . .	29
<b>8 Własności elastyczne i termiczne ciała stałego</b>	<b>34</b>
<b>9 Wykaz skrótów spotykanych w literaturze anglojęzycznej</b>	<b>37</b>

# 1 Uwagi ogólne

Rola metod eksperymentalnych jest decydująca dla naszego poznania i rozwoju fizyki. Można wyróżnić następujące etapy poznania będące wynikiem doświadczeń:

- obserwacja i opis zjawisk
- tworzenie hipotez tłumaczących obserwowane zjawiska i próba ujęcia ich w formuły matematyczne
- zastosowanie hipotez do przewidywania innych zjawisk i ilościowych wyników nowych, niezależnych doświadczeń.

Przeгляд współczesnych metod doświadczalnych uwydatnia jedność fizyki. I to zarówno jedność, mimo różnorodności działów fizyki, jak i jednolite spojrzenie na materię korzystające z dualizmu cząstka – fala.



Rysunek 1: Poziomy energetyczne wzbudzonego atomu, jądra atomowego i nukleonu.

W poszczególnych działach fizyki uwydatniają się analogiczne idee realizacji eksperymentu. Równocześnie spojrzenie kwantowe niewątpliwie zdominowało metody badawcze. Współczesne rozumienie materii pozwala na stosowanie do wiązek lecących cząstek całej optyki falowej i to jest w pełni wykorzystywane. Pomyślmy np. o tak obecnie ważnej skaningowej mikroskopii tunelowej. Tam po raz pierwszy można oglądać bezpośrednio, wyliczone przez mechanikę kwantową chmury elektronowe otaczające jądra atomowe. W metodach prowadzących do identyfikacji pierwiastków występujących w badanej próbce korzysta się szeroko z występowania dyskretnych poziomów energetycznych elektronów w atomach (Rysunek 1). Podobnie jest w metodach wyznaczania struktury elektronowej ciała stałego, czy współczesnych metodach badania dynamiki fazy skondensowanej i wyznaczania krzywych dyspersji kwazicząstek. Pięknie kwantowość ujawnia się w metodach, gdzie korzysta się z magnetycznych rezonansów czy w niezwykle precyzyjnej metodzie

opartej na efekcie Mössbauera nie mówiąc już o badaniach dotyczących studni, pasków czy kropek kwantowych.

Ostatnie dziesięciolecie cechuje dynamiczny rozwój metod fizyki. Już pierwszym sygnałem nowości było odkrycie lasera i pojawienie się optyki nieliniowej. Następnie radykalnie wkracza technika komputerowa modyfikując eksperyment. Dzięki nanotechnologii i femtosekundowym źródłom promieniowania ukazuje się nowy obszar badawczy. Wraz z konstrukcją skaningowego mikroskopu tunelowego utrwaliła się idea skanowania i obrazowania wyników. Ważne z punktu widzenia aktualnych kierunków badań są metody obrazujące różne własności fizyczne powierzchni cienkich warstw czy obszarów między warstwowymi (tzw. interfaces). Pojawiły się tu metody rozpraszania lub dyfrakcji promieniowania X (o znacznych energiach) padającego pod bardzo małym kątem do powierzchni. Na szeroką skalę stało się to możliwe dzięki powszechnemu wprowadzeniu promieniowania synchrotronowego. Można zaryzykować twierdzenie, że zrewolucjonizowało ono współczesne metody badań ciała stałego.

Do głosu doszła nowa gałąź fizyki. Oprócz fizyki doświadczalnej i teoretycznej pojawiła się zdecydowanie fizyka komputerowa. Komputer przeniknął zarówno do samego eksperymentu i do opracowywania danych a także do symulacji procesów i doświadczeń fizycznych. Pracujący "on line" zastępuje często żmudne dogłębne oglądanie i sterowanie przebiegu długotrwałego eksperymentu. Równocześnie dokonywana na bieżąco analiza wyników pomiaru umożliwia natychmiastową zmianę warunków eksperymentu. W związku z zaletami komputera pojawiły się nowe rozwiązania doświadczalne, gdzie uciążliwe, szczegółowe pomiary zastąpiono bardziej globalnymi, z których analiza komputerowa w rodzaju transformacji fourierowskiej wydobywa interesujące dane. Niezwykle owocne jest przeglądanie w internecie literatury bieżącej. Symulacja komputerowa jest obecnie bardzo pomocna. Nie tylko teoria wychodząca z pierwszych zasad podpowiada kierunek badań eksperymentatora, ale również komputer odgrywa ważną rolę. Należy jednak pamiętać, że zrodziło się nowe niebezpieczeństwo. W erze zachwyty nad komputerem istnieje obawa przeceniania wartości symulacji. Należy pamiętać, że rozstrzygającą rolę odgrywa zawsze fizyka doświadczalna.

Przejdźmy obecnie do promieniowania synchrotronowego a w szczególności do możliwości badawczych jakie oferują synchrotrony trzeciej generacji. Mowa tu o European Synchrotron Radiation Facility (ESRF – Grenoble), Advanced Photon Source (APS – Chicago) oraz Spring 8 (Japonia). Pojawiła się nowa jakość wiązki o dużym natężeniu i szerokim widmie sięgającym twardych promieni X (energia generujących cząstek 6–8 GeV); wysokiej koherencji, ostrej kolimacji produkowanych wiązek o średnicy 1–2  $\mu\text{m}$  oraz polaryzacji. Nowe synchrotrony zaopatrzone są oczywiście w undulatory i wiggler. Wiązki z undulatorów są lepiej skolimowane niż z laserów, są ściśle monoenergetyczne i koherentne. Natomiast wiggler dostarczają nie tak skolimowanych wiązek ale o widmie ciągłym. Celem dalszej kolimacji wiązki promieni X stosuje się fresnelowskie płytki strefowe względnie wklęsłe, paraboliczne soczewki aluminiowe. Falowody uzyskujące wysoką kolimację są szeroko stosowane. Układy występujące przed i za próbką uległy znacznej poprawie. Tak np. po zastosowaniu odpowiednio wygiętych zwierciadeł ślad dawany przez wiązkę może być sprowadzony do rozmiarów 50 nm. Również detektory, w szczególności dwuwymiarowe, osiągają niespotykaną dotychczas zdolność rozdzielczą. Wiązki przenikają kryształ informując o szczegółach budowy wnętrza. Długość fal stosowanego promieniowania może być bardzo mała, stąd dostępne są szczegóły o rozmiarach od 1 do kilku  $\text{\AA}$ . Ponadto wiązki cechuje duża świetlność – dane doświadczalne gromadzi się bardzo szybko. Niezwykle ważna jest wysoka koherencja – na niej opiera się szereg metod, gdzie korzysta

się z przesunięć fazowych. To jest zasadnicza nowość w metodach badawczych [34]. Z dotychczas znanymi technikami eksperymentalnymi konkurują nowe metody stymulowane własnościami promieniowania synchrotronowego.

Reasumując trzecia generacja synchrotronów umożliwiła rozwój takich metod badawczych jak holografia w promieniach X, obrazowanie w kontraście fazowym, tomografia i mikrotomografia w promieniowaniu X, mikroskopia skaningowa w szerokim zakresie długości fal, mikrodyfrakcja, spektroskopia korelacji fotonowej, i szereg innych. Badania dynamiki ciała stałego zostały wzbogacone metodami nieelastycznego rozpraszania promieniowania X oraz akustycznych fal powierzchniowych. Istotnej poprawie uległy metody badań magnetyzmu. Dzięki polaryzacji bogatych w fotony wiązek promieniowania synchrotronowego możliwa jest niezależna analiza magnetycznego momentu orbitalnego i spinowego. Dokonuje się obecnie obserwacji „in situ” samorzutnego powstawania kropek kwantowych. Co więcej, dzięki dyfrakcji możliwe jest określanie ich struktury [34]. Pojawiły się nowe możliwości badania chaosu strukturalnego itp.

W rozdziale tym zwrócono w pierwszym rzędzie uwagę na metody badania powierzchni ciała stałego jej topologii i składu, na badania cienkich warstw, układów wielowarstwowych, na rzeczywistą strukturę atomową i elektronową ciała stałego i jego własności fizyczne. Na naszych oczach rodzą się nowe działy fizyki w skali nanometrów i femtosekund.

Przedstawione poniżej krótkie opisy metod mają na celu wskazanie zasady fizycznej oraz powinny informować jakie dane można omawianą techniką uzyskać. Ponadto podane zostały skróty określające daną metodę, które stosowane są szeroko w anglojęzycznej literaturze fachowej. Alfabetyczny wykaz skrótów załączono na końcu rozdziału. Wśród opisanych metod można wyróżnić: analityczne, spektrometryczne, interferometryczne, dyfrakcyjne, rezonansowe i in. W tym opracowaniu zastosowano inny podział, ważny dla eksperymentatora, przed którym stoi określony problem badawczy.

Obszerniejsze informacje wraz z przykładami zastosowań oraz literaturą źródłową znajdzie Czytelnik w książce: autora [23] oraz dla najnowszych metod w cytowanych tu opracowaniach.

## 2 Struktura

### 2.1 Metody dyfrakcyjne

W celu wyznaczenia struktury próbek krystalicznych charakteryzujących się uporządkowaniem dalekiego zasięgu stosuje się metody dyfrakcyjne jak rentgenografia, neutronografia, elektronografia czy dyfrakcja jonów. Zasada fizyczna tych metod sprowadza się do doświadczenia Younga, w którym na szczelinach następuje ugięcie promieniowania a na ekranie obserwujemy natężenie interferujących wiązek. W przypadku kryształu rolę szczelin odgrywiają atomy, których amplituda rozpraszania jest różna dla różnych pierwiastków.

Dyfrakcja Lauego<sup>1</sup> (LD – Laue Diffraction) to pierwsza metoda badań dyfrakcyjnych. Wiązka promieniowania polichromatycznego pada na monokryształ, a detekcja odbywa się na kliszy umieszczonej za monokryształem. Atomy kryształu rozpraszają promienie dając interferencję na trzech stożkach wokół trzech osi. Przecięcia stożków występujące dla różnych długości fal określają kierunki najsilniejszej interferencji, co objawia się w postaci naświetlonych plamek na kliszy. Metoda informuje o symetrii kryształu. Często służy do przestrzennej orientacji monokryształu. Istnieje możliwość badań kinetyki strukturalnych przemian fazowych. W promieniowaniu synchrotronowym (duże natężenie) pomiar trwa około 10 ps. [12].

Określenie struktury wymaga wyznaczenia położenia atomów. Refleksy dyfrakcyjne obserwujemy pod kątami spełniającymi równanie Bragga<sup>2</sup>:

$$n\lambda = 2d \sin \Theta. \quad (1)$$

Amplituda fali rozproszonej na komórce elementarnej zawiera w sobie informację o położeniach atomów. Stąd niezbędne pomiary natężeń refleksów dyfrakcyjnych. Jest to generalna zasada wszystkich metod dyfrakcyjnych, bez względu na rodzaj stosowanego promieniowania.

W przypadku złożonych struktur stosuje się próbki monokrystaliczne. We współczesnym dyfraktometrze, po zorientowaniu kryształu na główce goniometrycznej, wprowadzeniu do komputera pracującego „on line” danych o symetrii próbki, o amplitudach rozprożeń występujących atomów oraz o długości fali stosowanego promieniowania dokonuje się automatycznie rejestracji tysięcy refleksów. Do sterowania pomiarem oraz do analizy danych opracowane są odpowiednie programy komputerowe.

Rentgenografia (XRD – X-Ray Diffraction) to podstawowa metoda wyznaczenia struktury atomowej kryształów. (W.C. Roentgen – otrzymał pierwszy nagrodę Nobla w 1901 r.) Ze względu na powszechność stosowania tej metody i liczne opracowania książkowe ograniczymy się jedynie do krótkich stwierdzeń. Stosowane długości fali są porównywalne z odległościami między atomami w ciele stałym (rzędu 1 Å). Stąd dyfraktometry zaopatrzone są w lampy rentgenowskie. Korzystanie z promieniowania synchrotronowego stwarza nowe możliwości (m.in. wyznaczenia struktur magnetycznych). Wobec dużych natężeń i krótkich impulsów rodzi się krytalografia w czasie rzeczywistym (TRC – Time Resolved Crystallography). Wyznaczane i gromadzone w czasie przebiegu reakcji widma (czas wyznaczenia ps) określają stany pośrednie. Zmiana naprężeń refleksów braggowskich informuje o ruchach atomów badanej struktury. Metoda stosowana m. i. przy obserwacji wzrostu nanokryształów. Aparatura pomiarowa obrazująca wyniki jest dość złożona [8].

---

<sup>1</sup>M.T.F. von Laue – 1914 nagroda Nobla

<sup>2</sup>Bracia W.N. Bragg i W.L. Bragg – 1915 nagroda Nobla

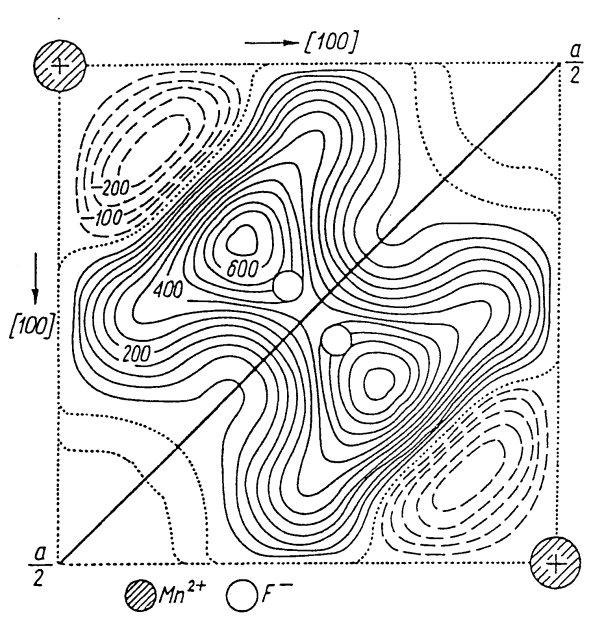
Przy wyznaczaniu skomplikowanych struktur protein uwzględnia się również zmiany rozkładu chmur elektronowych wokół atomów powodowane sąsiedztwem innych atomów. Przeprowadza się tzw. Charge Density Refinement (CDR) co poprawia znacznie zdolność rozdzielczą określania położenia atomów.

Analiza koherentnych braggowskich prętów (COBRA – Coherent Bragg Rod Analysis). Jest to nowa nieniszcząca technika obrazowania ujawniająca subtelną strukturę cienkich warstw osadzonych na krystalicznym podłożu. W dyfrakcji koherentnego, miękkiego bogatego w fotony promieniowania X (z undulatora) wyznacza się widmo, które zawiera ostre piki pochodzące od struktury podłoża łącznie z ciągłymi grzbietami (pręty Bragga). Wyznaczony zespolony czynnik strukturalny zawiera informacje o amplitudzie i fazie ugiętego promieniowania. Zastosowanie odwrotnej transformaty Fouriera prowadzi do wyznaczenia trójwymiarowej mapy gęstości elektronów. W rezultacie zostaje określona struktura atomowa cienkiej warstwy, obszaru przejściowego (interface) oraz np. dystorsja sąsiadującego z warstwą podłoża. Pozycje atomów zostają określone z przestrzenną zdolnością rozdzielczą poniżej 0.1 nm.

Dyfrakcja Debye'a Scherrera (DSD – Debye Scherrer Diffraction). Metoda jest stosowana, gdy mamy do dyspozycji jedynie próbkę polikrystaliczną. Próbkę umieszcza się zwykle w pojemniku cylindrycznym (kapilara), który ustawiony jest prostopadle do padającej wiązki monochromatycznego promieniowania. Rozproszenie braggowskie obserwuje się wzdłuż powierzchni stożków o osiach równoległych do kierunku padania wiązki promieniowania. Zmieniając kąt obserwacji wokół próbki rejestruje się przecięcia z kolejnymi stożkami (ugięcia promieniowania na różnych płaszczyznach ( $hkl$ )). Wyznaczanie struktury krystalicznej wymaga rejestracji natężeń refleksów dyfrakcyjnych. Dyfrakcja na proszkach o wysokiej zdolności rozdzielczej (HRPD) stosowana jest w promieniowaniu synchrotronowym. Podwójny krystaliczny monochromator Ge(111) umożliwia wyznaczenie parametrów sieci o 5-ciu znaczących miejscach [34].

Technika dyspersji energii (EDT – Energy Dispersion Technique). Metoda polega na analizie energetycznej rozproszonego na próbce promieniowania białego (różne długości fali). Detekcji dokonuje się pod stałym kątem natomiast energoczuły detektor połączony z wielokanałowym analizatorem zapewnia uzyskanie dyfraktogramu  $I(E)$ . Metoda znajduje zastosowania, gdy wymagany jest stały kąt rozpraszania. Należy nadmienić, że metoda dyspersji energii została po raz pierwszy zastosowana w Polsce w badaniach neutronograficznych przez prof. B. Burasa.

Neutronografia (ND – Neutron Diffraction). W 1994 r. C.G. Shull otrzymał za tę metodę nagrodę Nobla. Neutrony rozpraszane są na jądrach atomowych oraz ewentualnie na niesparowanych elektronach. Rozpraszanie jądrowe nie zależy, jak promieniowanie X monotonicznie od  $Z$  lecz jedynie od własności jąder atomowych. Wynikają stąd zastosowania neutronografii w badaniach struktur krystalicznych. Dodajmy, że amplituda rozpraszania neutronów zależy od izotopu danego pierwiastka. Ponadto neutrony cechuje duża łatwość przenikania oraz posiadają moment magnetyczny. Stąd neutronografię stosuje się przy badaniach pod wysokim ciśnieniem oraz przy wyznaczaniu struktur magnetycznych. Dyfraktometry neutronów, ze względu na wymagane natężenia wiązek neutronów, instalowane są przy reaktorach atomowych. Celem poprawy statystyki danych pomiarowych dyfraktometry mają szereg równocześnie pracujących liczników (np. 800). Są to tzw. układy bananowe. Liczniki neutronów wypełnione są  $\text{BF}_3$  lub  $^3\text{He}$ . W neutronografii stosowana jest też metoda czasu przelotu (TF – time of flight), w której korzystamy z dyspersji energii. Wykazuje ona wysoką zdolność rozdzielczą dla refleksów o dużych wartościach wskaźników Millera ( $hkl$ ).



Rysunek 2: Historyczna mapa gęstości spinowej dla  $\text{MnFe}_2$ . Linie ciągłe – spiny do góry; linie przerywane – spiny w dół [21].

Metoda dyfrakcji spolaryzowanych neutronów (PND – Polarized Neutron Diffraction) stosowana jest w subtelnym badaniu struktur magnetycznych. Polaryzację neutronów (zorientowanie spinów neutronów w określonym kierunku i zwrocie) można uzyskać przez odbicie neutronów od płaszczyzny (220) magnetytu. Pięknym wynikiem badań spolaryzowanymi neutronami jest doświadczalny dowód słuszności teorii wiązania kowalentnego Heitlera – Londona (patrz Rysunek 2).

Dyfrakcja elektronów (ED – Electron Diffraction) została zapoczątkowana słynnym doświadczeniem C. J. Davissona i L. H. Germera, za które otrzymali w 1937 r. nagrodę Nobla. Obrazy dyfrakcyjne uzyskuje się w mikroskopie elektronowym. Metoda informuje o przemianach fazowych i defektach struktury a stosowana jest szeroko w metaloznawstwie. Jest to metoda szczególnie ważna, gdy nie można uzyskać próbki o rozmiarach niezbędnych dla XRD [15]. Wyróżnia się warianty:

- Dyfrakcja elektronów wysokiej energii (HEED). Metoda znajduje zastosowanie w badaniach układów wielowarstwowych. Dyfrakcja zachodzi w różnych cienkich warstwach a wynik pomiaru dotyczy układu jako całości.
- Dyfrakcja elektronów odbitych wysokiej energii (RHEED). W metodzie tej elektrony padają na badany materiał pod małym kątem ( $3 - 5^\circ$ ). Energia ich ( $10 - 100$  keV) wystarcza do wzbudzenia fosforescencji ekranu. Obserwowany, w czasie produkcji cienkiej warstwy wynik pomiaru wykazuje oscylacje natężenia w zależności od wzrostu kolejnych warstw atomowych.

Ultraszybka dyfrakcja elektronów (UED – Ultrafast Electron Diffraction). UED rozwinęła się w badaniach struktur przejściowych, które ukazują się w złożonych reakcjach chemicznych. Reakcję chemiczną inicjuje się femtosekundowym ( $10^{-15}$  s) impulsem promieniowania. Następnie impulsy elektronów (o czasie 1 ps) emitowane są przez działko elektronowe. Pomiar dyfrakcyjny dokonuje się metodą dyspersji energii; ponadto układ

badawczy zaopatrzony jest w spektrometr masowy. UED cechuje się dużą czułością, wysoką zdolnością rozdzielczą i wszechstronnością w badaniach dynamiki układów złożonych [13].

Dyfrakcja elektronów niskiej energii (LEED – Low Energy Electron Diffraction) umożliwia określanie topografii a nawet struktury powierzchni ciała stałego. Elektrony z działa elektronowego ( $I \approx 1 \mu\text{A}$ ), po odpowiednim przyspieszeniu (20 – 500) eV i skolimowaniu padają na próbkę by następnie utworzyć na ekranie obraz interferencyjny. Ekran jest na potencjale dodatnim tak, że przyspieszane elektrony powodują fosforescencję. Ewentualny pomiar natężenia ugiętych pod określonym kątem elektronów, przy zmianie energii elektronów padających na próbkę, umożliwia wyznaczenie elektronogramu  $I(E)$ . Stąd, otrzymuje się pełniejsze dane o strukturze warstw przypowierzchniowych. LEED dostarcza dobrej informacji o strukturze dwóch pierwszych warstw próbki oraz o zanieczyszczeniach spowodowanych adsorpcją. Współczesnym rozwiązaniem aparatury jest tzw. DATALEED. Zastosowano tu kamery telewizyjne wspomagane komputerem. Uzyskanie wyników wymaga jedynie około 10 s. Jest to szczególnie ważne w badaniach powierzchniowych przejść fazowych.

Anomalna dyspersja fal o różnych długościach (MAD – Multiwave Length Anomalous Dispersion). Na próbkę rzuca się promieniowanie (zwykle synchrotronowe) o energii z przedziału obejmującego krawędzie absorpcji K i L dla danego pierwiastka. Korzysta się z faktu, że anomalna dyspersja zmienia się z długością fali. Efekt uwidacznia się w dyfrakcji przy energii bliskiej wspomnianym krawędziom. W tym przypadku prawo Friedela nie jest spełniane tzn. występują różne natężenia refleksów  $(hkl)$  i  $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ . Wyniki dyfrakcyjne uzyskane już dla dwu długości fal mogą dać informacje o położeniu atomów określonego pierwiastka. Metoda obecnie powszechnie stosowana przy wyznaczaniu struktur protein.

Topografia w synchrotronowym promieniowaniu X (SXRT – Synchrotron X-Ray Topography). W metodzie stosuje się bądź wiązkę białą (WBSXT) bądź monochromatyczną. Pomiar prowadzi się w transmisji lub we wstecznym odbiciu. Detektorem jest wysokiej jakości film, na którym rejestruje się rozkład określonego typu refleksów braggowskich (stosuje się też detektory powierzchniowe CCD). W przypadku badania metali głębokość penetracji  $\sim 70 \mu\text{m}$ . SXRT ujawnia granice ziaren, strukturę domenową, bliźniakowanie, rozkład dyslokacji itp. Wariant metody oparty na zjawisku absorpcji (SXAT) dostarcza danych o lokalnych naprężeniach występujących np. w odkształcanych kompozytach [34].

## 2.2 Metody niedyfrakcyjne

Niskokątowe rozpraszanie promieniowania X (SAXS – Small Angle X-ray Scattering). Metoda badania rozprożeń pod kątami od kilku minut do kilku stopni. Z oczywistych względów powierzchniowo czuły detektor znacznie oddalony od próbki. Obserwację prowadzi się zarówno w symetrii kolistej jak również obserwuje się anizotropowe rozpraszanie zależne od kąta. Interesujący efekt uzyskuje się, gdy w próbce występują obszary o zwiększonej gęstości elektronów. W pomiarach mogą też pojawiać się refleksy braggowskie charakterystyczne dla uporządkowania na dużych odległościach. W pewnych przypadkach korzystniej jest stosować niskokątowe rozpraszanie neutronów (SANS). Zastosowania metody w badaniach polimerów, katalizatorów i in.

Poślizgowe, niskokątowe rozpraszanie promieniowania X (GISAXS – Grazing Incidence Small – Angle X-ray Scattering). Na próbkę rzuca się promieniowanie X pod małym kątem (ok.  $2^\circ$ ). Metoda przydatna jest w badaniach powierzchni ciała stałego oraz cieczy (zagadnienie fal kapilarnych). Uzyskuje się dane o zdolności rozdzielczej aż do  $1 \text{ \AA}$ . GISAXS



to metoda niezwykle ważna z punktu widzenia rozwijającej się nanotechnologii. Znajduje również zastosowania w badaniach subtelnej struktury układów wielowarstwowych. Zarówno GISAXS jak GID (Grazing Incidence Diffraction) pozwalają na obserwacje „in situ” samo-organizacji kropek kwantowych oraz wyznaczania ich wewnętrznej struktury [34].

Rezonansowa spektrometria promieniowania X (XRS – X-ray Resonant Spectroscopy). W metodzie korzysta się z pomiarów na progu absorpcji, co jak wiadomo, zapewnia selektywność. Fotony są absorbowane przez wzbudzenie elektronów trzonu do pustych stanów. Elektrony te rekombinują następnie z dziurami w wyniku czego pojawiają się fotony. XRS pozwala na wykrywanie uporządkowania ładunkowego, magnetycznego oraz orbitalnego. Na tej drodze wykryto m. i. po raz pierwszy kwadrupolowe uporządkowanie elektronów 5f w związkach uranu [34] (patrz XAS (str. 25)).

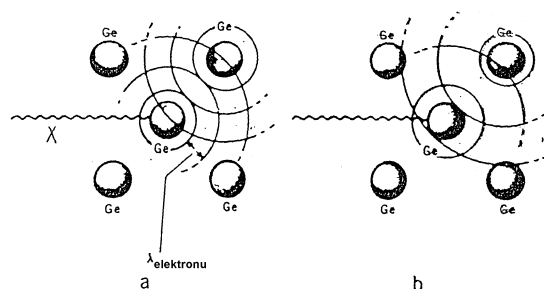
Mikroskopia elektronów niskiej energii (LEEM – Low Energy Electron Microscopy). Jest to mikroskopia o wysokiej zdolności rozdzielczej (5 nm) obrazująca powierzchnię ciała stałego. Umożliwia ona badania dynamiki procesów zachodzących na powierzchni takich jak wzrost cienkiej warstwy, zmiany naprężeń, adsorpcja, przejścia fazowe i ich przebieg [31]. Istnieją następujące warianty metody:

Mikroskopia emisyjna fotoelektronów (PEEM) – Fotony ultrafioletu padają na próbkę i wywołują fotoelektrony o energii do 100 eV. Są one przyspieszane i prowadzone do ekranu przez układ zawierający soczewki elektrostatyczne i magnetyczne. Topografia powierzchni zapewnia kontrast. Stosowanie fotonów o energii odpowiadającej krawędzi absorpcji zapewnia silny, selektywny efekt. Metoda stosowana przy badaniu układów wielowarstwowych w promieniowaniu synchrotronowym.

Zwierciadlana mikroskopia elektronów (MEM) – Działo elektronowe produkuje elektrony (10 – 20) keV, które po przejściu układu soczewek i spowolnieniu bombardują powierzchnię. W odległości kilku nm od powierzchni są zawracane (odpowiedni potencjał próbki). Elektrony odbite od progów atomowych mają różne fazy. Kontrast obrazu zapewnia zarówno różnica faz jak i praca wyjścia (lokalne skoki potencjału). W obiektywie elektrony są przyspieszane i padają na ekran.

Mikroskopia transmisyjna promieniowania X (TXM – Transmission X-Ray Microscopy) względnie jej wariant skaningowa transmisyjna mikroskopia promieniowania X (STXM). Obserwuje się ścisłą analogię do mikroskopii w zakresie światła widzialnego, z tym, że w miejsce soczewek stosuje się płytki strefowe. Uzyskiwana zdolność rozdzielcza ( $\sim 20$  nm). Dzięki równoczesnemu pomiarowi fotoelektronów oraz kwantów fluorescencji dokonuje się też analizy składu chemicznego powierzchni. Metoda w obszarze energii (280 – 530) eV szczególnie ważna dla biologii (tzw. okno wodne). W tym przypadku ograniczona jest grubość próbki ( $\sim 10 \mu\text{m}$ ). Zwiększenie energii do kilku keV poprawia zdolność rozdzielczą i przenikliwość, ale mogą pojawić się kłopoty z uszkodzeniami radiacyjnymi.

Subtelna struktura absorpcji promieniowania X (EXAFS – Extended X Ray Absorption Fine Structure) jest współczesną, bardzo elegancką metodą wyznaczania struktury fazy skondensowanej. Umożliwia ona badania materiałów amorficznych. Metoda ta wymaga promieniowania o znacznym natężeniu i dlatego korzysta się w niej z promieniowania synchrotronowego. Przechodzi ono przez braggowski monochromator o zmiennym, regulowanym nachyleniu, monitor, próbkę i detekcyjną komorę jonizacyjną. Energie krawędzi absorpcji są określone dla każdego pierwiastka. Interesujący jest przebieg krzywej absorpcji dla energii większych od krawędzi. Zachodzące procesy ilustruje Rys 3. Foton wyzwala z atomu fotoelektron. Elektron rozchodzi się w postaci fali, której maksima amplitudy zaznaczono jako koła. Fala elektronu odbija się od sąsiedniego atomu (zdolność



Rysunek 3: Rozchodzenie się fali fotoelektronu wyzwolonego z centralnego atomu Ge, odbicie tych fal od sąsiadów i interferencja.

odbicia zależy od rodzaju pierwiastka). Jeśli przy danej energii padającego promieniowania amplitudy fali elektronu (padającej i odbitej) interferują wzmacniając się (a) obserwujemy zwiększenie absorpcji promieniowania X w przeciwnym razie pojawia się ujemne odkształcenie krzywej absorpcji (b). Tak więc w krzywej absorpcji zakodowane są informacje strukturalne, które można wydobyć stosując transformatę Fouriera. Ponadto wyznacza się ile atomów, jakiego pierwiastka i w jakiej odległości znajduje się od atomu pierwiastka określonego przez krawędź absorpcji. Metoda szeroko stosowana w badaniach materiałowych. Wzajemne odległości atomów podawane są z dokładnością 1.5 pm. Istnieją dwa ważne warianty metody:

Absorpcja promieniowania X w bezpośrednim sąsiedztwie progu (XANES) – Aparatura pomiarowa jest analogiczna jak w metodzie EXAFS (str. 9). Pomiary wykonuje się tuż powyżej progu absorpcji (10 – 20) eV. Metoda ta dostarcza między innymi informacji o gęstości nieobsadzonych stanów w pobliżu poziomu Fermiego. Uzyskuje się dane o przechodzeniu elektronów do pasma przewodnictwa, co istotne w studiach półprzewodników. Obserwuje się liczne jej zastosowania przy promieniowaniu synchrotronowym [34].

Magnetyczną odmianę (SPEXAFS) zawdzięczamy dichroizmowi kołowo spolaryzowanego promieniowania X. Dla pierwiastków grupy 3d obserwuje się w pobliżu krawędzi absorpcji K słaby dichroizm (około  $10^{-3}$  amplitudy dla uśrednionego spinu). Dla pierwiastków ziem rzadkich w pobliżu krawędzi L efekt jest o rząd wielkości większy. Metoda umożliwi badania uporządkowania magnetycznego bliskiego zasięgu i pomiary magnetycznych momentów atomów sąsiednich.

Tomografia promieni X (CAT – Computed Axial Tomography) Pierwotnie CAT polegała na pomiarach, pod różnymi kątami, jedynie osłabienia natężenia promieniowania X (w dwu wymiarach – radiografia; w trzech – tomografia). Obecnie korzysta się z promieniowania X występującego przy synchrotronach trzeciej generacji, dzięki czemu dokonuje się skanowania ze zdolnością rozdzielczą  $1 \mu\text{m}$  oraz istnieje możliwość zmian energii promieniowania (1 – 120) keV. W badaniach wykorzystywane jest położenie krawędzi absorpcji. Oprócz osłabiania wiązki zwraca się uwagę na przesunięcia fazowe wiązki przechodzącej przez próbkę a nawet stosowana jest tomografia fazowa [3]. Obserwuje się szerokie zastosowania CAT w nauce o materiałach i biologii. Około 15% aktywności ESRF skierowane jest na badania techniką CAT [18].

Mikrotomografia w promieniowaniu synchrotronowym (SR $\mu$ CT – Synchrotron Radia-

tion Microtomography).

Metoda oparta na absorpcji umożliwia trójwymiarowe obrazowanie wnętrza próbki ze zdolnością rozdzielczą  $1 \mu\text{m}$ . Układ pomiarowy zapewniający ogniskowanie wiązki zapatrzonej jest w manipulator położenia próbki oraz powierzchniowy, precyzyjny detektor. Próbki (zwykle w postaci cylindrów  $\Phi = \{1 - 10\}$  mm) badane są w promieniowaniu padającym sukcesywnie pod różnymi kątami. Uzyskiwane obrazy interpretuje się jako mapy rozkładu liniowego współczynnika absorpcji w badanej objętości. Nasuwa się możliwość analizy np. dyslokacji w ciele stałym i t. p. W przypadku stosowania fotonów wysokiej energii (np. 100 keV) można uzyskiwać obrazowanie wnętrza kompozytu o matrycy metalowej (dane o orientacji cząstek). Zastosowania m. i. w mikroelektronice, inżynierii materiałowej, medycynie i in. [34].

= Mikrotomografia kontrastu fazowego (P $\mu$ CT – Phase Contrast Microtomography) Metoda stosowana w koherentnym promieniowaniu synchrotronowym przy badaniu próbek składających się głównie z lekkich pierwiastków. Między innymi odnosi sukcesy w pracach nad układami biologicznymi. W przypadku badania dużych próbek oraz materiałów zawierających ciężkie pierwiastki można stosować skonstruowany w DESY interferometr korzystający z dwu wiązek fotonów o energii 24 keV [34].

Holografia promieni X (XRH – X-Ray Holography). Nowe detektory i optyka o wysokiej zdolności rozdzielczej pozwalają rozróżniać fragmenty w subnano skali. Źródłem promieniowania może być atom zawarty wewnątrz próbki. Naświetlany twardym promieniowaniem synchrotronowym doznaje wzbudzenia elektronów trzonu. W czasie deekscytacji emituje promieniowanie X. Dochodzi ono częściowo bezpośrednio do detektora (promień odniesienia) a częściowo dopiero po uprzednim rozproszeniu na sąsiednich atomach (promień przedmiotowy). W próbce jest wiele (np.  $\sim 10^{23}$ ) takich samych atomów i w takiej samej konfiguracji. W wyniku interferencji rejestrowany jest hologram. Metoda odtwarzania trójwymiarowego obrazu jest znana. W przypadku, gdy próbkę prześwietla się, jej grubość jest ograniczona ( $25 \mu\text{m}$ ) a czas pomiaru jest rzędu sekund. Jest to ważna metoda w badaniach kwazikryształów i układów amorficznych a nawet w obserwacji powolnych ruchów atomów [6]. Możliwe jest również uzyskiwanie hologramów za pośrednictwem fali wyzwolonych fotoelektronów. Druga wersja metody polega na zamianie roli atomu emitera na rolę detektora. W tym przypadku zewnętrzne źródło promieniowania pozostaje w ruchu. Prowadzone są prace nad hologafią gamm [17].

Fotoakustyka (PAS – Photoacoustic Spectroscopy) ma swą genezę w niezależnych sprostowaniach trzech wybitnych fizyków: A.G.Bella, J. Tyndala i W.C. Roentgena. A mianowicie gaz zamknięty w pojemniku i naświetlany przerywaną wiązką światła jest źródłem dźwięków. Próbkę umieszcza się w pojemniku z gazem i naświetla przerywaną wiązką światła. Źródłem sygnału akustycznego jest periodyczny przepływ ciepła do gazu z próbki absorbującej promieniowanie. Rejestrowane przy zastosowaniu mikrofonu widma akustyczne zawierają w sobie, między innymi, informacje strukturalne. Zastosowania metody dotyczą badań struktury polimerów, ciekłych kryształów i amorficznych materiałów oraz np. wzrostu kolonii bakterii.

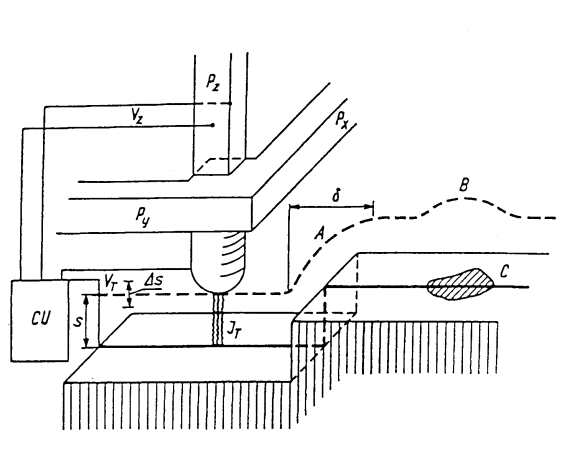
Mikroskopia elektronowa (EM – Electron Microscopy). E. Ruska otrzymał w 1986 nagrodę Nobla za konstrukcję soczewek magnetycznych. EM jest powszechnie stosowaną metodą badawczą w laboratoriach fizycznych i metalurgicznych. Budowa mikroskopu jest podobna jak w optyce. Elektrony z działła elektronowego przyspieszane są do energii  $\sim 100 \text{ keV}$ , czemu odpowiada długość fali 3,7 pm. Obiektyw i okular zbudowane są z układów soczewek magnetycznych. Wyróżnia się następujące warianty:

Mikroskopia elektronowa transmisyjna (TEM) – Grubość stosowanych próbek (10–

100)  $\mu\text{m}$ . Przy pracy na napięciu 200 kV uzyskuje się zdolność rozdzielczą 1.5 Å. Często stosowana przy badaniu wad struktury. Ostatnio dzięki usunięciu efektów aberracji sferycznej i chromatycznej udało się uzyskać przy energii 120 keV zdolność rozdzielczą 0.75 Å (IBM Corp's T.J.Watson Research Center).

Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) – Metoda dostarcza danych o topografii i składzie (fluorescencja) powierzchni. Obserwuje się obrazy z powierzchni rzędu nanometrów. Metoda pośrednia określania topografii związana jest z wykonywaniem replik i ich prześwietlaniem.

Skaningowa mikroskopia elektronowa z analizą polaryzacyjną (SEMPA – Scanning Electron Microscopy with Polarized Analysis). Wtórne elektrony wrywane z próbki zachowują polaryzację jaką miały w próbce. Dokonuje się analizy polaryzacyjnej w płaszczyźnie w kierunkach  $x$  i  $y$ . Dla każdego z tych kierunków wyznacza się koncentrację elektronów  $N^+$  i  $N^-$ . Polaryzacja obserwowana jest na ekranie łącznie z topografią. Ewentualną składową pionową polaryzacji wyznacza się stosując rotator spinu. Przestrzenna zdolność rozdzielcza wynosi 10 nm. SEMPA umożliwia badania oddziaływań wymiennych między magnetycznymi warstwami w układach wielowarstwowych [22].

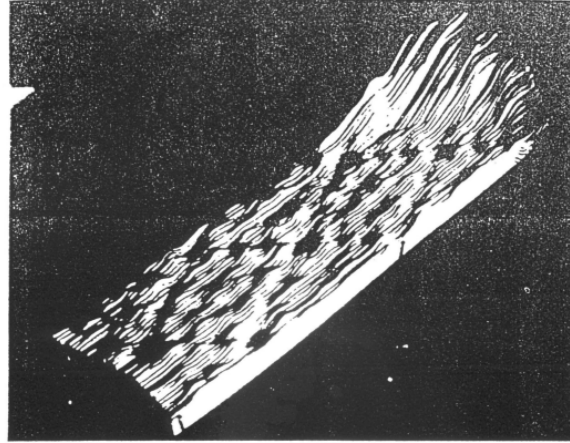


Rysunek 4: Schemat STM. Ostrze zamocowane na piezoelektrycznym monokryształe o ramionach  $P_x$ ,  $P_y$ ,  $P_z$ . Zaznaczona odległość  $s$  ostrza od próbki i prąd  $I_T$  tunelowania. Przerwana krzywa AB pokazuje tor skanowania. CU – układ elektroniczny przekształcający zmiany  $V_T$  na napięcie  $V_Z$ , które zapewnia przesuw ostrza celem utrzymania stałego przepływu prądu  $I_T$  [1].

Skaningowa mikroskopia tunelowa (STM – Scanning Tunneling Microscopy) W 1986 r. C. Binnig i H. Rohrer otrzymali za STM nagrodę Nobla. Zasada fizyczna polega na wykorzystaniu natężenia prądu tunelowego ( $I_T$ ) pomiędzy ostrzem a próbką (Rys. 4) przy napięciu  $V_T$  (ułamek  $V$ ). Po zbliżeniu ostrza do próbki rozpoczyna się przepływ prądu. Płynący prąd tunelowy zależy oczywiście wykładniczo od odległości ( $s$ ) ostrze – próbka.

$$I_T \approx \frac{V_T}{s} \exp(-A\sqrt{\Phi_1 + \Phi_2 s}), \quad (2)$$

gdzie  $\Phi_1$  i  $\Phi_2$  to praca wyjścia elektronu z ostrza i odpowiednio z próbki;  $A$  – stała. Próbkę (metal lub półprzewodnik) skanuje się za pośrednictwem piezoelektrycznego kryształu o trzech wzajemnie prostopadłych ramionach ( $P_x$ ,  $P_y$ ,  $P_z$ ), przykładając na nie odpowiednie napięcia. Utrzymując stałą odległość  $s$  skanujemy w płaszczyźnie  $x y$ . Stałą odległość



Rysunek 5: Wynik skanowania powierzchni krzemu. Wypukłości to powierzchnie chmur elektronowych atomów [1].

$s$  zapewnia układ elektroniczny rejestrujący zmiany  $I_T$  i przekazujący na ramię  $P_z$  stosowne napięcia. Zmiany  $I_T$  są rejestrowane i informują o nieregularnościach skanowanej powierzchni. Zdolność rozdzielcza jest fantastyczna: w płaszczyźnie  $xy$  1 Å a w pionie 0.01 Å !! Pomiar zapewnia informacje o przestrzennym rozkładzie chmur elektronowych atomów powierzchniowych. Rysunek 5 przedstawia historyczny wynik skanowania powierzchni krzemu. W przypadku występowania na badanej powierzchni obcych pierwiastków (inna  $\Phi$ ) skaning dokonywany dla paru różnych  $s$  informuje o ewentualnych wtrętach. STM jest metodą powszechnie stosowaną w fizyce, chemii, nauce o materiałach, np. badania nanostruktur (patrz [20]). Interesującą modyfikację mikroskopii tunelowej stanowi spektrometria nieelastycznego tunelowania elektronów (IETS). Możliwa jest rejestracja widm wibracyjnych pojedynczych cząsteczek zaadsorbowanych na powierzchni ciała stałego. A mianowicie elektronogramy wykazują wzrost prądu tunelowania przy określonym napięciu. Jest to spowodowane wzbudzeniem charakterystycznych modów wibracyjnych. Efekt obserwowany jest zwykle poprzez analizę drugiej pochodnej ( $\frac{d^2 I}{dV^2}$ ). Badania prowadzą do lepszego zrozumienia i kontroli składu chemicznego powierzchni na poziomie atomowym.

Mikroskopia sił atomowych (AFM – Atomic Force Microscopy) Metoda umożliwiająca badania izolatorów. W układzie pomiarowym dokonuje się, na drodze optycznej czy elektrycznej, rejestracji wychylenia ostrza umieszczonego na sprężynującym wysięgniku. Rozróżniamy mikroskopię statyczną i dynamiczną. W pierwszym przypadku stosuje się metodę kontaktową (odległość ostrza od próbki około 1 Å). W drugim przypadku odległość ostrza od próbki rzędu 10 nm, Ostrze wprawiamy w drgania i dokonujemy skaningu. Drgania ulegają zmianie fazy i częstotliwości w przypadku zmiany gradientu działających sił. Mierzone siły między ostrzem a próbką zawarte są w granicach ( $10^{-13} - 10^{-7}$ ) N co pozwala na badanie wiązań atomowych. Zastosowania w pracach nad układami o wymiarach nm. Wyróżnia się następujące warianty metody:

Mikroskopia sił elektrycznych (EFM) – Korzysta się z oddziaływań elektrostatycznych ostrza z fragmentami próbki. Wykrywane są już jedno-elektronowe zmiany ładunku.

Mikroskopia sił magnetycznych (MFM) – Ostrze wykonane jest z magnetyka lub na krzemowe ostrze nanosi się warstwę (20 nm) Fe. Wysięgnik wprawiany jest w drgania (60 – 80) Hz. Zmiany częstotliwości drgań, w czasie skanowania, są rejestrowane. Wobec

dobrej zdolności rozdzielczej (100 nm) można badać małe obiekty magnetyczne. Obecnie szeroko stosowane jest obrazowanie magnetyczne powierzchni [10]. Mikroskopia sił skręcających (FFM) dostarcza danych o siłach poprzecznych występujących na powierzchni ciała stałego.

Mikrotomografia w promieniowaniu synchrotronowym (SR $\mu$ CT – Synchrotron Radiation Microtomography) Metoda oparta na absorpcji umożliwia trójwymiarowe obrazowanie wnętrza próbki ze zdolnością rozdzielczą 1  $\mu$ m. Układ pomiarowy zapewniający ogniskowanie wiązki zapatrzony jest w manipulator położenia próbki oraz powierzchniowy, precyzyjny detektor. Próbki (zwykle w postaci cylindrów  $\Phi = \{1 - 10\}$  mm) badane są w promieniowaniu padającym sukcesywnie pod różnymi kątami. Uzyskiwane obrazy interpretuje się jako mapy rozkładu liniowego współczynnika absorpcji w badanej objętości. Nasuwa się możliwość analizy np. dyslokacji w ciele stałym i t. p. W przypadku stosowania fotonów wysokiej energii (np. 100 keV) można uzyskiwać obrazowanie wnętrza kompozytu o matrycy metalowej (dane o orientacji cząstek). Zastosowania m. i. w mikroelektronice, inżynierii materiałowej, medycynie i i. [34].

### 3 Skład chemiczny

Rentgenowska analiza fluorescencyjna (XRF – X-Ray Fluorescence) polega na wzbudzeniu atomów próbki promieniowaniem rentgenowskim. Elektrony wybijane są z powłoki K lub L, co pociąga za sobą wtórną emisję. W celu wyzwolenia promieniowania charakterystycznego K zawartych w próbce pierwiastków należy stosować promieniowanie X o długości fali umożliwiającej jonizację najcięższego z poszukiwanych pierwiastków. Do analizy energetycznej fotonów fluorescencji stosuje się bądź spektrometry krystaliczne oparte na prawie Bragga, bądź, co bardziej praktyczne, liczniki półprzewodnikowe. Te ostatnie, pracując z analizatorem wielokanałowym umożliwiają wyznaczanie widma promieniowania emitowanego. W tym przypadku mówimy o analizie fluorescencyjnej dyspersji energii (EDXRF – Energy Dispersive X-Ray Fluorescence). Trudności może przysparzać efekt matrycy.

Fluorescencja wzbudzona całkowitym odbiciem zewnętrznym promieniowania X (TRXRF) – stosowana jest w badaniach warstw przypowierzchniowych. Kąt odbłyску musi być mniejszy od granicznego. Metoda ta, dla pierwiastków o  $Z \geq 12$  cechuje się wysoką czułością ( $\sim 10$  ppm). Ze względów praktycznych, w zagadnieniach przemysłowych, jako źródło promieniowania stosuje się radioizotopy. W mikrofluorescencji rentgenowskiej (XRMF), celem kolimacji, wiązkę promieni X przepuszcza się przez kapilarę szklaną związaną się koaksjalnie. Metoda umożliwia informacje o składzie z przestrzenną zdolnością rozdzielczą rzędu 10  $\mu$ m. Zwykle stosuje się obrazowanie składu chemicznego powierzchni.

Mikrotomografia fluorescencyjna w promieniowaniu X (XFCMT) odgrywa ważną rolę w mikroanalizie śladowej. Obrazowanie umożliwia wykrywanie w trzech wymiarach drobnych zanieczyszczeń z przestrzenną zdolnością rozdzielczą 1  $\mu$ m. Stosuje się promieniowanie synchrotronowe o energii z przedziału (14 – 25) keV a jego natężenie zawarte jest w przedziale ( $10^8 - 10^{10}$ ) fot/s. Metoda jest w stadium dalszego rozwoju [34]. Emisja promieniowania X wzbudzanego cząstkami (PIXE) to wariant XRF, w którym jonizację powodują cząstki ( $p, \alpha$ ). Metoda umożliwia określanie stężeń pierwiastków śladowych o  $Z > 12$ . Niedogodność stanowi konieczność stosowania akceleratorów cząstek – np. w przypadku protonów wymagana energia (2 – 3) MeV. Dobra kolimacja protonów (średnica wiązki 1  $\mu$ m) zapewnia wysoką, przestrzenną zdolność rozdzielczą. Analiza energetyczna promieniowania charakterystycznego umożliwia oznaczanie koncentracji od 0.01 ppm do 10 %,

co uzależnione od  $Z$  wykrywanego pierwiastka. Najlepsza wykrywalność dla  $20 \leq Z \leq 35$ . Wymagana masa próbki (0.01 – 100) mg a czas pomiaru wynosi kilka minut.

Analiza aktywacyjna (AA – Activation Analysis) polega na naświetlaniu próbki promieniowaniem jądrowym (zwykle neutronami), w wyniku czego występują określone przemiany jądrowe. Jądro złożone jest zwykle w stanie wzbudzone i emituje kwant  $\gamma$  o określonej energii. Analiza energetyczna emitowanego w reakcjach jądrowych promieniowania umożliwia utożsamienie pierwiastka. Mogą również występować przemiany jądrowe, w wyniku których powstają nowe nuklidy. Powstający nuklid może być trwały bądź radioaktywny. W tym ostatnim przypadku wyznacza się czas połowicznego rozpadu oraz energię emitowanego promieniowania. Analiza ilościowa ma zwykle charakter porównawczy. Przy stosowaniu neutronów termicznych (10 neutr./cm<sup>2</sup>s) i aktywacji przez 1 godz., wykrywalność dla różnych pierwiastków zawarta jest w granicach (1 – 10<sup>-6</sup>)  $\mu\text{g}$ . Wzbudzanie jąder atomowych neutronami z reaktora atomowego prowadzi do natychmiastowej aktywacji gamma (PGAA). Deekscytacja jądra przez emisję gamma następuje w czasie 10<sup>-14</sup> s. Detektor germanowy umożliwia analizę ilościową. Metoda jest szczególnie użyteczna przy ocenie zawartości lekkich pierwiastków jak: H, B, C, N, Si, P, S, Cl. Metoda ważna przy wykrywaniu wodoru w metalach [24].

Spektrografia masowa (MS – Mass Spectroscopy) umożliwia dokładne określanie składu chemicznego próbki z rozróżnieniem izotopów. Wyróżniamy spektrometry z dwoma równoległymi polami elektrycznym (E) i magnetycznym (B) oraz spektrometry kwadrupolowe. Spektrometry z polem magnetycznym zapewniają dobrą kolimację jonów o określonym stosunku  $q/m$ . Cechuje je wysoka zdolność rozdzielcza ( $M/\Delta M$ ) i mogą służyć do precyzyjnych pomiarów ilościowych. W spektrometrach kwadrupolowych jony doznają odchylenia jedynie w polach elektrycznych i układy te są mniej precyzyjne. Badany materiał wprowadza się na ostrza a jony uzyskuje się przez jonizację polową lub desorpcję polową. Wymagana masa rzędu mg. Nowoczesną odmianą jest akceleratorowa spektrometria masowa (AMS) szczególnie ważna przy wyznaczaniu śladowych ilości określonego izotopu w próbce. Akcelerator służy do przyspieszania cząstek, które następnie są częściowo obdzierane z elektronów, co zapobiega tzw. „interferencjom” (obecność nieinteresujących nas cząstek a mających tę samą masę). Możliwe jest wyznaczanie stosunku izotopowego na poziomie (10<sup>-4</sup> – 10<sup>-12</sup>).

Spektroskopia elektronów dla celów analizy chemicznej (ESCA – Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). W. Siegbahn otrzymał w 1981 r. za opracowanie tej metody nagrodę Nobla. Zasada metody polega na wyzwalaniu fotoelektronów i analizie ich energii. Wiązka promieni X o znanej energii pada na próbkę. Energia padających fotonów idzie na energię wiązania  $E_b$  elektronów oraz na ich energię kinetyczną  $E_k$

$$h\nu = E_b + E_k. \quad (3)$$

W przypadku próbek metalicznych część energii pobierana jest na pracę wyjścia. Budowa atomu każdego pierwiastka jest niepowtarzalna, więc pomiar wiązania dla jednej lub dwu orbitali elektronowych wystarcza do identyfikacji pierwiastka. Jedynie elektrony wybijane z pierwszych warstw atomowych nie są rozpraszane przez elektrony wiążące i niosą niezakłóconą informację. Efektywna grubość, z której zbieramy dane o składzie próbki jest następująca: dla próbek organicznych (30 – 100) 10<sup>-10</sup> m; nieorganicznych (10 – 30) 10<sup>-10</sup> m; dla metali (5 – 20) 10<sup>-10</sup> m. Oczywiście wymagana jest wysoka próżnia rzędu 10<sup>-7</sup> Pa. Analizatory energii elektronów cylindryczne lub hemisferyczne zapewniają zdolność rozdzielczą około 10  $\mu\text{eV}$ . Wyróżnia się dwa warianty.

Przy stosowaniu promieniowania rentgenowskiego (XPS) istnieje możliwość badania

poziomów energetycznych elektronów rdzenia atomowego. Jest to podstawowa technika eksperymentalna w aktualnych badaniach polimerów. Istnieją liczne jej zastosowania [34].

Przy stosowaniu fotonów niskiej energii metodę nazywa się (UPS) Jest ona szczególnie przydatna w badaniach elektronów walencyjnych.

Spektrometria fotoluminescencyjna (PLS – Photoluminescence Spectroscopy) – Szerokie zastosowania materiałów półprzewodnikowych narzucają konieczność stwierdzenia stopnia ich podatności na uszkodzenia radiacyjne. O powstających uszkodzeniach powodowanych wiązkami szybkich neutronów względnie promieniowaniem laserowym informują widma fotoluminescencji.

Wieloatomowa fotoemisja rezonansowa (MARPE – Multi – Atom Resonant Photoemission) MARPE wymaga zmian energii padających fotonów i stosowana jest z sukcesem przy promieniowaniu synchrotronowym. Rozważmy dwa atomy, z których jeden (centralny) posiada niską energią wiązania elektronu oraz drugi (sąsiedni) którego energia wzbudzenia elektronu rdzenia jest wyższa (energia rezonansowa). Atom centralny doprowadza się do fotoemisji i kontynuuje się wzrost energii padających fotonów. Przy określonej jej wartości następuje wzbudzenie atomu sąsiada. Emitowany w wyniku deekscytacji kwant powoduje rezonansowy wzrost emisji fotoelektronów z atomów typu centralnego. Układ pomiarowy zaopatrzony jest w analizator energii fotoelektronów. Metoda MARPE pozwala na bezpośrednie wyznaczenie  $Z$  sąsiadującego atomu, określa typ i odległość wiązania [14].

Spektrometria elektronów Auger (AES – Auger Electron Spectroscopy) jest metodą badania składu powierzchni w procesie podwójnej emisji elektronów. Padający z zewnątrz elektron wyzwala elektron znajdujący się na jednym z niskich poziomów ( $E_1$ ). Towarzyszy temu przejście elektronu z poziomu wyższego o energii  $E_2$  na niższy o energii  $E_1$  oraz emisja drugiego elektronu z poziomu o energii  $E_3$  lub  $E_2$ . O ile elektron wyzwany przez elektron pierwotny ma energię nieokreśloną o tyle energia drugiego spełnia związek:  $E_k = E_1 - E_2 - E_3$ . Konieczna jest analiza energii kinetycznej elektronu ( $E_k$ ). Wyznaczona energia jednoznacznie określa pierwiastek. Jednak trudność polega na interpretacji widm, które dla związków ciężkich pierwiastków mogą być bardzo złożone. Metoda ta umożliwi identyfikację pierwiastków na głębokości od 1 do 10 warstw atomowych. Jest ona stosowana m. i. do badania cienkich warstw.

Spektrometria rozpraszanych jonów (ISS – Ion Scattering Spectroscopy) Powierzchnia bombardowana jest jonami pierwiastków gazów szlachetnych lub ziem rzadkich (mała neutralizacja) o określonej energii z przedziału (0.5 – 50) keV. Wyznaczane różniczkowe widmo energetyczne jonów rozproszonych pod określonym kątem zawiera maksima, które można powiązać z liczbą  $Z$  atomów próbki. Dokonywana jest diagnostyka powierzchni do głębokości (3 – 10) Å z punktu widzenia topologii, składu, zanieczyszczeń i defektów struktury. Kalibracja zapewnia dane ilościowe. Wykrywane jest  $10^{-2}$  monowarstwy lekkich pierwiastków na próbce o dużym  $Z$ .

Spektroskopia masowa jonów wtórnych (SIMS – Second Ion Mass Spectroscopy) jest bardzo ważną metodą badania składu warstw powierzchniowych ciała stałego. Jony pierwotne o dobrze określonej i regulowanej energii padają na badaną próbkę. W wyniku bombardowania następuje emisja elektronów, atomów i grup atomów zjonizowanych dodatnio lub ujemnie oraz fotonów. Zjonizowane cząstki poddawane są analizie stosunku  $m/q$ . Analizy (osobno dla jonów dodatnich i ujemnych) dokonujemy w spektrometrze magnetycznym. W pomiarze może uczestniczyć w zależności od potrzeby stosunkowo duża powierzchnia (0.1 cm) bądź też można przeprowadzać mikroanalizę powierzchni (skanowanie). Energia jonów pierwotnych (np. Ar) jest rzędu keV a gęstość ich prądu około



$10^{-9}$  Ac $m^{-2}$ . Oczywiście wymagana jest wysoka próżnia aż do  $10^{-8}$  Pa. Metoda pozwala na wykrywanie nawet jonów wodoru!!! SIMS umożliwia profilowanie podpowierzchniowe np. jonów implantowanych w materiałach półprzewodnikowych aż do 50 Å w głąb. Poniższa tabelka wypukła zalety metod.

Metoda	Głębokość analizy	Limit detekcji (stężenie)	Rozdzielczość liniowa	Wykrywalne pierwiastki o $Z \geq$
ESCA	10-30 Å	$10^{-2}$	15 – 1000 $\mu\text{m}$	He
AES	4-25 Å	$10^{-1}$	0.1 – 3 $\mu\text{m}$	Li
SIMS	3-10 Å	0.1 ppm	0.1 – 1 $\mu\text{m}$	H

Odmianą metody SIMS jest statyczna spektrometria masowa wtórnych jonów (SSIMS). Ogranicza się ona do badania pierwszej warstwy atomowej ciała stałego a charakteryzuje się dużą czułością sięgającą  $10^{-4}$  monowarstwy. Natężenie prądu jonów pierwotnych bombardujących powierzchnię jest bardzo małe ( $10^{-10}$  A) – nie ma obawy o uszkodzenie powierzchni próbki. Metoda szczególnie przydatna w badaniach polimerów.

Generacja drugiej harmonicznej (SHG – Second Harmonic Generation) jest czułą metodą wykrywania zaadsorbowanych na powierzchni cząsteczek (poniżej warstwy monoatomowej). Przyczyną fizyczną nieliniowych własności optycznych powierzchni jest nieciągłość strukturalna i związana z tym nieciągłość pól krystalicznych oraz ewentualnie magnetycznych. Możliwe efekty drugiej harmonicznej pochodzące od wnętrza są zwykle znacznie mniejsze niż od warstwy zewnętrznej. Na próbkę pada przez filtr promieniowanie z lasera. Wiązka odbita zawiera drugą harmoniczną czułą na skład powierzchni. Częstota podstawowa jest znacznie różna od harmonicznej stąd łatwo ją usuwa kolejny filtr. Metoda stosowana m.in. przy określaniu wzrostu warstw metali czy połączeń metal – półprzewodnik.

Metoda sumowania częstotliwości (SFG – Sum Frequency Generation) Na powierzchnię próbki rzuca się dwu wiązek światła: widzialnego i podczerwonego. Częstota wejściowego promieniowania podczerwonego musi być regulowana – ma ona wzbudzać charakterystyczne wibracje cząsteczek znajdujących się na badanej powierzchni. Odbita wiązka o sumacyjnej częstotliwości zwykle leży w obszarze widzialnym i jest rejestrowana fotopowielaczem. Metoda umożliwia selektywne wykrywanie zaadsorbowanych cząsteczek.

Elipsometria (EA – Ellipsometry Analysis) Na próbkę pada promieniowanie o określonej polaryzacji ( $\lambda$  z przedziału 200–800 nm). Określamy polaryzację w świetle odbitym od powierzchni, względnie dla cienkiej warstwy od obu powierzchni. Istnieje możliwość wyznaczania grubości warstwy oraz współczynnika załamania. Pomiary wykonuje się dla różnych długości fali. Wyznacza się dwa podstawowe parametry: względne osłabienie amplitudowe (iloraz stosunku amplitud dwu prostopadłych do siebie składowych wektora E przed i po odbiciu) oraz przesunięcie fazowe. Elipsometria informuje o własnościach optycznych. Pozwala na badanie wzrostu warstw, dostarcza precyzyjnych danych o skażeniu powierzchni.

## 4 Defekty struktury i zmiany wywoływane promieniowaniem

Spektrometria ultradźwiękowa (USS – Ultrasonors Spectroscopy). W metodzie tej korzysta się z przekaźników (zwykle piezoelektrycznych) wytwarzających fale akustyczne o

częstotliwości ( $16 \cdot 10^3 - 10^9$ ) Hz czemu odpowiada długość fali ( $3 \cdot 10 - 4 \cdot 10^{-4}$ ) cm. Prędkość głosu w kryształach określona jest stałymi elastycznymi. Stąd pomiary prędkości ultradźwięków w zależności od kierunku umożliwiają wyznaczanie dynamicznych (zjawiska adiabatyczne) stałych elastycznych. Stosowana tu jest metoda impulsowa. Przetwornik służy równocześnie jako emiter i odbiornik odbitego echa. W kryształach rzeczywistych o absorpcji fal decyduje ruch defektów struktury, stąd zastosowania.

Anihilacja pozytonów (PAT – Positron Annihilation Technique). Pozytony są silnie pułapkowane w defektach struktury, które mają niedobór jonów dodatnich. I tak, pozytony oddziałują z obcymi atomami oraz z punktowymi lub rozciągniętymi wadami struktury. Czas życia uwięzionych pozytonów wzrasta. Detektory umieszczone są z obu stron kanapki złożonej z radioaktywnego źródła ( $^{22}\text{Na}$ ) i dwóch otaczających go warstw próbki. Dzięki temu, że Na emituje niemal równocześnie z pozytonem ( $t < 10$  ps) kwant gamma o energii 1.28 MeV można rejestrować czas wejścia do próbki pozytonu. O anihilacji informuje jeden z kwantów o energii 0.51 MeV. Pomiar polega na rejestracji opóźnionych koincydencji przy równoczesnej analizie energetycznej kwantów. Granicę techniki pomiarowej stanowi czas rzędu kilkuset ps. Badania tą metodą dostarczają informacji o koncentracji defektów, ich strukturze elektronowej oraz rozmiarach.

Kanałowanie (Channeling – IS – Ion Scattering). Z kanałowaniem mamy do czynienia, gdy wiązka naładowanych cząstek pada na monokryształ w kierunku tuneli utworzonych przez atomy struktury krystalicznej. Cząstka może wówczas przebywać długą drogę doznając jedynie niewielkich odchyień w kontaktach poślizgowych z atomami kryształu. Stosowane są skolimowane wiązki ( $\Phi$  ok.  $1 \mu\text{m}$ ) jonów  $\text{H}^+$ ,  $\text{He}^+$ ,  $\text{Ne}^+$  lub  $\text{Xe}^+$  o energii około 50 keV. Obce atomy tkwiące w tunelu powodują rozpraszanie wsteczne jonów. Doświadczalnie można określić położenie tych atomów w kanale. Zastosowania: badanie jakości monokryształów, stwierdzanie, czy warstwa jest epitaksjalna i t.p.

Spektrometria rotacji mionów ( $\mu\text{SR}$  – Mion Spin Rotation). Do próbki wprowadzana jest wiązka spolaryzowanych mionów. Tu odbywa się proces dyfuzji i zachodzi pułapkowanie mionów w wakansach, przy atomach zanieczyszczenia lub błędach ułożenia. Przy rozpadzie mionu pęd pozytonu zachowuje, ze znacznym prawdopodobieństwem, kierunek spinu mionu. Próbka otoczona układem detektorów (rozłożonych w płaszczyźnie w formie kwadratu) umieszczana jest w pionowym polu magnetycznym. O wejściu mionu do próbki informuje kombinacja koincydencji określonych liczników. W polu magnetycznym miony doznają precesji. Pozytony z rozpadu mionów są rejestrowane przez liczniki otaczające próbkę. Impulsy rozpadu mionów są segregowane w zależności od upływu czasu od wejścia do próbki. Granica rejestrowanego opóźnienia wynosi około  $8 \mu\text{s}$ . Modulacja natężenia rejestrowanych z rozpadu mionów pozytonów zawiera informacje o lokalnych polach działających na miony i o defektach struktury. W przypadku badania magnetyków może okazać się zbędne stosowanie pola zewnętrznego, natomiast pomiary wnoszą informacje o lokalnych polach magnetycznych.

Metoda spinowej rotacji mionium (MSR – Mionium Spin Rotation). „Atomy” mionium ( $\mu^+ + e^-$ ) mogą służyć jako sonda w badaniach materiałowych. W metodzie MSR korzysta się podobnie jak w  $\mu\text{SR}$  z rejestracji częstości precesji, przy czym precesja Mu jest około 100 razy szybsza niż  $\mu$ . Tak więc mionowy histogram czasowy zawiera nałożenie się precesji  $\mu$  oraz Mu. Badania metodą MSR dostarczają informacji o kinetyce reakcji chemicznych i przemian fazowych. Między innymi służą do określania zawartości zanieczyszczeń w cieczach (np. fenolu w wodzie).

Zaburzone korelacje kierunkowe (PAC – Perturbed Angular Correlation). Metoda polega na analizie rozkładu kąтового dwóch fotonów emitowanych w kaskadzie przez wzbu-

dzony jądra atomowe. Jądra, które wykazują po emisji pierwszego fotonu emisję drugiego to np.  $^{111}\text{In}$  ( $^{111}\text{Cd}$ ),  $^{181}\text{Hf}$  ( $^{181}\text{Ta}$ ),  $^{100}\text{Pd}$  ( $^{100}\text{Rh}$ ). W doświadczaniu rejestruje się czas nadejścia sygnałów z dwóch detektorów umieszczonych względem siebie pod kątem. Analizuje się zaburzenie rozkładu kąтового, które pojawia się jeśli w czasie między emisją pierwszego i drugiego fotonu wystąpi oddziaływanie nadsztywne momentów jądrowych z polem elektrycznym lub magnetycznym. Pola wewnętrzne działające na jądra atomowe uzależnione są od domieszek i defektów struktury. Każdy rodzaj defektu wykazuje charakterystyczny gradient pola.

Technika fal stojących promieniowania X (XSW – X-Ray Standing Waves). Metoda interferencyjna stosowana przy synchrotronach 3-ciej generacji ( $10^{11} - 10^{13}$  fotonów w impulsie). W badaniach cienkich warstw promieniowanie padające wchodzi w interferencję z falą koherentnie odbitą na tzw. zwierciadle Bragga. Możliwe pomiary grubości cienkich warstw z dokładnością ułamka Å oraz ich składu (łącznie z obszarami międzywarstwowymi – interfaces). Stosowane jest skanowanie i obrazowanie. Periodyczność pęczków wywołujących wiązki X ( $\mu\text{s} - \text{ms}$ ) zapewnia stroboskopowe obserwacje. Przykłady zastosowań patrz [34].

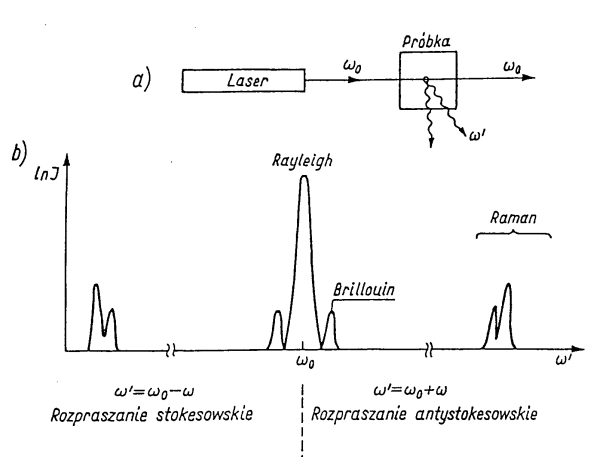
Spektrometria pompowania i próbkowania (PPS – Pump-Probe Spectroscopy). Jest to powszechnie stosowana ultraszybka spektrometria. Wiązka impulsu z ultraszybkiego lasera rozdzielana jest na dwie części. W pierwszą z nich wstawia się badany materiał i następuje wzbudzenie (pompowanie). Powstałe zmiany wyznaczane są przez drugą, opóźnioną na drodze optycznej, część wiązki (próbkowanie). Rejestruje się: zdolność odbijającą, absorpcję, rozpraszanie ramanowskie, luminiscencję. Czas rozdzielczy ograniczony jest długością impulsu laserowego. W pomiarach rejestruje się czas opóźnienia wiązki próbkującej. Metoda stosowana jest przy badaniu półprzewodników. Istnieją liczne jej warianty m. i. z dwoma laserami [30].

## 5 Dynamika układów atomów i elektronów

Spektrometria w podczerwieni (IRS – Infrared Spectroscopy) polega na rejestracji absorpcji promieniowania o częstotliwości ( $10^{11} - 10^{14}$ ) Hz przez zespoły atomów, które zostają wprowadzone w drgania. Mowa tu o rotacjach i oscylacjach, dla których, przy stosowaniu IRS, istnieją określone reguły wyboru. Na tej drodze uzyskuje się informacje strukturalne oraz dane o stałych siłowych. Wyróżnia się dwa warianty IRS:

Spektrometria dyspersyjna podczerwieni (IIRDS) – Stosuje się dwie wiązki – przechodzącą przez próbkę oraz porównawczą. Informację o absorpcji pewnych długości fal uzyskuje się na drodze dyspersji (siatka dyfrakcyjna lub pryzmat). Elementy optyczne są wymieniane w zależności od zakresu częstości rejestrowanego promieniowania.

Spektrometria fourierowska podczerwieni (IRFTS) – Elementy dyspersyjne zastępują się układem interferometrycznym. Ciężar pomiaru przesuwa się w kierunku opracowania matematycznego tzn. analizy fourierowskiej wyznaczonego interferogramu. Spektrometr fourierowski składa się z dwu części. Pierwszą z nich stanowi znany z optyki interferometr Michelsona. Wchodzące promieniowanie doznaje odbić od zwierciadeł, z których jedno jest ruchome. W wyniku interferencji na wyjściu pojawia się promieniowanie o coraz to innym, dobrze określonym widmie. Promieniowanie to wchodzi do części drugiej – porównawczej, gdzie zostaje rozdzielone na dwie wiązki. Jedna przechodzi przez próbkę, gdzie pewne częstotliwości są pochłaniane na wzbudzenie drgań charakterystycznych a druga jest wiązką odniesienia. Odtworzenie widma zapewnia transformata fourierowska. Uzyskuje się wskazówki o strukturze cząsteczek i o potencjałach międzyatomowych.



Rysunek 6: Rozpraszanie światła. U dołu zaznaczono widma rejestrowane w zależności od generacji lub anihilacji fononów o różnych energiach.

Zgodnie z rysunkiem 6 wyróżnia się, przy rozpraszaniu światła, następujące metody badawcze:

Rozpraszanie Brillouina (BS). Idea metody polega na oddziaływaniu światła z falą sprężystą ( $\lambda \approx 10^{-6}$  m), co umożliwia badanie fononów akustycznych. Korzysta się z obu zasad zachowania uwzględniających energie i pędy fotonów padających i rozproszonych. Układ pomiarowy musi oczywiście zawierać monochromator i element dyspersyjny.

Rozpraszanie ramanowskie (RS)<sup>3</sup>. Różnica między energią kwantu padającego a rozproszonego równa jest różnicy między poziomami kwantowymi ośrodka (mody oscylacyjne i rotacyjne). Korzysta się z obu zasad zachowania uwzględniając możliwość generacji bądź anihilacji fononów optycznych. Aparatura pomiarowa zawiera oprócz monochromatora zwykle dwie siatki dyfrakcyjne (unikanie tzw. „duchów”). Wariantem tej metody jest ramanowskie rozpraszanie rezonansowe (RRS) – Silny wzrost przekroju czynnego na rozpraszanie ramanowskie występuje, gdy częstość padającego promieniowania staje się bliska częstości wzbudzenia elektronowego (typowego dla fluorescencji). Metoda wymaga ciągłej zmiany długości fali. Rozpraszanie ramanowskie dostarcza pośrednich informacji o strukturze cząsteczek i umożliwia wykrywanie w próbce określonych układów atomowych. RRS stosowana też przy promieniowaniu synchrotronowym. Spektrometria ramanowska służy m. i. do badania zanieczyszczeń w półprzewodnikach. Obce atomy generują charakterystyczne vibracje bądź są źródłem elektronowych wzbudzeń rejestrowanych poprzez rozpraszanie światła.

Metody optyczne (Brillouina i Ramana) pozwalają wyznaczać krzywe dyspersji jedynie dla małych przekazów pędu.

Nieelastyczne rozpraszanie neutronów (INS – Inelastic Neutron Scattering)<sup>4</sup>. Energia neutronów termicznych jest porównywalna z energią fononów (około 1/40 eV). Tak więc oddziaływanie neutronu z termicznym wzbudzeniem pociąga za sobą dużą zmianę energii neutronu. Zasady zachowania, które uwzględniają energię i pęd (przed i po oddziaływaniu) neutronu oraz fononu sugerują metodę pomiarową. Analiza energetyczna i kątowna rozproszonych nieelastycznie neutronów umożliwia określenie energii i pędu fononów. Pomiar wykonuje się przy reaktorze atomowym. Dzięki momentowi magnetycznemu neutronu

<sup>3</sup>C.V.Raman – 1930 – nagroda Nobla

<sup>4</sup>Za tę metodę B.N. Brockhause uzyskał w 1994 r. nagrodę Nobla.

wyznacza się też krzywe dyspersji magnonów. W przypadku stosowania nieelastycznego, niekoherentnego rozpraszania neutronów (IINS) dokonuje się analizy energetycznej bez korelacji z pędem. Metoda ta umożliwia np. określanie wpływu anharmonizmu na gęstość stanów fononowych.

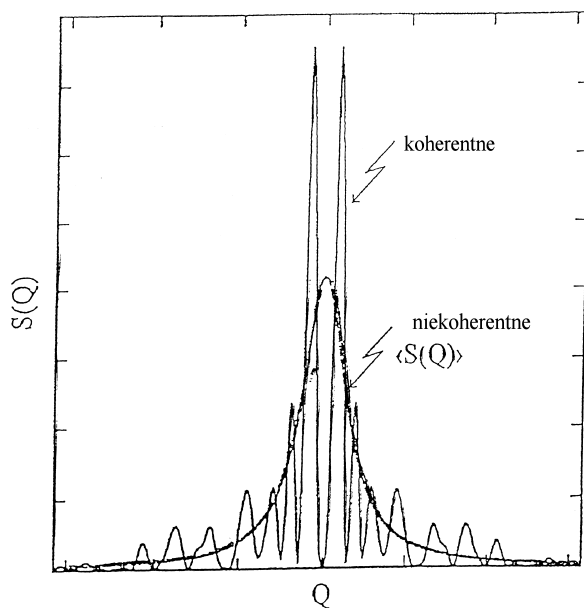
Metoda echa spinowego (NSE – Neutron Spin Echo). Idea metody polega na wykorzystaniu indywidualnego „zegara” każdego neutronu, jaki zapewnia precesja momentu neutronu w zewnętrznym, normalnym do toru, polu magnetycznym. Neutrony spolaryzowane w płaszczyźnie poziomej rozpoczynają precesję. Polaryzacja wypadkowa, wobec określonego rozkładu prędkości neutronów, zanika w miarę przebywania drogi przez neutrony. Zastosowanie pola magnetycznego o przeciwnym zwrocie doprowadza do pojawienia się echa spinowego (duża wypadkowa polaryzacja) po przebyciu analogicznej jak uprzednio drogi. Próbkę umieszcza się w punkcie, gdzie następuje zmiana zwrotu pola magnetycznego. W wyniku oddziaływań (generacja lub anihilacja fononów) pojawiają się zmiany prędkości neutronów, co wpływa na zmianę echa spinowego. Efekt ten rejestrowany jest w analizatorze polaryzacji. Metoda ważna, bo zapewnia rozdzielczą o dwa rzędy wielkości lepszą niż klasyczne spektrometry neutronów.

Kwazielastyczne rozpraszanie neutronów (QNS – Quasielastic Neutron Scattering). Rozpraszanie QNS objawia się w poszerzeniu u podstawy refleksu rozpraszania elastycznego. Wydzielenie rozpraszania kwazielastycznego od elastycznego dostarcza informacji o mechanizmie ruchów reorientacyjnych cząsteczek. Metoda stosowana z powodzeniem w badaniach ciekłych kryształów.

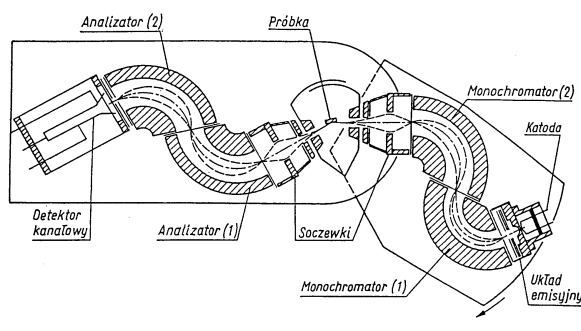
Metody neutronów bardzo chłodnych i ultrachłodnych (VCN – Very Cold Neutrons; UCN – Ultra Cold Neutrons). Niskie energie neutronów uzyskuje się przez odbicie ich od cofającego się monokryształu, przez przejście przez konwertery (płytki ZrH) oraz na drodze grawitacyjnej w pionowych przewodnicach. Spektrometry refleksyjne UCN pozwalają na badania wzbudzeń w cienkich warstwach. Zdolność rozdzielcza 10 neV przy przekazaniu pędu ( $10^{-3} - 3 \cdot 10^{-2}$ )  $\text{\AA}^{-1}$ . Metoda UCN zapełnia lukę pomiędzy danymi z metod BS, RS a INS.

Koherentne rozpraszanie promieniowania X (CXRS – Coherent X-Ray Scattering). Korzystanie z promieniowania synchrotronów 3-ej generacji umożliwia obserwację zmian względnie zaniku koherencji w promieniowaniu odbitym. I tak np. materiał amorficzny może być rozpatrywany jako szereg małych objętości rozpraszających koherentnie oraz innych wprowadzających przypadkowe przesunięcia fazowe. Ważną odmianą jest spektrometria korelacyjna fotonów X (XPCS). Stosowane energie wynoszą około 10 keV. Metoda ta w porównaniu z metodami neutronowymi poszerza możliwości badań dynamiki sieci krystalicznej do niskich częstotliwości ( $10^6 - 10^{-3}$ ) Hz o wektorze  $q = (1 - 10^{-3}) \mu\text{\AA}^{-1}$ . Układ pomiarowy zapewnia silną monochromatyzację wiązki pierwotnej a rejestracja dokonywana jest szybkim detektorem powierzchniowym. Przestrzenna zdolność rozdzielcza 10  $\mu\text{m}$ . Uzyskuje się widmo tzw. „speckle pattern” (Rys. 7) wykazujące maksima koherentnego rozpraszania. Wyznaczane w następujących po sobie chwilach speckle patterns pozwalają na określenie funkcji korelacji, a stąd przez transformatę Fouriera informacje o dynamice badanego materiału. Metoda stosowana jest w badaniach dynamiki cienkich warstw, fal kapilarnych na powierzchni cieczy oraz w zagadnieniach magnetyzmu.

Spektrometria strat energii elektronów (EELS – Electron Energy Loss Spectroscopy) Rysunek 8 przedstawia spektrometr strat energii niskoenergetycznych elektronów. Monoenergetyczna wiązka elektronów ma nieduże natężenie ze względu na wzajemne odpychanie. Elektrony rozproszone na próbce przebiegają analogiczny układ optyczny jak w monochromatorze. Zapewnia to przebieg wiązki bez wad odwzorowania. Metoda umożliwia



Rysunek 7: Rozpraszanie niekoherentne i koherentne promieniowania X na próbce nieuporządkowanej [2].



Rysunek 8: Schemat współczesnego spektrometru strat energii elektronów o dużej zdolności rozdzielczej.

rejestrację wibracji atomów zaadsorbowanych na powierzchni oraz wyznaczanie krzywych dyspersji fononów powierzchniowych. Stosowana jest też do wyznaczania wzbudzeń pojedynczych lub kolektywnych elektronów.

Rozpraszanie atomów helu (HAS – Helium Atom Scattering). Wiązka atomów He uzyskiwana jest przez wytrysk gazu ze zbiornika o ciśnieniu ( $2 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-3}$ ) Pa. Energia atomów zależna jest od temperatury źródła. Atomy skolimowanej wiązki po rozproszeniu na próbce dążą do detektora, który jest na ramieniu spektrometru. Część atomów He jest jonizowana wiązką powolnych elektronów. Jony  $\text{He}^+$  przechodzą przez układ spektrometrii masowej. W metodzie wyznacza się rozkład kątowy rozproszonych atomów (tu zawarta informacja o gęstości elektronów na powierzchni) oraz zmiany energii atomów w wyniku oddziaływania z fononami i wibracjami. Zdolność rozdzielcza zawarta jest w przedziale (0.2 – 0.5) neV. Ponieważ dynamika powierzchni zależy od grubości cienkiej warstwy metoda stosowana jest też do określania grubości.

Nieelastyczne rozpraszanie promieni X (IXS – Inelastic X-Ray Scattering) stanowi

uzupełnienie INS. Trzecia generacja synchrotronów, umożliwia badania dynamiki ciała stałego. Przy ESRF pracuje już spektrometr o energetycznej zdolności rozdzielczej (1.5 – 0.2) meV. Stosuje się promieniowanie o energii (10 – 20) keV. Wyznacza się krzywe dyspersji fononów i magnonów, co szczególnie ważne, gdy próbka mała lub gdy występuje w niej duża absorpcja neutronów. Wiązka promieniowania X pada na monochromator, próbkę, analizator krystaliczny i wchodzi do detektora. W przypadku małego kąta rozpraszania IXS dostarcza danych o dynamice cienkich warstw. IXS lub jej wariant RIXS – Resonance Inelastic X-Ray Scattering jest efektywną metodą badań wzbudzeń elektronowych. Pomiarы wykonywane w pobliżu krawędzi absorpcji metalu wchodzącego w skład próbki są bardzo precyzyjne. Metoda otwiera nowe możliwości w pracach nad układami skorelowanymi [10] i [29]. Z kolei spektrometria nieelastycznego rozpraszania promieniowania X (IXSS) dzięki precyzyjnej monochromatyzacji (czteroodbiciowy układ) i wyjątkowej analizie energii (sferyczny kryształ) oraz dużemu natężeniu, umożliwia bezpośrednie wyznaczanie dynamicznego czynnika strukturalnego układu elektronów. Uzyskuje się informacje o skorelowanych elektronach. Liczne zastosowania IXS opisane w opracowaniu [34].

Spektrometria kontaktu punktowego (PCS – Point Contact Spectroscopy) Kontakty punktowe pomiędzy dwoma zwykłymi (nie nadprzewodzącymi) metalami wykazują nieliniowe charakterystyki prądowo – napięciowe. Pojawia się struktura drugiej pochodnej  $d^2V/dI^2$ , gdzie zawarta jest informacja o gęstości stanów fononów. Mamy tu do czynienia z oddziaływaniem elektron – fonon oraz w pewnych przypadkach elektron-magnon. Technika kontaktu punktowego jest również z powodzeniem stosowana w badaniach przechodzenia elektronów z metalu zwykłego do nadprzewodnika. Zastosowaniem kontaktu punktowego jest metoda ogniskowania poprzecznego elektronów (TEF). Wstrzyknięte przez kontakt punktowy elektrony poddawane są działaniu pola magnetycznego prostopadłego do ich toru. Elektrony w swej drodze do drugiego kontaktu punktowego poruszają się po zakrzywionych torach. W zależności od kąta wejścia do badanego materiału elektrony dochodzą bądź bezpośrednio do drugiego kontaktu bądź doznają odbicia od wewnętrznej strony powierzchni próbki. Uzyskany współczynnik odbicia elektronów zawiera unikatowe informacje o chropowatości wewnętrznej powierzchni próbki.

## 5.1 Metody pomiaru rozkładu gęstości pędu elektronów w ciele stałym.

Komptonowskie rozpraszanie promieni X ( CXS – Compton X-Ray Scattering). Za odkrycie efektu A.H. Compton otrzymał w 1927 r. nagrodę Nobla. Na próbkę pada monochromatyczne promieniowanie X. Rozproszone niemal wstecznie fotony analizowane są energetycznie np. w spektrometrze krystalicznym. Idea pomiaru jest następująca: pęd elektronu, na którym rozprasza się foton ujawnia się w poszerzeniu linii promieniowania rozproszonego (tzw. „profil Comptona”). Jest to metoda wyznaczania gęstości pędu elektronów w ciele stałym. Kołowo spolaryzowane promieniowanie synchrotronowe stwarza możliwość wyznaczania „magnetycznych profili Comptona” i oceny przyczynku od spolaryzowanych elektronów. Przy energii padających fotonów 10 keV zdolność rozdzielcza pędu elektronu wynosi 0.02 au (1 au = 1.9929 kg·m·s<sup>-1</sup>). Wyróżnia się też komptonowskie rozpraszanie promieni gamma (CγS). Źródłem promieniowania gamma jest radioaktywny preparat. Rozproszone, niemal wstecznie kwanty są rejestrowane w energoczułym detektorze półprzewodnikowym Ge(Li). Zwykle stosuje się radioizotopy: <sup>241</sup>Am lub <sup>123</sup>Te. Analizie poddaje się wspomniany powyżej „profil Comptona”. Zakres wyznaczanych pędów

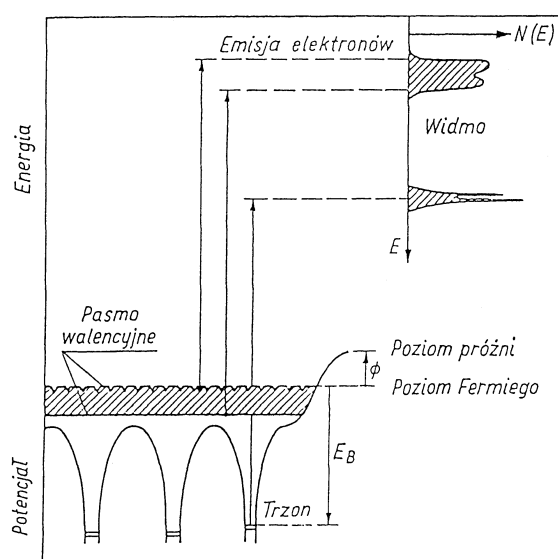
elektronów sięga do 10 au. Interesujące są pomiary anizotropii gęstości pędu elektronów w materiałach krystalicznych.

Anihilacja pozytonów (PA – Positron Annihilation) W metodzie tej stosuje się dwa warianty: Metoda korelacji kątowej – parapozyt (układ  $e^+ + e^-$ ) dyfunduje w próbce przez okres rzędu 100 ps. Pozytonium zatrzymuje się a następnie anihiluje emitując w przeciwnych kierunkach dwa kwanty gamma. Zmiana kąta rozrzutu obu kwantów może nastąpić na skutek przejścia przez parapozyt pędu elektronu z próbki. Celem wyznaczenia zmiany kąta rzędu mrad stosuje się detektory powierzchniowe dość oddalone od próbki. Stosowane źródła pozytonów to:  $^{58}\text{Co}$ ,  $^{22}\text{Na}$ ,  $^{64}\text{Cu}$  o aktywności (0.01 – 0.1) Ci. Metoda ważna m.in. przy wyznaczaniu powierzchni Fermiego.

Metoda analizy energetycznej kwantów anihilacji. Energia fotonów anihilacji (0.511 MeV) zmienia się nieco, gdy pęd elektronu zawiera składową równoległą do emitowanego kwantu. Pojawia się dopplerowskie poszerzenie linii anihilacji. Analiza kształtu widma energetycznego kwantów zawiera informacje o rozkładzie gęstości pędu elektronów.

## 6 Struktura elektronowa ciała stałego

### 6.1 Struktura elektronowa bez analizy spinowej



Rysunek 9: Zasada wyznaczania struktury elektronowej. Po prawej u góry pokazano otrzymane widmo.

Spektrometria fotoelektronów (PES – Photoemission Spectroscopy). Fotony o określonej energii wyzwalały elektrony, dla których dokonuje się analizy energii. Zasadę metody ilustruje rysunek 9. Widmo energetyczne emitowanych fotoelektronów informuje o gęstości obsadzonych stanów. Ważnymi wariantami metody są:

Spektrometria rezonansowa fotoelektronów (RPES) – Rezonansowe wzmocnienie następuje, gdy energia padających fotonów jest równa jakiemuś poziomowi (np. 4f). Możliwe są wówczas subtelne pomiary.



Spektrometria fotoelektronów z analizą kątową (ARPES) – Dla określonej orientacji monokryształu mierzy się energię i wektor pędu emitowanych elektronów. Przy interpretacji korzysta się z zasad zachowania. Obecnie pomiary prowadzi się głównie przy zastosowaniu promieniowania synchrotronowego. Metoda zapewnia wyznaczanie krzywych dyspersji elektronów; m. in. korzysta się z niej przy badaniach ciężkich fermionów.

Spektrometria elektronów wyzwanych polem (FES) – Napięcie paru tysięcy wolt wyzwala emisję elektronów z warstw powierzchniowych próbki (wymagany promień krzywizny katody  $< 10^{-7}$  m). Dokonuje się pomiaru energii kinetycznej elektronów tunelujących z ciała stałego. W przypadku obecności zaadsorbowanych atomów może wystąpić efekt rezonansowy zwiększający o parę rzędów wielkości prawdopodobieństwo emisji. Wyznaczone widmo informuje o gęstości powierzchniowych stanów obsadzonych.

Spektrometria emisji promieniowania X (XES – X-Ray Emission Spectroscopy). Spolaryzowane promieniowanie synchrotronowe wzbudza atomy. Elektrony walencyjne przechodzą na oswobodzone stany, czemu towarzyszy emisja promieniowania. Celem uniknięcia samoabsorpcji pierwotne promieniowanie (z wigglera) pada pod kątem  $5^\circ$  do powierzchni próbki, natomiast emisja jest obserwowana w kierunku normalnym. Stosuje się spektrometr dyspersyjny o zdolności rozdzielczej 0.5 eV. W porównaniu z PES metoda zbiera informacje z warstw powierzchniowych. Stosowana jest w badaniach układów wielowarstwowych [28].

Reflektometria różnicowa (DR – Differential Reflectometry) Zasada metody polega na pomiarze przekazu energii fotonu elektronowi. Elektron pobierając energię przechodzi do stanu pustego. Mamy tu do czynienia z bezpośrednimi przejściami międzypasmowymi. Metoda dostarcza informacji o strukturze elektronowej stopów w pobliżu energii Fermiego. Stosowana jest w badaniach korozji i in.

Odwrotna fotoemisja (IPES – Inverse Photoemission Spectroscopy). Ważna metoda wyznaczania gęstości pustych stanów. Elektrony o określonej, regulowanej energii, padają pod znanym kątem na zorientowany przestrzennie monokryształ. Wchodzą one na puste poziomy a nadmiar energii emitowany jest jako kwant promieniowania. Stosując siatki dyfrakcyjne dokonuje się analizy energetycznej, kątowej oraz natężeniowej emitowanych kwantów. Wariantem metody jest: izochromatyczna spektrometria promieniowania hamowania (BIS). Wiązka elektronów o określonej, regulowanej energii pada na próbkę. Wylatujące fotony są rejestrowane w liczniku Geigera-Müllera czułym na fotony z określonego przedziału energii. Licznik wypełniony jest gazem o odpowiednio dobranym składzie, a ponadto stosuje się filtry. Pomiary wykonywane przy zmiennej energii elektronów pozwalają na wyznaczenie gęstości stanów pustych.

Spektrometria absorpcji promieniowania X (XAS – X-Ray Absorption Spectroscopy). Próbka zostaje naświetlona spolaryzowanym promieniowaniem synchrotronowym o wąskiej energetycznej linii (szerokość 5 eV). W czasie pomiarów linia ta jest przesuwana w granicach (500 – 1000) eV i przechodzi przez krawędź absorpcji L badanego pierwiastka. Zaabsorbowane promieniowanie wzbudza lokalnie elektrony z pobliżu energii Fermiego do pustych stanów (np.  $2p \rightarrow 3d$ ). Natężenie absorbowanego promieniowania odnosi się do gęstości stanów pustych. Jest to zatem metoda komplementarna do IPES z tym, że ogranicza się do warstwy powierzchniowej. Stosowana jest w badaniach cienkich warstw [28].

## 6.2 Struktura elektronowa z uwzględnieniem polaryzacji.

Spektrometria fotoemisyjna z analizą spinową (SPPES – Spin Polarized Photoemission Spectroscopy). Zasada fizyczna metody taka sama jak w PES. Ważna jest analiza polaryzacyjna wyzwolonych z magnetyka fotoelektronów. W stosowanym przeważnie detektorze polaryzacyjnym Motta korzysta się z oddziaływania spin – orbita przy rozpraszaniu elektronów na folii złota. Jeśli wektor polaryzacji elektronu jest prostopadły do płaszczyzny wyznaczonej przez wiązkę rozproszoną i normalną do powierzchni folii to występuje asymetria rozpraszania lewo–prawo (efekt maksymalny dla rozproszenia pod kątem  $120^\circ$ ). Niestety wydajność rejestracji jest mała ( $10^{-4}$ ). Obecnie metoda stosowana szeroko przy promieniowaniu synchrotronowym w badaniach cienkich warstw magnetycznych. Duże natężenie promieniowania kompensuje niską wydajność. Metoda stosowana m. in. w określaniu polaryzacji spinowej stanów studni kwantowych [18]. Często spotykanym wariantem jest spektrometria elektronów fotoemisji z analizą kątową i polaryzacyjną (SPARPES). Metoda służy do wyznaczania krzywych dyspersji elektronów z uwzględnieniem ich polaryzacji. Równie cenną jest spektrometria emisji polowej z analizą spinową (SPFES) Zasada fizyczna jak w metodzie FES z tym, że korzysta się z analizatora polaryzacyjnego Motta. Wyniki dotyczą gęstości stanów i polaryzacji elektronów w pobliżu poziomu Fermiego.

Dyfrakcja niskoenergetycznych elektronów z analizą polaryzacyjną (SPLEED – Spin Polarized Low Energy Electron Diffraction) Wiązka spolaryzowanych elektronów o energii około 100 eV pada na próbkę pod określonym kątem i doznaje rozproszenia na pierwszej warstwie atomowej. Zmiana orientacji polaryzacji i dalsza rejestracja natężenia rozproszonych elektronów umożliwia uzyskanie informacji o stanie namagnesowania powierzchni. Metoda stosowana m. in. w badaniach układów magnetycznych wielowarstwowych. Aktualnym wariantem jest mikroskopia – SPLEEM. Jest to technika obrazowania gęstości odbitych, spolaryzowanych elektronów.

Spektrometria elektronów wtórnych z analizą spinową (SEASEES – Spin and Energy Analyzed Secondary Electron Emission Spectroscopy) Elektrony np. z mikroskopu skaningowego o energii około 500 eV wybijają elektrony z próbki. Obserwowane maksima natężenia i maksima polaryzacji w funkcji energii wybitych elektronów informują o gęstości stanów spolaryzowanych elektronów.

Spektrometria strat energii elektronów z analizą polaryzacyjną (SPEELS). Spin Polarized Electron Energy Loss Spectroscopy) Energia stosowanych elektronów jest rzędu 100 keV. W eksperymencie wyznacza się: 1) natężenie elektronów w zależności od strat energii  $I(\Delta E)$  przy stałym pędzie; 2) natężenie elektronów w zależności od pędu  $I(p)$  przy stałym przekazie energii. W obu przypadkach dokonuje się analizy polaryzacyjnej. Przy określaniu gęstości stanów spolaryzowanych korzysta się z obu serii pomiarów.

Spektrometria fotoemisji odwrotnej dla elektronów spolaryzowanych (IPESPE – Inverse Photoemission Spectroscopy of Polarized Electrons). Odpowiednio spreparowany monokryształ GaAs jest źródłem spolaryzowanych elektronów. Pomiar różnicowy przy stosowaniu zmian zwrotu polaryzacji elektronów umożliwia wyznaczenie gęstości pustych stanów mniejszościowych i większościowych.

Spektrometria wychwytu elektronów (ECS – Electron Capture Spectroscopy). Zasada metody polega na wychwycie spolaryzowanego elektronu w czasie odbicia dodatniego jonu deuteru od powierzchni namagnesowanego magnetyka (kąta odbicia  $0.2^\circ$ ). Energia stosowanych jonów deuteru około 150 keV a zbliżenie do próbki 0.2 nm. Istnieją dwa warianty:

Wychwyt jednoelektronowy (OEC) – W wyniku oddziaływania nadwymiany z pochwyconym, spolaryzowanym elektronem następuje polaryzacja jądra deuteru. Deuter

pada następnie na nasyconą trytem tarczę, gdzie zachodzi reakcja  $T(d,n)\alpha$ . Wobec polaryzacji jądra deuteru uprzywilejowana jest emisja cząstki  $\alpha$  w określonym kierunku. Jest to metoda badania namagnesowania samej powierzchni.

Wychwył dwuelektronowy (TEC) – Metoda stosowana w badaniach lokalnego stanu polaryzacji elektronów w domenie magnetycznej. Korzysta się z dużego prawdopodobieństwa oddziaływania z kolejnymi elektronami odległymi o około  $10^2$  odległości międzyatomowych należącymi do jednej domeny.

Spektrometria powolnych spolaryzowanych pozytonów (SPLEPS – Spin Polarized Low Energy Positron Spectroscopy). Pozytony z  $^{22}\text{Na}$  (około 20 mCi) wprowadzane są do BePt (moderator), gdzie tracą energię i zostają spolaryzowane o kierunku spinu zgodnym z kierunkiem lotu. Następnie przechodzą przez cylindryczny analizator energii. Tu kierunek ich lotu zostaje odchylony o  $90^\circ$  a polaryzacja automatycznie staje się poprzeczna. Odpowiednia cewka (tzw. flipper) obraca spiny ponownie do pionu. Pozytony padają na próbkę namagnesowaną pionowo. Wejściu pozytonu do próbki towarzyszy emisja elektronu, który jest rejestrowany w detektorze kanałowym. Pozyton tworzy z elektronem powierzchniowym pozytonium. Pozytonium anihiluje. Rejestruje się opóźnienie fotonów anihilacji w stosunku do rejestracji elektronu. Pomiar powtarza się po odwróceniu (flipper) spinów pozytonów o  $180^\circ$ . Ważny jest efekt różnicowy, przy czym należy pamiętać o różnicy czasów życia orto- i para-pozytu. Jest to metoda badania lokalnej polaryzacji stanów powierzchniowych.

## 7 Własności magnetyczne i elektryczne ciała stałego

Magnetometria (Magnetic Measurements) Metody magnetometrii makroskopowej stanowią punkt wyjścia przy określaniu własności magnetycznych próbek. Do wyznaczania namagnesowania ( $M$ ) służą wagi magnetyczne oparte na pomiarze siły działającej na próbkę umieszczoną w polu magnetycznym o określonym gradiencie. Zależność podatności magnetycznej ( $M/H$ ) od temperatury wyznacza się zwykle w magnetometrach. Można wyróżnić następujące rodzaje magnetometrów:

- oparty na tej samej zasadzie co wagi magnetyczne magnetometr sił przemiennych – próbka umieszczona jest w polu magnetycznym o przemiennym gradiencie; jako czujnik wywieranych sił stosuje się zwykle piezoelektryk;
- oparte na zasadzie indukcji elektromagnetycznej;
- wibracyjny – wyznacza się (odpowiednio wycechowany) prąd elektryczny, który jest indukowany wibracjami próbki w polu magnetycznym;
- SQUID-owy – dwie cewki sprzężone są za pośrednictwem SQUID-u. Próbka działająca na jedną z nich zaburza pracę SQUID-u, co kompensowane jest przez cewkę drugą.

### 7.1 Magnetyczne metody rezonansowe

Na moment magnetyczny, który nie jest równoległy do zewnętrznego pola magnetycznego ( $B_0$ ) wywierana jest para sił powodująca precesję. Prostopadle do pola  $B_0$  wprowadza się pole przemienne  $B$ . Jeśli częstotliwość pola  $B$  zrówna się z częstotliwością precesji może nastąpić przekaz energii. Wówczas rejestracja natężenia pola  $B$  przechodzącego przez

układ wykaże rezonansowe pochłanianie energii. Towarzyszy temu przejście momentu magnetycznego do wyższego stanu.

Jądrowy rezonans magnetyczny (NMR – Nuclear Magnetic Resonance)<sup>5</sup>. Na próbkę działa pole  $B_0$  około 1 T z możliwością regulacji w granicach 2% (jest to tzw. „przemiatanie”). Pole  $B$  nastawione jest na wybraną częstotliwość kilku lub kilkudziesięciu MHz. Warunkiem rezonansu jest, aby zmiana energii momentu w polu  $\Delta E = g\mu_N B_0$  stała się równa energii kwantu  $h\nu$  pola przemienne. Metoda NMR umożliwia wyznaczanie: magnetycznych momentów jądrowych, czasów relaksacji, tzw. przesunięcia chemicznego zależnego od wiązań chemicznych atomów, określania pól nadsubtelnych, służy do precyzyjnych pomiarów pola magnetycznego i in. W tym miejscu należy wspomnieć o metodzie rezonansowego obrazowania (MRI). Zamiast jednorodnego pola  $B_0$  stosuje się pole o gradientie występującym w dwu prostopadłych względem siebie kierunkach ( $x$  i  $y$ ). Przy określonej częstotliwości pola przemienne  $B$  można znaleźć tylko jeden punkt na płaszczyźnie  $xy$ , dla którego spełnione są warunki rezonansu. Uruchomienie gradientów  $B_0$  w kierunkach  $x$  i  $y$  umożliwia przeskanowanie badanego obiektu i wykazania np. dużej gęstości protonów (duża absorpcja pola  $B$ ). Jest to zasada tomografii MRI.

Metoda echa spinowego (SE – Spin Echo). Próbką zostaje umieszczona w stałym polu magnetycznym  $B_0$ . Prostopadle do niego wprowadza się pole magnetyczne przemienne  $B$ , o częstości rezonansowej, w postaci krótkiego (czas określony) impulsu. Impuls ten przesuwa momenty jądrowe do płaszczyzny prostopadłej do pola  $B_0$ . W polu  $B_0$  rozpoczyna się precesja momentów jądrowych. Moment wypadkowy jest początkowo duży, lecz z czasem zanika wobec różnych lokalnych własności magnetycznych próbki. Po czasie, jaki wypadkowy moment potrzebowałby, aby w wyniku precesji dokonać obrotu o  $\pi/2$  włącza się ponownie pole  $B$  na czas odpowiadający precesji momentów w tym polu o kąt  $\pi$ . Momenty, które były opóźnione w precesji wokół pola  $B_0$  zostają przesucone do przodu. Po zaniku pola  $B$  dalsza precesja momentów przebiega w polu  $B_0$ . Doprowadza to do pojawienia się dużego wypadkowego momentu, który nazywamy echem. Kształt echa spinowego zawiera informacje o własnościach magnetycznych badanego materiału.

Jądrowy rezonans kwadrupolowy (NQR – Nuclear Quadrupole Resonance) Moment kwadrupolowy jądra występuje, jeśli rozkład protonów w jądrze jest asferyczny. W przypadku próbki krystalicznej na jądra atomowe działają elektryczne pola krystaliczne. Decydujące znaczenie ma gradient tego pola wywołujący precesję jądra. Zastosowanie przemienne pole elektromagnetyczne może prowadzić do rezonansowej absorpcji (jak w NMR). Metoda NQR dostarcza informacji o gradientach pól krystalicznych i o niejednorodnościach materiału.

Elektronowy rezonans paramagnetyczny (EPR – Electron Paramagnetic Resonance). W metodzie EPR o zjawisku rezonansu decyduje magnetyczny moment atomowy. Jest on o 3 rzędy wielkości większy od momentu jądrowego stąd też częstotliwość pola przemiennego musi być większa niż w NMR. Najczęściej stosuje się tzw. pasmo X (8 – 12) GHz a pole stałe  $B_0 = 0.35$  T; można też pracować w paśmie K (12 – 27) GHz lub w paśmie Q około 35 GHz. Zwykle, ze względów praktycznych, zachowujemy stałą częstotliwość zmieniając nieco pole  $B_0$ . Warunkiem rezonansu jest, aby przekaz energii  $g\mu_B B_0$  zrównał się z energią kwantu przemiennego pola ( $h\nu$ ). Pochłaniana energia idzie na przejścia momentów elektronów do wyższych stanów. Kształt linii absorpcji zawiera szereg ważnych informacji. EPR umożliwia wyznaczanie czynnika rozszczepienia  $g$ , informuje o naturze wiązań chemicznych, o konfiguracji jonu magnetycznego, stwierdza istnienie rodników, informuje o wewnętrznych polach magnetycznych. W badaniach półprzewodników stosuje

---

<sup>5</sup>W 1952 r. E. Purcell i F. Bloch otrzymali nagrodę Nobla za opracowanie metody badawczej NMR.

się optycznie rejestrowany elektronowy rezonans paramagnetyczny (ODEPR). Znajduje on zastosowanie przy wyznaczaniu głębokich, paramagnetycznych stanów.

Rezonans ferromagnetyczny (FMR – Ferromagnetic Resonance) Próbka zamykająca falowód umieszczona jest w polu  $B_0$ , które znosi domeny magnetyczne. Mamy do czynienia z kolektywem związanych oddziaływaniami ferromagnetycznymi momentów atomowych. Przy stałej częstotliwości pola przemiennego  $B$  zmieniamy nieco pole  $B_0$ . Zdolność odbijania pola przemiennego zależy od przenikalności magnetycznej próbki. Pomiar tej ostatniej przy zmianie  $B_0$  informuje o wystąpieniu rezonansu. Metoda stosowana głównie przy badaniu anizotropii magnetycznej; obecnie odnosi sukcesy w badaniach układów wielowarstwowych. Stosuje się również rezonans antyferromagnetyczny (AFMR). W antyferromagnetyku magnetyczne momenty atomowe znajdują się w wewnętrznym polu magnetycznym sąsiedniej podsiatki magnetycznej. Precesja może przebiegać bez pola zewnętrznego. Określona częstotliwość pola przemiennego umożliwia rezonans w podsiatkach. Wprowadzenie pola zewnętrznego znosi degenerację. Zastosowania – głównie w badaniach anizotropii magnetycznej.

## 7.2 Inne metody badania własności magnetycznych i elektrycznych

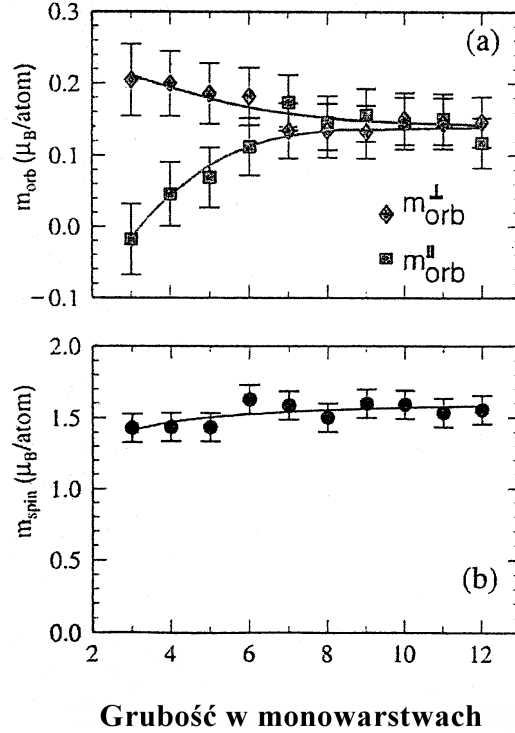
Metoda oparta na efekcie Faradaya (FE – Faraday Effect) Efekt Faradaya polega na wymuszaniu polem magnetycznym dwójłomności w materiale izotropowym. Pole magnetyczne równoległe do biegu promienia świetlnego powoduje skręcenie płaszczyzny polaryzacji. Obecnie korzysta się z tego efektu przy obrazowaniu magnetyzmu cienkich warstw.

Metoda oparta na efekcie Kerra (KE – Kerr Effect). Efekt Kerra polega na wywoływaniu dwójłomności polem elektrycznym w pewnych ośrodkach izotropowych. Materiał taki umieszczony w polu elektrycznym zachowuje się jak kryształ jednoosiowy o kierunku osi głównej równoległym do przyłożonego pola. Spolaryzowany liniowo promień po przejściu przez próbkę umieszczoną w polu elektrycznym (prostopadłym do biegu promieni) wychodzi jako spolaryzowany eliptycznie. Metoda stosowana jest w badaniach dielektryków; dostarcza danych o polaryzowalności cząsteczek ich anizotropii strukturalnej i o procesach relaksacyjnych.

Optyczny efekt Kerra (OKE – Optical Kerr Effect). Wobec dużej częstotliwości fali świetlnej  $10^{14}$  Hz obserwowana polaryzacja ośrodka pojawia się jedynie w wyniku indukowanych w cząsteczkach elektrycznych momentów dipolowych. W pomiarach stosuje się często dwa źródła światła – laser indukujący o mocy MW oraz laser analizujący o mocy mW. Zastosowania m. in. w badaniach światłowodów. Wyróżniamy następujące ważne warianty metody OKE:

Magneto-optyczny efekt Kerra (MOKE) szczególnie przydatny w badaniach magnetyzmu cienkich warstw. W pomiarach wyznacza się kąt rotacji Kerra oraz elipsoidalność ( $\arctg a/b$ ) odbitego promieniowania. Stosowane są różne geometrie orientacji liniowo spolaryzowanego promieniowania w stosunku do kierunku namagnesowania (np. podłużna, poprzeczna). Typowy zakres energii fotonów (0.5 – 5.5) eV. Informacje zbierane są z głębokości do kilkudziesięciu nm. Obserwowany efekt silnie zależy od polaryzacji elektronów odpowiedzialnych za magnetyzm – stąd zastosowania metody. Ważną odmianą jest powierzchniowo optyczny efekt Kerra (SMOKE). Metoda ta jest bardzo efektywna w badaniach związków ziem rzadkich. Sygnał jest znacznie większy przy stosowaniu nieliniowego efektu Kerra i pomiarów drugiej harmonicznej. Metoda często stosowana przy obrazowaniu domen magnetycznych (tzw. mikroskopia Kerra) [18] i [26].

Magnetyczny liniowy dichroizm promieniowania X (XMLD – X-ray Magnetic Linear Dichroism) Liniowo spolaryzowane promieniowanie X (o energii odpowiadającej krawędzi absorpcji) rzuca się na próbkę namagnesowaną równoległe do wektora polaryzacji. Pojawia się efekt nieodwracalnego dichroizmu przy zmianie na próbce zwrotu pola. Metoda stosowana w badaniach orientacji i dynamiki domen magnetycznych oraz w badaniach pochodzenia anizotropii magnetycznej. Wyniki pomiarów odnoszą się bezpośrednio do energii anizotropii magnetycznej [34]. Metoda jest oczywiście czuła na zmianę fazy magnetycznej próbki (przejścia AF-FIM-FM).



Rysunek 10: Wynik pomiaru metodą XMCD dla cienkich warstw Au/Co/Au. W zależności od grubości warstwy Co wyznaczono: a) moment orbitalny ( $\diamond$  i  $\square$ ) składowa normalna i równoległa do warstwy; b) moment spinowy [18].

Magnetyczny dichroizm kołowy dla promieniowania X (XMCD – X-ray Magnetic Circular Dichroism) XMCD stosuje się szeroko przy promieniowaniu synchrotronowym. Korzysta się z promieniowania X spolaryzowanego kołowo o energiach odpowiadających krawędziom absorpcji  $L_3$  i  $L_2$  dla pierwiastka grupy 3d lub  $M_5$  i  $M_4$  dla ziem rzadkich. Kierunek stosowanego pola magnetycznego jest zgodny ze spinem fotonów. Zmiana zwrotu polaryzacji względnie odwrócenie kierunku namagnesowania próbki ujawnia efekt różnicowy [33]. Wielką zaletą XMCD jest możliwość wyznaczania wartości i kierunku zarówno orbitalnego jak i spinowego momentu magnetycznego atomu (patrz Rys 10). Przy opracowaniu wyników korzysta się z magneto-optycznych praw sumowania. Metoda ważna w badaniach cienkich warstw i układów wielowarstwowych [31], [34]. Objawia się wielkie bogactwo zastosowań efektów dichroizmu. Tak np. dla pewnych związków magnetycznych stwierdzono magnetyczny chiralny dichroizm promieniowania X ( $XM\chi D$ ). Metoda XMCD pozwala na badania dynamiki tzw. wentyli spinowych ważnych w zjawisku gigantycznego

magneto-oporu [34].

Spektrometria Mössbauera<sup>6</sup> (MS – Mössbauer Spectroscopy). Zjawisko bezdrutowych efektów możliwe jest dzięki temu, że atomy emitera i absorbenta wbudowane są w sieć krystaliczną. Energia odrzutu może być przekazywana kryształowi jako układowi makroskopowemu. Towarzyszyć temu może emisja w kryształ: zero, jednego lub wielu fononów. Tu rządzą prawa statystyki. Czynniki Debye’a – Wellera określa stosunek liczby fotonów emitowanych bezdrutowo do wszystkich fononów. Pierwiastki, dla których prawdopodobieństwo zjawiska jest znaczne są znane i stabelaryzowane. W eksperymencie, celem zobrazowania przesunięć lub rozszczepień bardzo wąskiej linii absorpcji korzysta się z efektu Dopplera. A mianowicie przesuwa się źródło sukcesywnie z prędkością (0.01 – 10) m/s względem absorbenta. Metoda MS umożliwia wyznaczenie:

- przesunięcia izomerycznego związanego z obecnością w obszarze jądra elektronów;
- rozszczepienia kwadrupolowego;
- dipolowego oddziaływania magnetycznego momentu jądrowego z magnetycznym polem wewnętrznym (jądrowe zjawisko Zeemana).

MS określa lokalną symetrię konfiguracji, informuje o kowalencyjności wiązań, dostarcza danych o wewnętrznych polach magnetycznych działających na jądra atomowe i in. Wariantem jest spektrometria Mössbauera z elektronami konwersji (CEMS) – W metodzie CEMS rejestruje się elektrony konwersji (zwykle z powłok K lub L) emitowane wstecznie. Jest ona szczególnie przydatna w badaniach magnetyzmu powierzchni.

Jądrowe rozpraszanie rezonansowe (NRS – Nuclear Resonance Scattering). NRS, będące synchrotronowym odpowiednikiem zjawiska Mössbauera, umożliwia wyznaczenie nadsubtelnych parametrów oraz własności dynamicznych ciała stałego. Na próbkę, zawierającą tzw. jądra moessbauerowskie, rzuca się promieniowanie synchrotronowe (o dobranej energii) w postaci krótkich impulsów. Wyzwala ono kolektywne i koherentne wzbudzenie wspomnianych jąder. NRS następuje z opóźnieniem określonym czasem życia stanów wzbudzonych, co prowadzi do wykładniczego zaniku rozpraszanych kwantów. Proces rozpraszania może zostać zaburzony np. przez nadsubtelne rozszczepienie poziomów jądrowych lub dyfuzję. Ta ostatnia przyspiesza emisję promieniowania w porównaniu z rozpraszaniem na jądrach niezaburzonych i stąd możliwość obserwacji dyfuzji. Metoda NRS jest szczególnie przydatna w badaniach w warunkach ekstremalnych (np. przy wysokich ciśnieniach). W przypadku cienkich warstw stosuje się wiązkę promieniowania synchrotronowego w geometrii „grazing incidence” – mały, ściśle określony kąt nachylenia wyznacza głębokość, którą zamierzamy penetrować (zmiana głębokości w granicach (2 – 10) nm). Pomiary metodą NRS wykonuje się zwykle w dwu wersjach :

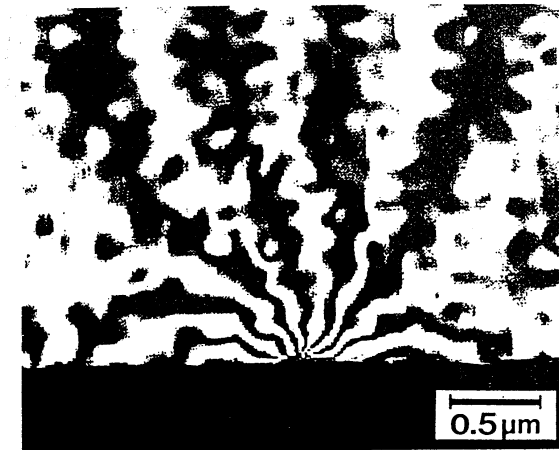
- Jądrowe rozpraszanie do przodu (NFS – Nuclear Forward Scattering). NFS stosuje się do wyznaczenia parametrów oddziaływań nadsubtelnych oraz przy badaniu dyfuzji. W tym ostatnim przypadku pomiary wykonuje się oczywiście w pewnym zakresie temperatur. W eksperymencie NFS wyznacza się rozkład czasowy opóźnionych kwantów, które docierają do detektora po określonym czasie od wzbudzającego impulsu synchrotronowego. Jako detektory stosuje się zwykle diody lawinowe (zdolność rozdzielcza ok. 0.8 ns). Pomiary dostarczają informacji o stałej dyfuzji atomów zawierających jądra wzbudzone. Tą metodą można też określać czasy relaksacji (np. w ferromagnetykach).

---

<sup>6</sup>R.L. Mössbauer otrzymał w 1961 r. nagrodę Nobla za odkrycie bezdrutowej emisji i absorpcji.

- Jądrowe niekoherentne rozpraszanie (NIS – Nuclear Incoherent Scattering). W wersji NIS wyznacza się widmo energetyczne rejestrowanego promieniowania. Odstępstwa od energii wzbudzenia powodowane są generacją bądź anihilacją fononów w próbce. Fonony można zatem pośrednio rejestrować (zmiana energii fotonów) z energetyczną zdolnością rozdzielczą meV.
- Oprócz powyższych, najczęściej stosowanych wersji pomiarowych wyróżnia się: NBD – Nuclear Bragg Diffraction; NSAS – Nuclear Small Angle Scattering; NR – Nuclear Reflectometry; NQES – Nuclear Quasi – Elastic Scattering; SRPAC – Synchrotron Radiation Perturbed Angular Correlation.

Magnetyczne złącze tunelowe (MTJ – Magnetic Tunnel Junction) Dwie warstwy ferromagnetyczne oddzielone cienką warstwą izolatora, przez którą mogą tunelować elektrony. Przewodność prądu tunelowania zależy od wzajemnej orientacji namagnesowania warstw magnetycznych. Badania tą metodą prowadzone są dla cienkich warstw magnetycznych, a w szczególności przy określaniu w układach magnetycznych wielowarstwowych własności obszarów międzywarstwowych (tzw. interfaces). Pojawia się możliwość pamięci magnetycznej sterowanej bardzo słabymi polami magnetycznymi (uwaga: elektronika spinowa).



Rysunek 11: Mikrograf interferencyjny pojedynczego fluksonu [19].

Holografia elektronowa (EH – Electron Holography) Wiązka elektronów np. w mikroskopie elektronowym zostaje rozdzielona na dwie części. W jedną z nich wstawiony jest przedmiot (grubości do 200 nm przy energii elektronów 100 keV) druga omija przedmiot (wiązka odniesienia). Obie przechodzą przez soczewki magnetyczne. Wstawiony w bieg wiązek pręt naładowany dodatnio (tzw. bipryzmat) powoduje ich połączenie. Interferujące wiązki docierają do ekranu. Tu rejestrowany jest hologram. Odczyt hologramu dokonywany jest zwykle w wiązce laserowej – zdolność rozdzielcza (5–7) nm. Oczywiście pola elektryczne i magnetyczne wpływają na hologramy elektronowe. Stąd możliwe np. obrazowanie linii ekwipotencjalnych w złączu n–p. Zaadoptowanie znanej w optyce metody wzmacniania różnicy faz zwiększyło czułość EH. Możliwe precyzyjne pomiary grubości cienkich warstw i drobiazgowo badania defektów struktury. Dla magnetyków nie tylko określa się strukturę międzydomenowych ścianek ale można uzyskać interferogram pojedynczego fluksonu (Rys 11).



Nadprzewodzący interferometr kwantowy (SQUID – Superconducting Quantum Interference Device) W 1973 B.D. Josephson otrzymał nagrodę Nobla. Obwód z nadprzewodnika zawierający dwa złącza Josephsona stosowany szeroko do precyzyjnych pomiarów pól magnetycznych oraz gradientów tych pól (pomiar do  $10^{-13}$  T). Mała zmiana strumienia pola magnetycznego przechodzącego przez wnętrze obwodu powoduje mierzalny skok napięcia. W praktyce realizuje się obrazowanie pola magnetycznego tzw. mikroskopem SQUID-owym. Uzyskiwana przestrzenna zdolność rozdzielcza  $1 \mu\text{m}$ .

Elektrometria skaningowa z tranzystorem pojedynczego elektronu (SETSE – Single Electron Transistor Scanning Electrometry). Jednoelektronowy tranzystor umieszczony jest na końcu ostrego szklanego pręta – możliwa jest obserwacja i skaning powierzchni. SETSE umożliwia sporządzenie statycznej mapy pola elektrycznego i ładunku z przestrzenną zdolnością rozdzielczą  $100 \text{ nm}$ . Przyrząd może reagować na mały ułamek ładunku elektronu. Służy do obrazowania i mierzenia lokalnych pojemności, zakrzywienia pasm i potencjałów kontaktowych na powierzchni półprzewodnika. Wykonano już jednoelektronowy tranzystor pracujący w temperaturze pokojowej (RTSET). Zawarty jest on w jednościennej, węglowej nanorurce. Konstrukcja była możliwa dzięki zastosowaniu mikroskopu sił atomowych [25].

Spektrometria dielektryczna (DS – Dielectric Spectroscopy) Własności dielektryczne bada się umieszczając próbkę w polu elektrycznym (E). Do opisu własności dielektrycznych stosuje się wektor polaryzacji elektrycznej (P), przenikalność elektryczną  $\epsilon$  (lub podatność elektryczną  $\chi$ ) oraz funkcję relaksacji  $f(t)$ . Te makroskopowe wielkości wiążą się z wielkościami mikroskopowymi jak moment dipolowy cząsteczki  $\mu$ , moment bezwładności  $I$ , polaryzowalność  $\alpha$  czy czas relaksacji  $\tau$ . Metoda badawcza określa reakcję próbki na zmiany natężenia i częstotliwości zewnętrznego pola elektrycznego oraz na zmianę temperatury. Z tych danych makroskopowych uzyskuje się informację o dynamice, reorientacjach cząsteczek oraz o mechanizmach polaryzacji elektrycznej. Warto nadmienić, że zależność  $\epsilon(T)$  wykazuje wyraźnie pojawiające się przejścia fazowe. Omawiana metoda obejmuje (po wprowadzeniu przenikalności zespolonej  $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$ ) wyznaczanie w zależności od częstotliwości pola E widm dyspersyjnych  $\epsilon'(\nu)$  i absorpcyjnych  $\epsilon''(\nu)$ . Relaksację dielektryczną określa się w pomiarach zespolonej podatności elektrycznej przy kilku częstotliwościach E, przy czym wygodnie jest korzystać z diagramów Cole-Cole ( $\epsilon''(\epsilon')$ ). Do wyznaczania widm stosuje się głównie analizatory impedancji współpracujące z komputerem. Wspomniane pomiary informują o własnościach elektrycznych izolatorów a szczególnie są ważne w badaniach polimerów.

Udoskonaleniem metody jest spektrometria dielektryczna w domenie czasowej (TDS). Aparatura pomiarowa zaopatrzona jest w generator wytwarzający szybko rosnące impulsy napięcia. Impulsy te wysyłane są do próbki przez koaksjalne falowody. Odbite częściowo od dielektryka impulsy mają zmieniony kształt. Tu zakodowana jest informacja o widmie dielektryka również w skali częstotliwości. Przejście do tej ostatniej uzyskuje się stosując transformatę Fouriera [4]. Zalety metody: wymagana mała masa próbki, pomiar obejmuje częstotliwość  $1 \text{ MHz} - 10 \text{ GHz}$ , czas pomiaru jest rzędu minuty oraz stosowane pola elektryczne są niewielkie i nie mogą powodować zmian w dielektryku.

Rezonans cyklotronowy (CR – Cyclotron Resonance) Na próbkę pozostającą w pionowym polu magnetycznym  $B_0$  rzuca się poziomo spolaryzowane promieniowanie elektromagnetyczne. W polu  $B_0$  nośniki prądu doznają precesji. Z chwilą spełnienia warunków rezonansu  $\omega = eB_0/m^*$  następuje pochłanianie energii promieniowania. Zwrot kołowej polaryzacji stosowanego promieniowania określa rodzaj nośników prądu. Jest to ważna metoda wyznaczania masy efektywnej  $m^*$  elektronów na poziomie Fermiego. Pozwala ona

na wyznaczenie powierzchni Fermiego i czasu relaksacji elektronów na tej powierzchni.

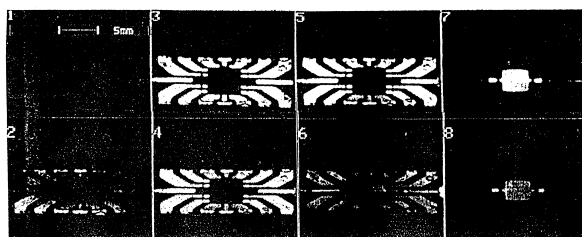
Spektrometria głębokich poziomów (DLTS – Deep Level Transient Spectroscopy) Metoda służy do pomiarów głębokich poziomów w półprzewodnikach. Dostarcza ona informacji o rozkładzie energetycznym tych poziomów w paśmie zabronionym, ich koncentracji i przekroju czynnym na pułapkowanie. Pomiaru dokonuje się na złączu p–n lub na złączu Schotkiego, które skokiem napięcia polaryzuje się w kierunku zaporowym. Równocześnie mierzy się zmiany pojemności złącza w funkcji czasu, przy różnych temperaturach. Stała czasowa, którą wyznacza się w eksperymencie zawiera informacje o poziomie energetycznym pułapek, natomiast amplituda zmian pojemności dostarcza danych o ich gęstości. Pomiar w funkcji temperatury pozwala na aktywowanie kolejnych głębokich poziomów w paśmie zabronionym.

Spektrometria fototermicznej jonizacji (PTIS – Photothermal Ionization Spectroscopy) Metoda stosowana przy badaniu w półprzewodnikach płytkich centrów. Następuje wzbudzenie ze stanu podstawowego a następnie termiczna jonizacja (ze stanu wzbudzonego). W fotoprzewodnictwie obserwuje się pojawiające się maksima.

## 8 Własności elastyczne i termiczne ciała stałego

Mikroskopia akustyczna (AMAM – Acoustic Microscopy) W mikroskopii akustycznej powszechnie stosowane są przetworniki piezoelektryczne składające się z warstwy ZnO metalizowanej obustronnie złotem (częstotliwość rzędu 10 GHz). Generowana fala przechodzi przez szafir, w którym wycięta jest sferyczna, wklęsła soczewka. Pomiedzy szafirem a próbką wprowadza się warstwę wody. Wycięta w szafirze soczewka skupia fale akustyczne na badanym materiale. Odbita fala wraca do przetwornika niosąc informację o własnościach elastycznych naświetlanego fragmentu materiału. Skanowanie umożliwia przebadanie dużego obszaru. W badaniach stosuje się mikroskop refleksyjny i transmisyjny. Wobec dobrej zdolności rozdzielczej ( $1 \mu\text{m}$ ) metoda stosowana jest przy analizie mikroelementów elektronicznych, przy określaniu defektów kryształów a ponadto korzysta się z niej w biologii. Wyróżnia się następujące warianty:

Mikroskopia fotoakustyczna (PAM). Zasada fizyczna jak powyżej. Wzbudzanie fal akustycznych odbywa się za pośrednictwem modulowanej wiązki światła. Ta ostatnia poprzez efekty termiczne wzbudza fale akustyczne. Z drugiej strony próbki fala akustyczna rozchodzi się w wodzie dochodząc do wklęsłej soczewki wyciętej w szafirze i do przetwornika. O przestrzennej zdolności rozdzielczej decyduje długość fali termicznej, która zależy od modulacji fali świetlnej (stosowana częstotliwość rzędu 10 MHz).



Rysunek 12: Wynik obrazowania metodą EAM podpowierzchniowej struktury na kolejno rosnących głębokościach (1 – 8). Odcinek zaznaczony na obrazie 1 ma długość  $5 \mu\text{m}$  [9].

Mikroskopia elektronowo akustyczna (EAM) – EAMpg Zastosowanie mikroskopu elektronowego generującego fale akustyczne ułatwia przerywanie wiązki (GHz) oraz skanowanie obiektu. Uzyskuje się zdolność rozdzielczą poniżej 1  $\mu\text{m}$ . Metoda ważna w badaniach własności sprężystych warstw powierzchniowych i podpowierzchniowych (patrz Rys. 12).

Rezonansowa spektrometria ultradźwiękowa (RUS – Resonance Ultrasound Spectroscopy) RUS Jest to współczesna metoda pomiaru stałych elastycznych a polega na pomiarze naturalnych drgań akustycznych dla pewnej liczby normalnych modów próbki. Próbkę umieszcza się kolejno w dwu różnych pozycjach między nadajnikiem a odbiornikiem ultradźwięków. Zmieniając częstotliwość rejestruje się wzbudzone drgania co doprowadza do zaobserwowania rezonansów. Dane pomiarowe uzupełnione informacją o kształcie i masie próbki wprowadza się do komputera. Ten ostatni wylicza wszystkie stałe elastyczne. Masa próbki od 100  $\mu\text{g}$  do kilkudziesięciu kg. Metoda jest stosowana z powodzeniem w badaniach wysokotemperaturowych nadprzewodników, kwazikryształów oraz m. i. prześel mostów.

Spektrometria wibracyjno–akustyczna stymulowana ultradźwiękami (USVAS – Ultrasound-Stimulated Vibro-Acoustic Spectrography) Metoda polega na rejestracji widm promieniowania akustycznego wyzwalanego mechanicznie. Lokalnie wzbudza się próbkę w wyniku zogniskowania (nm) dwu wiązek ultradźwięków nieco różniących się częstościami. Nakładanie się tych wiązek (dudnienia) stymuluje wibracje i emisję rezonansowych fal wtórnych. W czasie pomiaru zmienia się różnicę częstości oddziałujących fal. Skanowanie, rejestracja amplitudy i fazy wtórnych fal akustycznych pozwala na obrazowanie, w postaci mapy, elastycznych własności próbki. Zastosowania: w badaniach materiałowych, wykrywanie niejednorodności; w medycynie wykrywanie np. zwapnienia aorty itp. [7].

Powierzchniowe fale akustyczne (SAW – Surface Acoustic Waves). Dotychczas SAW stosowano wyłącznie w materiałach piezoelektrycznych. Wzbudzane były napięciem przemiennym (międzypalcowy przetwornik). Obecnie wzbudzane są wiązką laserową w dowolnych materiałach – możliwość generacji SAW nieliniowych (np. solitonów). Zastosowania w badaniach wad strukturalnych, granic ziaren, dyslokacji itp.

Balistyczne impulsy cieplne (BPI – Ballistic Phonon Imaging) Metoda oparta na anizotropii rozchodzenia się fononów w kryształach. Fonony akustyczne generowane w niskiej temperaturze przez impuls cieplny wprowadzany na powierzchnię kryształu rozprzestrzeniają się balistycznie. Towarzyszy temu ogniskowanie fononów. Efekt ten może być obserwowany wizualnie dzięki indukowanej fononami fluorescencji. Metoda informuje o zanieczyszczeniach i defektach monokryształów. Stosowana jest do badania prętów i kropek kwantowych [15].

Analiza termiczna (TA – Thermal Analysis) Przejścia fazowe ujawniają się w zmianach własności fizycznych i chemicznych. W pomiarach mierzymy zwykle, w zależności od temperatury, takie wielkości fizyczne jak energię, masę, długość lub objętość. Można zatem wyróżnić:

Różnicowa analiza termiczna (DDTA) – W metodzie tej rejestrowana jest w funkcji temperatury różnica temperatur próbki i materiału odniesienia. Oba te materiały umieszczone są w analogicznych warunkach, a wprowadzone do nich termopary zapewniają dużą dokładność pomiaru temperatury. Temperatura zmieniana w granicach (77 – 1900) K a stosowane masy (0.1 – 100) mg. Zachodzące przemiany uwidaczniają się w postaci anomalii na krzywych pomiarowych.

Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC) – W aparaturze pomiarowej ważnym elementem jest krążek z konstantanu, który dostarcza ciepło od bloku grzewczego do analogicznie rozmieszczonych próbki i materiału odniesienia. Tak więc różnica ich temperatur

jest proporcjonalna do różnicy poboru ciepła. Pomiary umożliwiają wyznaczenie ciepła przemiany fazowej, ciepła właściwego oraz wyznaczenie zmian entalpii.

Analiza termogravimetryczna (TGA) – Wyznacza się zmiany masy próbki w funkcji temperatury. Czuła waga elektromagnetyczna odizolowana jest od otoczenia obudową. Przez wnętrze tej ostatniej przepuszczany jest gaz obojętny, który może być poddawany analizie. Metoda dostarcza informacji o stabilności badanego materiału.

Analiza termomechaniczna (TMA) – Przy zastosowaniu czułego dylatometru wyznacza się liniowe zmiany rozmiarów próbki w zależności od temperatury. Krzywe pomiarowe wykazują punkty przemian fazowych. Rozmiary próbek (0.1 – 15 ) mm.

Metody TA stosuje się zwykle komplementarnie.

**Uwaga:** *W następnym rozdziale podane są skróty (anagramy anglojęzyczne) omawianych metod. Klikając na numerze strony lub – lepiej – anagramie metody przenosimy się do partii tekstu, w którym jest ona omawiana. W przypadku kliknięcia na anagramie znajdujemy się dokładnie w drugiej linijce akapitu, poświęconego metodzie. Kliknięcie na numerze strony powinno w zasadzie przenieść nas na stronę, na której omawiana jest metoda (czasami występują rozbieżności  $\pm 1$  strony.)*

*Powrót do wykazy anagramów najlepiej wykonać korzystając z zakładek (spisu treści).*

## 9 Wykaz skrótów spotykanych w literaturze anglojęzycznej

<b><math>\mu</math>SR</b>	Mion Spin Rotation	18
<b>AA</b>	Activation Analysis	15
<b>AES</b>	Auger Electron Spectroscopy	16
<b>AFM</b>	Atomic Force Microscopy	13
<b>AFMR</b>	Antiferromagnetic Resonance	29
<b>AM</b>	Acoustic Microscopy	34
<b>AMS</b>	Accelerator Mass Spectroscopy	15
<b>ARPES</b>	Angle Resolved Photoemission Spectroscopy	25
<b>BIS</b>	Bremsstrahlung Isochromat Spectroscopy	25
<b>BPI</b>	Ballistic Phonon Imaging	35
<b>BS</b>	Brillouin Scattering	20
<b>CAT</b>	Computed Axial Tomography	10
<b>CDR</b>	Charge Density Refinement	6
<b>CEMS</b>	Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy	31
<b>COBRA</b>	Coherent Bragg Rod Analysis	6
<b>CR</b>	Cyclotron Resonance	33
<b>CXRS</b>	Coherent X-Ray Scattering	21
<b>CXS</b>	Compton X-Ray Scattering	23
<b>C<math>\gamma</math>S</b>	Compton Gamma Spectroscopy	23
<b>DLTS</b>	Deep Level Transient Spectroscopy	34
<b>DR</b>	Differential Reflectometry	25
<b>DS</b>	Dielectric Spectroscopy	33
<b>DSC</b>	Differential Scanning Calorimetry	35
<b>DSD</b>	Debye Scherrer Diffraction	6
<b>DTA</b>	Differential Thermal Analysis	35
<b>EA</b>	Ellipsometry Analysis	17
<b>EAM</b>	Electron Acoustic Microscopy	35
<b>ECS</b>	Electron Capture Spectroscopy	26
<b>ED</b>	Electron Diffraction	7
<b>EDT</b>	Energy Dispersion Technique	6
<b>EDXRF</b>	Energy Dispersive X-Ray Fluorescence	14
<b>EELS</b>	Electron Energy Loss Spectroscopy	21
<b>EFM</b>	Electron Force Microscopy	13
<b>EH</b>	Electron Holography	32
<b>EM</b>	Electron Microscopy	11
<b>EPR</b>	Electron Paramagnetic Resonance	28
<b>ESCA</b>	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis	15
<b>EXAFS</b>	Extended X-Ray Absorption Fine Structure	9

<b>FE</b>	Faraday Effect	29
<b>FES</b>	Field Emission Spectroscopy	25
<b>FFM</b>	Friction Force Microscopy	14
<b>FMR</b>	Ferromagnetic Resonance	29
<b>GID</b>	Grazing Incidence Diffraction	9
<b>GISAXS</b>	Grazing Incidence Small-Angle X-ray Scattering	8
<b>HAS</b>	Helium Atom Scattering	22
<b>HEED</b>	High Energy Electron Diffraction	7
<b>HRPD</b>	High Resolution Powder Diffraction	6
<b>IETS</b>	Inelastic Electron Tunnelling Spectroscopy	13
<b>IINS</b>	Inelastic Incoherent Neutron Scattering	21
<b>INS</b>	Inelastic Neutron Scattering	20
<b>IPES</b>	Inverse Photoemission Spectroscopy	25
<b>IPESPE</b>	Inverse Photoemission Spectroscopy of Polarized Electrons	26
<b>IRDS</b>	Infrared Dispersion Spectroscopy	19
<b>IRFTS</b>	Infrared Fourier Transform Spectroscopy	19
<b>IRS</b>	Infrared Spectroscopy	19
<b>IS</b>	Ion Scattering	18
<b>ISS</b>	Ion Scattering Spectroscopy	16
<b>IXS</b>	Inelastic X-Ray Scattering	22
<b>IXSS</b>	Inelastic X-ray Scattering Spectroscopy	23
<b>KE</b>	Kerr Effect	29
<b>LD</b>	Laue Diffraction	5
<b>LEED</b>	Low Energy Electron Diffraction	8
<b>LEEM</b>	Low Energy Electron Microscopy	9
<b>MAD</b>	Multiwavelength Anomalous Dispersion	8
<b>MARPE</b>	Multi-Atom Resonant Photoemission	16
<b>MEM</b>	Mirror Electron Microscopy	9
<b>MFM</b>	Magnetic Force Microscopy	13
<b>MOKE</b>	Magnetic Optical Kerr Effect	29
<b>MRI</b>	Magnetic Resonance Imaging	28
<b>MS</b>	Mass Spectroscopy	15
<b>MS</b>	Mössbauer Spectroscopy	31
<b>MSR</b>	Mionium Spin Rotation	18
<b>MTJ</b>	Magnetic Tunnel Junction	32
<b>ND</b>	Neutron Diffraction	6
<b>NFS</b>	Nuclear Forward Scattering	31
<b>NIS</b>	Nuclear Incoherent Scattering	32
<b>NMR</b>	Nuclear Magnetic Resonance	28
<b>NQR</b>	Nuclear Quadrupole Resonance	28
<b>NRS</b>	Nuclear Resonance Scattering	31

<b>NSE</b>	Neutron Spin Echo	21
<b>OEC</b>	One Electron Capture	26
<b>OKE</b>	Optical Kerr Effect	29
<b>PA</b>	Positron Annihilation	24
<b>PAC</b>	Perturbed Angular Correlation	18
<b>PAM</b>	Photoacoustic Microscopy	34
<b>PAS</b>	Photoacoustic Spectroscopy	11
<b>PAT</b>	Positron Annihilation Technique	18
<b>PCS</b>	Point Contact Spectroscopy	23
<b>PEEM</b>	Photoelectron Emission Microscopy	9
<b>PES</b>	Photoelectron Spectroscopy	24
<b>PGAA</b>	Prompt Gamma-ray Activation Analysis	15
<b>PIXE</b>	Particle Induced X-Ray Emission	14
<b>PLS</b>	Photoluminescence Spectroscopy	16
<b>PND</b>	Polarized Neutron Diffraction	7
<b>PPS</b>	Pump-Probe Spectroscopy	19
<b>PTIS</b>	Photothermal Ionization Spectroscopy	34
<b>P<math>\mu</math>CT</b>	Phase-Contrast Microtomography	11
<b>QNS</b>	Quasielastic Neutron Scattering	21
<b>RHEED</b>	Reflection High Energy Electron Diffraction	7
<b>RIXS</b>	Resonance Inelastic X-ray Scattering	23
<b>RPES</b>	Resonant Photoemission Spectroscopy	24
<b>RRS</b>	Resonance Raman Scattering	20
<b>RS</b>	Raman Spectroscopy	20
<b>RTSET</b>	Room Temperature Single Electron Transistor	33
<b>RUS</b>	Resonance Ultrasound Spectroscopy	35
<b>SANS</b>	Small Angle Neutron Scattering	8
<b>SAW</b>	Surface Acoustic Waves	35
<b>SAXS</b>	Small Angle X-Ray Scattering	8
<b>SE</b>	Spin Echo	28
<b>SEASEES</b>	Spin and Energy Analyzed Secondary Electron Emission Spectroscopy	26
<b>SEM</b>	Scanning Electron Microscopy	12
<b>SEMPA</b>	Scanning Electron Microscopy with Polarized Analysis	12
<b>SETSE</b>	Single Electron Transistor Scanning Electrometry	33
<b>SFG</b>	Sum Frequency Generation	17
<b>SHG</b>	Second Harmonic Generation	17
<b>SIMS</b>	Second Ion Mass Spectroscopy	16
<b>SMOKE</b>	Surface Magneto – Optic Kerr Effect	29
<b>SPARPES</b>	Spin Polarized Angle Resolved Photoemission Spectroscopy	26

<b>SPEELS</b>	Spin Polarized Electron Energy Loss Spectroscopy	26
<b>SPEXAFS</b>	Spin Polarized Extended X-ray Absorption Fine Structure	10
<b>SPFES</b>	Spin Polarized Field Emission Spectroscopy	26
<b>SPLEED</b>	Spin Polarized Low Energy Electron Diffraction	26
<b>SPLEPS</b>	Spin Polarized Low Energy Positron Spectroscopy	27
<b>SPPES</b>	Spin Polarized Photoemission Spectroscopy	26
<b>SQUID</b>	Superconducting Quantum Interference Device	33
<b>SR<math>\mu</math>CT</b>	Synchrotron Radiation Microtomography	10
<b>SSIMS</b>	Static Secondary Ion Mass Spectroscopy	17
<b>STM</b>	Scanning Tunnelling Microscopy	12
<b>STXM</b>	Scanning Transmission X-Ray Microscopy	9
<b>SXRT</b>	Synchrotron X-Ray Topography	8
<b>TA</b>	Thermal Analysis	35
<b>TDS</b>	Time Domain Spectroscopy	33
<b>TEC</b>	Two Electron Capture	27
<b>TEF</b>	Transverse Electron Focusing	23
<b>TEM</b>	Transmission Electron Microscopy	11
<b>TF</b>	Time of Flight	6
<b>TGA</b>	Thermogravimetric Analysis	36
<b>TMA</b>	Thermomechanical Analysis	36
<b>TRC</b>	Time Resolved Crystallography	5
<b>TRXRF</b>	Total Reflection X-Ray Fluorescence	14
<b>TXM</b>	Transmission X-Ray Microscopy	9
<b>UCN</b>	Ultra Cold Neutrons	21
<b>UED</b>	Ultrafast Electron Diffraction	7
<b>UPS</b>	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy	16
<b>USS</b>	Ultrasonors Spectroscopy	17
<b>USVAS</b>	Ultrasound-Stimulated Vibro-Acoustic Spectrography	35
<b>VCN</b>	Very Cold Neutrons	21
<b>XANES</b>	X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy	10
<b>XAS</b>	X-Ray Absorption Spectroscopy	25
<b>XES</b>	X-Ray Emission Spectroscopy	25
<b>XFCMT</b>	X-Ray Fluorescence Computed Microtomography	14
<b>XMCDpg</b>	X-Ray Magnetic Circular Dichroism	30
<b>XMLD</b>	X-Ray Magnetic Linear Dichroism	30
<b>XM<math>\chi</math>D</b>	X-Ray Magneticchiral Dichroism	30
<b>XPCS</b>	X-Ray Photon Correlation Spectroscopy	21
<b>XPS</b>	X-Ray Photoelectron Spectroscopy	15
<b>XRD</b>	X-Ray Diffraction	5
<b>XRF</b>	X-Ray Fluorescence	14
<b>XRH</b>	X-Ray Holography	11
<b>XRMF</b>	X-Ray Microfluorescence	14
<b>XRS</b>	X-Ray Resonant Spectroscopy	9
<b>XSW</b>	X-Ray Standing Waves	19



## Literatura

- [1] G.Binnig, H.Rohrer: Helvet. Phys.Acta 55 (1982) 726 i Ultramicroscopy 11 (1983) 157
- [2] R.Brinkmann i in. „Linear Collider with IXLF” DESY,1997,917
- [3] P.Cloetens: Europhys.News 32 (2001) 46
- [4] R.H.Cole i in.: J.Appl.Phys. 66 (1989) 793
- [5] W.A.Hendrickson: Science 254 (1991) 51
- [6] G.Faigel, M.Tegze: Europhys. News 27 (1996) 179
- [7] M.Faremi, J.F.Greenleaf : Science 280 (1998) 82
- [8] E.A.Galburt, B.L.Stoddart: Phys.Today 54 (2001) 33
- [9] G.Gremaud i in. : Europhys.News 22 (1991) 167
- [10] U.Hartmann : J.Mag.Mag.Mat. 157 (1996) 545
- [11] M.Z.Hasan i in.: Science 288 (2000) 1877
- [12] J.Helliwell : Proc. ECM-20, Kraków - August 2001
- [13] H.Ihee i in. : Science 291 (2001) 458
- [14] A.Kay i in. : Science 281 (1998) 579
- [15] A.J.Kent : Europhys.News 25 (1994) 119
- [16] W.Kolb : Proc.ECM-20, Kraków - August 2001
- [17] P. Korecki i in. : Phys. Rev. Lett. 52 (2001) 225
- [18] J.B/Kortright i in. : J.Mag.Mag.Mat. 207 (1999) 7
- [19] T. Matsuda : Phys.Rev. 62 (1989) 2519
- [20] P.Moriarty : Rep.Prog.Phys. 64 (2001) 297
- [21] R.Nathans i in. : J.Appl.Phys. 34 (1963) 1182
- [22] H.P.Oepen, J.Kinschner : Scanning Microsc. 5 (1991) 1
- [23] A.Oleś : Metody doświadczalne fizyki ciała stałego Warszawa. WNT 1998
- [24] R.I.Paul, R.M.Lindstrom : J. Radioanal.Nuclear Chem. 243 (2000) 181
- [25] M.W.Ch.Postura i in. : Science 293 (2001) 17
- [26] Z.Q.Qiu, S.D.Bader : Rev.Scient. Instruments 71 (2000) 1243
- [27] A. Rousse i in. : Nature 410 (2001) 65

- [28] I.K.Schuller i in. : J.Mag.Mag.Mat. 200 (1999) 571
- [29] F.Setto : Europhys,News 31 (2000) 10
- [30] J.Shah : „Ultrafast Spectroscopy of Semiconductors and Semiconductor Nanostructures” Berlin, Springer 1996.
- [31] J.Stohr : J.Mag.Mag.Mat. 200 (1999) 470
- [32] R.M.Tromp : IBM Res. Develop. 44 (2000) 503
- [33] D.Weller i in. : Phys.Rev.Lett. 75 (1995) 3752.
- [34] Zbiornicze opracowania „Highlights 2001” ESRF - Grenoble ( January 2002 ); „Highlights 2003” ESRF - Grenoble; Jahresbericht HASYLAB 2001.