

AKADEMIA TECHNICZNO-ROLNICZA
IM. JANA I JĘDRZEJA ŚNIADECKICH
W BYDGOSZCZY

ZESZYTY NAUKOWE NR 206

FIZYKA 1



BYDGOSZCZ - 1997

AKADEMIA TECHNICZNO-ROLNICZA
IM. JANA I JĘDRZEJA ŚNIADECKICH
W BYDGOSZCZY

ZESZYTY NAUKOWE NR 206

FIZYKA 1



BYDGOSZCZ - 1997

PRZEWODNICZĄCY KOMITETU REDAKCYJNEGO
prof. dr hab. Ojcumiła Stefaniak

REDAKTOR NAUKOWY
dr Jan Ciuryło

OPRACOWANIE REDAKCYJNE I TECHNICZNE
mgr Joanna Ekstowicz-Mąka, Zbigniew Gackowski

Wydano za zgodą Rektora
Akademii Techniczno-Rolniczej
w Bydgoszczy

ISSN 1428-9164

WYDAWNICTWO UCZELNIANE
AKADEMII TECHNICZNO-ROLNICZEJ W BYDGOSZCZY

Wyd. I. Nakład 150 egz. Ark. aut. 9,00. Ark. druk. 10,75. Papier druk. kl. III.

Oddano do druku i druk ukończono w lipcu 1997 r.

Uczelniany Zakład Małej Poligrafii ATR Bydgoszcz, ul. Ks. A. Kordeckiego 20
Zamówienie nr 28/97

Nv inw P. 466/97

Spis treści

40-lecie działalności naukowo-dydaktycznej Docenta Mikołaja Rozwadowskiego.....	5
1. Danuta Frąckowiak: Zastosowanie metod fototermicznych w badaniach warstw izotropowych i anizotropowych	9
2. Alfons Planner, Jarek Goc, Arkadiusz Ptak, Danuta. Frąckowiak, Jun Miyake: Widma opóźnionej luminescencji i fotoakustyczne monowarstw makromolekuł	17
3. Eugeniusz Jagoszewski: Holograficzne elementy optyczne realizujące przekształcenie Fouriera	27
4. Bronisław Grzegorzewski: Elementy rozpraszające w homogenacie soczewki oka	41
5. Stefan Kruszewski: O zjawisku powierzchniowo wzmocnionego rozpraszania ramanowskiego na lekko i mocno chropowatych elektrodach srebrnych	49
6. Stefan Kruszewski: O możliwościach obserwacji absorpcji światła na SERS aktywnych srebrnych elektrodach	61
7. Leszek Wojtczak: Modelowanie tarcia na powierzchniach ciał stałych	67
8. Danuta Samatowicz: Wpływ cienkich warstw smaru mineralnego na własności powierzchni metali i ceramiki	75
9. Ewa Dobierzewska-Mozrzyimas, Piotr Biegański, Miron Newelski, Emilia Pieciul: Fizyka powierzchni - Struktury fraktalne	85
10. Longin Gładyszewski: Zastosowanie metody fluktuacji prądów termoemisji jonowej do badań niektórych efektów na powierzchni ciała stałego	103
11. Antoni Bukaluk: Analiza procesów dyfuzji na powierzchniach granicznych ciał stałych metodami spektroskopii elektronowej	113
12. Ryszard Siuda: Zastosowanie analizy głównych składowych i analizy czynnikowej w spektroskopii elektronów	125
13. Mieczysław K. Naparty: Modyfikacja opisu jednoczesnego wzrostu wielu warstw adsorbentu, uwzględniająca migrację w układzie Ag na Cu (110), badanym spektroskopią Augera	149
14. Adam Dittmar-Wituski: Badanie warstw ZnO na Al ₂ O ₃ (0001) za pomocą LEED i EELS	155
15. Adam Dittmar-Wituski: Efekty kątowe w widmach prądu całkowitego monokryształów CdTe (110)	167

Contents

40 th Anniversary of Scientific and Teaching Activities of Docent Mikołaj Rozwadowski	5
1. Danuta Frąckowiak: The application of the photothermal methods in the investigations of iso-tropic and anisotropic layers	9
2. Alfons Planner, Jarek Goc, Arkadiusz Ptak, Danuta. Frąckowiak, Jun Miyake: The delayed luminescence and photoacoustic spectra of monolayers of macromolecules	17
3. Eugeniusz Jagoszewski: Holographic optical elements for Fourier transform	27
4. Bronisław Grzegorzewski: Scattering elements in the eye lens homogenate.....	41
5. Stefan Kruszewski: On the surface enhanced Raman scattering on the weakly and strongly roughened silver electrodes	49
6. Stefan Kruszewski: On the possibility of observing light absorption on the SERS-active silver electrodes	61
7. Leszek Wojtczak: Friction modelling on solid surfaces.....	67
8. Danuta Samatowicz: Studies into physical properties of metals and ceramic material with deposited film of lubricant	75
9. Ewa Dobierzewska-Mozrzyimas, Piotr Biegański, Miron Newelski, Emilia Pieciul: Surfaces physics - Fractal structures.....	85
10. Longin Gładyszewski: The method of ion thermoemission current fluctuations applied for studying some effects on metal surfaces.....	103
11. Antoni Bukaluk: Analysis of diffusion processes occurring at the solid state interfaces by means of electron spectroscopy methods	113
12. Ryszard Siuda: Application of principal component and factor analyses in electron spectroscopy	125
13. Mieczysław K. Naparty: Modification of the „simultaneous multilayer growth model” to account adatoms migration in Ag/Cu(110) studied by Auger electron spectroscopy	149
14. Adam Dittmar-Wituski: Investigation of ZnO layers on Al ₂ O ₃ (0001) by means of LEED and EELS	155
15. Adam Dittmar-Wituski: Angular effects in Total Current Spectra from CdTe (110)	167

40-LECIE DZIAŁALNOŚCI NAUKOWO-DYDAKTYCZNEJ DOCENTA MIKOŁAJA ROZWADOWSKIEGO



Rozwadowski

1 października 1995 roku minęło 40 lat od chwili, gdy na Uniwersytecie w Toruniu Mikołaj Rozwadowski rozpoczął swoją karierę naukowo-dydaktyczną. W tym samym dniu upłynęło 35 lat od momentu, gdy doc. Rozwadowski, jako kierownik powołanego wówczas Międzyzakładowego Zespołu Fizyki, rozpoczął swoją działalność w Bydgoszczy. Niewiele jest takich jubileuszy i niewiele takich postaci jak Mikołaj Rozwadowski. Z tego względu uznaliśmy za stosowne przypomnienie jego osiągnięć, zasług, a przede wszystkim sylwetki człowieka, który swoją działalnością wpisał się na trwałe do historii rozwoju fizyki w Toruniu i Bydgoszczy.

Swoją drogę naukowca i dydaktyka Mikołaj Rozwadowski rozpoczął jako student czwartego roku fizyki. Prof. Aleksander Jabłoński - twórca i legenda toruńskiej szkoły fizyki - dostrzegł w nim cechy zdolnego eksperymentatora i zaproponował pracę na stanowisku asystenta. Pracując wspólnie z Ryszardem Bauerem Mikołaj Rozwadowski zbudował oryginalny fluorometr fazowy do pomiarów czasów świecenia fluorescencji roztworów. W celu uzupełnienia badań pomiarami stopnia polaryzacji promieniowania fluorescencyjnego, ten sam zespół badawczy skonstruował przyrząd do pomiaru stopnia polaryzacji, odznaczający się dużą dokładnością. Za tę konstrukcję uzyskali nagrodę Polskiego Towarzystwa Fizycznego.

W 1960 roku prof. E. Pischinger - ówczesny rektor Wieczorowej Szkoły Inżynierskiej w Bydgoszczy - zaproponował Mikołajowi Rozwadowskiemu przejście do Bydgoszczy oraz utworzenie i kierowanie Międzyzakładowym Zespołem Fizyki. M. Rozwadowski skończył wówczas część eksperymentalną przygotowywanej rozprawy doktorskiej, a otrzymana propozycja oraz możliwość sprawdzenia się w roli organizatora i kierownika zespołu dydaktyczno-badawczego stanowiły dla niego nowe wyzwanie. Przyjął propozycję i od października 1960 roku rozpoczął pracę w powstałej wtedy Wyższej Szkole Inżynierskiej.

Początki działalności w Bydgoszczy były trudne. Kłopoty kadrowe, brak aparatury i sprzętu dydaktycznego spowodowały, że prawie całą swoją energię M. Rozwadowski skierował na zorganizowanie zaplecza naukowo-dydaktycznego kierowanej przez siebie jednostki. Mimo dużego zaangażowania się w działalność organizacyjną znalazł czas na sfinalizowanie w 1962 roku rozprawy doktorskiej, której promotorem był prof. Aleksander Jabłoński.

W 1963 roku M. Rozwadowski wyjechał na staż naukowy na Uniwersytet Brandeis w USA na zaproszenie prof. E. Lipwortha. Otrzymał tam zadanie wyznaczenia przekrojów czynnych na zderzenia atomów Rb i Cs z wymianą spinów. Zastosował w tym celu metodę pomiaru czasów relaksacji atomów zorientowanych, przy wykorzystaniu zjawiska pompowania optycznego. Badania przeprowadzone w latach 1963-65 wykazały zgodność otrzymanych danych doświadczalnych z obliczonymi teoretycznie.

Pobyt na Uniwersytecie Brandeis kończy w działalności naukowej M. Rozwadowskiego pierwszy etap związany z tematyką badawczą realizowaną w Instytucie Fizyki UMK w Toruniu i rozpoczyna drugi, w którym kontynuował on prace rozpoczęte w USA w zakresie pompowania optycznego. Tematykę tę zaproponował również swoim współpracownikom. Badania prowadzone w latach 1965-1974 przez członków zespołu zaowocowały przygotowaniem dwóch rozpraw doktorskich. Pierwsza z nich, przygotowana przez J. Skoniecznego w 1970 roku, dotyczyła warunków pracy magnetometru czesowego. Druga, której autorem był J. Ciuryło, a promotorem M. Rozwadowski, stanowiła krytyczną analizę zjawisk fizycznych zachodzących w parach nasyconych nad binarnymi stopami metali alkalicznych. Badania par nasyconych składników potrójnych stopów metali alkalicznych kontynuował już znacznie później S. Kruszewski, finalizując rozprawę doktorską w 1986 roku.

We wrześniu 1967 roku Mikołaj Rozwadowski zostaje dziekanem Wydziału Telekomunikacji i Elektrotechniki. Funkcję tę pełni do końca sierpnia 1973 roku. W roku 1968 otrzymuje stanowisko docenta. W tym okresie zostaje seniorem budowy obiektów w Bydgoszczy-Fordonie, co oznaczało kierowanie pracami nad przygotowaniem założeń i projektu technologicznego powstającego kompleksu uczelnianego. To m. in. dzięki olbrzymiemu wkładowi M. Rozwadowskiego obiekt w Fordonie ma obecny wygląd i charakter.

Piastowanie funkcji dziekana dużego wydziału spowodowało, że większość czasu zmuszony był poświęcić na działalność organizacyjną i dydaktyczną. Miał także okazję w kontaktach z przedstawicielami innych dyscyplin oraz z reprezentantami przemysłu regionu poznać jego specyfikę, potrzeby i oczekiwania w odniesieniu do działalności naukowo-dydaktycznej wydziału i innych jednostek uczelni. Kontakty te zmusiły go do zrewidowania poglądu na koncepcję i charakter badań prowadzonych przez członków kierowanego przez siebie zespołu. Stwierdził, że w uczelni o charakterze technicznym zespół fizyków przy wyborze tematyki badawczej powinien w większym stopniu kierować się przydatnością prowadzonych badań pod względem aplikacyjnym. Poszukiwania odpo-

wiedniej tematyki trwały od 1970 do 1973 roku i wybór padł na badanie zjawisk fizycznych zachodzących w słaboprądowych stykach elektrycznych. Potrzeba prowadzenia tego rodzaju tematyki badawczej wynikała z faktu, iż kilka zakładów regionu (Z. R. „Eltra”, Z. E. „Telfa”, Z. E. „Gniew”) było zainteresowanych wynikami badań o takim charakterze.

W 1973 roku, po zakończeniu pełnienia funkcji dziekana, M. Rozwadowski rozpoczął działania zmierzające do zmiany tematyki badawczej zespołu. W latach 1973-75 powstała grupa zajmująca się analizą zmiany rezystywności zestyku pod wpływem różnych parametrów zewnętrznych. W latach 1974-76 powstał zespół zajmujący się spektroskopią elektronów Augera. W kolejnych latach powstawały zespoły prowadzące badania w zakresie elipsometrii, spektroskopii modulacyjnej, analizy zespołów plamkowych. Pod koniec lat siedemdziesiątych został zakończony proces zmiany tematyki badawczej zespołu i wszyscy jego członkowie zostali włączeni w nową tematykę badań, która była najbliższa zagadnieniom fizykochemii powierzchni. Rok 1973 stanowi początek trzeciego etapu w działalności naukowej M. Rozwadowskiego, w którym jego zainteresowania naukowe dotyczyły zjawisk zachodzących na powierzchniach ciał stałych.

W 1974 roku Wyższa Szkoła Inżynierska, po włączeniu wydziałów rolniczych filii Wyższej Szkoły Rolniczej w Poznaniu, została przekształcona w Akademię Techniczno-Rolniczą. Międzywydziałowy Zespół Fizyki został przemianowany w Zakład Fizyki, którego kierownikiem pozostał doc. M. Rozwadowski oraz włączony w skład powstałego wówczas Instytutu Matematyki i Fizyki. W dwa lata później, w związku z rosnącą liczbą pracowników i zróżnicowaniem ich zainteresowań (fizyka teoretyczna i doświadczalna), Zakład Fizyki został podzielony na Zakład Fizyki I, kierowany w dalszym ciągu przez doc. M. Rozwadowskiego i Zakład Fizyki II.

W latach 1973-75 badania naukowe prowadzone przez członków zespołu M. Rozwadowskiego były ściśle powiązane z potrzebami praktycznymi zakładów przemysłu elektronicznego Z.R. „Eltra” w Bydgoszczy i Z.T.E. „Unitech” w Gniewie oraz często przez nie finansowane. Od 1976 roku, kiedy doc. M. Rozwadowski zostaje kierownikiem tematu realizowanego w ramach programu rządowego PR-3 "Metody uszlachetniania powierzchni stykowych", prace nabierają cech systematycznych, kompleksowych badań prowadzonych przez kilka zespołów badawczych. Badania w ramach programu PR-3, prowadzone w latach 1976-1985, pozwoliły na rozwój istniejących oraz powstanie nowych stanowisk badawczych, jak stanowisko spektroskopii prądu całkowitego, wzmocnionego powierzchniowo efektu Ramana, platerowania jonowego. Umożliwiło to prowadzenie eksperymentów z użyciem różnych, uzupełniających się wzajemnie technik badawczych.

W omawianym okresie ośmiu pracowników Zakładu uzyskało stopień doktora, a jeden doktora habilitowanego. Promotorem czterech prac i opiekunem naukowym większości pozostałych był M. Rozwadowski. Pracownicy zakładu zaczęli publikować swoje prace w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym i uczestniczyć w konferencjach międzynarodowych. Ośrodek bydgoski stał się jednym z liczących się ośrodków w zakresie praktycznych zastosowań metod fizyki powierzchni metali w Polsce.

W roku 1984, w uznaniu zasług naukowych i organizacyjnych, doc. dr M. Rozwadowski został wybrany prorektorem ds. nauki Akademii Techniczno-Rolniczej w Bydgoszczy. Funkcję tę łączył z funkcją I zastępcy Rektora przez dwie kadencje. W okresie tym przyczynił się w sposób istotny do nadania większej rangi sprawom naukowym i sprawom współpracy międzynarodowej w uczelni.

Pełnienie funkcji prorektora w znacznym stopniu ograniczyło możliwości prowadzenia bezpośredniej działalności naukowej. Niemniej jednak M. Rozwadowski znajdował czas

na kierowanie prowadzonymi przez siebie zespołami badawczymi, formułował tematykę prowadzonych eksperymentów i koordynował prace prowadzone przez poszczególne grupy badawcze. W dalszym ciągu pozostał wierny zasadzie, że tematyka prowadzonych badań powinna być ściśle powiązana z potrzebami praktycznymi. Z tego względu chętnie uczestniczył we wszelkich działaniach związanych z promowaniem współpracy między fizykami a przedstawicielami innych dyscyplin naukowych, a także przemysłu. Stąd też jego aktywny udział w konferencjach KONTAKTRONIKA, organizowanych w Bydgoszczy, a w latach 1985 i 1988 przewodniczenie Komitetowi Organizacyjnemu konferencji, której uczestnikami było 300 przedstawicieli nauki i przemysłu, w tym również kilkudziesięciu gości zagranicznych.

W latach 1985-1990 doc. M. Rozwadowski kierował tematem CPBP 01.08. "Metody uszlachetniania powierzchni stykowych i badanie ich własności". W tym samym okresie był członkiem Zespołu Koordynacyjnego CPBP-02.16. pt.: "Rozwój technik przekazywania informacji". Badania prowadzone przez pracowników Zakładu Fizyki I w tych latach ugruntowały pozycję zespołu i jego kierownika wśród specjalistów z zakresu fizyki powierzchni. Umożliwiły również przygotowanie dwóch rozpraw habilitacyjnych (trzy następne są obecnie finalizowane) przez członków zespołu.

W roku 1990 doc. dr M. Rozwadowski został mianowany na stanowisko dyrektora Instytutu Matematyki i Fizyki i pełnił tę funkcję do końca sierpnia 1993 roku. W okresie tym Zakład Fizyki I posiadał już doświadczony pod względem dydaktycznym i naukowym zespół, który podjął inicjatywę utworzenia własnego kierunku studiów. Po wielu konsultacjach z ośrodkami krajowymi i zagranicznymi narodził się pomysł utworzenia kierunku studiów „fizyka techniczna” o specjalności „fizyczne miernictwo komputerowe”. Doc. dr M. Rozwadowski był gorącym orędownikiem pomysłu, a swoim doświadczeniem oraz pomocą merytoryczną wspierał pomysłodawców.

Warto zwrócić uwagę na jeszcze jedną sferę działalności doc. dr. M. Rozwadowskiego. Ze względu na cechy swego charakteru był on przez cały okres swojej działalności osobą lubianą i cenioną przez kolegów i współpracowników. Z tego względu często pełnił funkcje w różnego rodzaju gremiach opiniotwórczych. Był m.in. członkiem Zespołu Dydaktyczno-Wychowawczego dla kierunku studiów "elektronika" i "podstawowe problemy techniki", członkiem Zespołu Przedmiotów Podstawowych Międzyuczelnianego Ośrodka Metodycznego Wyższych Studiów Technicznych. Przez wiele lat działał aktywnie w Polskim Towarzystwie Fizycznym, pełniąc przez wiele lat funkcję przewodniczącego Oddziału Bydgoskiego, a ostatnio był członkiem Komisji Dydaktyki Fizyki przy Zarządzie Głównym PTF. W ostatniej kadencji reprezentuje Akademię Techniczno-Rolniczą w Radzie Głównej Szkolnictwa Wyższego.

Wielość i zakres zainteresowań doc. dr. Mikołaja Rozwadowskiego nie pozwalają na wyliczenie wszystkich jego osiągnięć i dokonań. Był i nadal jest osobą kreatywną we wszystkich sferach działalności akademickiej, człowiekiem o charakterze prawdziwego humanisty. Jednocześnie w bezpośrednich kontaktach z kolegami, współpracownikami, podwładnymi, był i pozostał otwarty, życzliwy i aż nadto skromny. Nie były to cechy, które w minionych latach były odpowiednio doceniane i nagradzane przez czynniki oficjalne. Dzięki tym cechom cieszył się i nadal się cieszy w całym środowisku olbrzymim autorytetem.

ZASTOSOWANIE METOD FOTOTERMICZNYCH W BADANIACH WARSTW IZOTROPOWYCH I ANIZOTROPOWYCH

Danuta Frąckowiak

Zakład Fizyki Molekularnej, Instytut Fizyki, Politechnika Poznańska
ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań

W artykule zostały opisane różne metody fototermiczne, zarówno stacjonarne, jak i rozdzielne w czasie takie jak spektroskopia fotoakustyczna, rozdzielne w czasie ciepłe soczewkowanie, fototermiczne odchylenie wiązki i laserem indukowana optoakustyczna spektroskopia.

Opisano również zastosowanie światła spolaryzowanego do badań próbek anizotropowych.

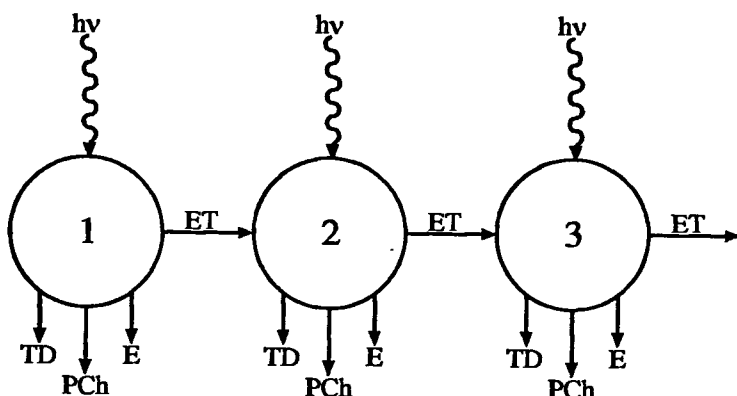
Podano cały szereg zastosowań metod fototermicznych np. w badaniach absorpcji silnie rozpraszających próbek, do oszacowania wydajności przekazywania energii wzbudzenia pomiędzy molekułami barwników, jak również do badań optycznych i cieplnych własności cienkich warstw.

Słowa kluczowe: fotoakustyka, metody fototermiczne, ośrodki anizotropowe, spektroskopia.

Spektroskopia fototermiczna (optotermiczna) pozwala wyznaczyć widmo tej części energii zaabsorbowanej w próbce, która jest zamieniana w ciepło. Jeśli próbka nie ulega przemianom fotochemicznym ani nie emituje luminescencji to, po odpowiednim unormowaniu, widmo fototermiczne pokrywa się z widmem absorpcji. Nawet w tym przypadku spektroskopia fototermiczna oddaje duże usługi pozwalając mierzyć absorpcję światła w próbkach silnie rozpraszających światło (cement, mąka, śmietana). Stosowana bywa do rutynowego sprawdzania jakości tego typu materiałów [1]. Ostatnio różne odmiany metod fototermicznych stosowane są coraz szerzej w fizyce materiałów i w optoelektronice. Poszukuje się za pomocą tych metod niejednorodności materiałów, szczególnie często bada się defekty powierzchniowe (subsurface defects) w półprzewodnikach [2]. Ustala się też przejście fazowe antyferromagnetyk-paramagnetyk [2]. Za pomocą fototermicznego mikroskopu odbiciowego bada się optoelektroniczne i mikroelektroniczne układy [2].

W artykule ograniczę się do zasad działania podstawowych metod optotermicznych i ich zastosowań w dziedzinie optyki molekularnej i biofizyki. W takich zastosowaniach interesujące są przypadki, gdy konwersja energii świetlnej na ciepło konkuruje z innymi drogami dezaktywacji wzbudzenia: reakcjami fotochemicznymi, przekazywaniem energii wzbudzenia pomiędzy różnymi chromoforami, emisją fluorescencji lub też opóźnionej luminescencji (rys. 1). W skomplikowanych układach, w których występuje szereg absorbujących substancji, porównanie widma fototermicz-

nego z widmami absorpcji i emisji dostarcza informacji o roli poszczególnych chromoforów w procesach dezaktywacji wzbudzenia [1, 3, 4, 5, 6].

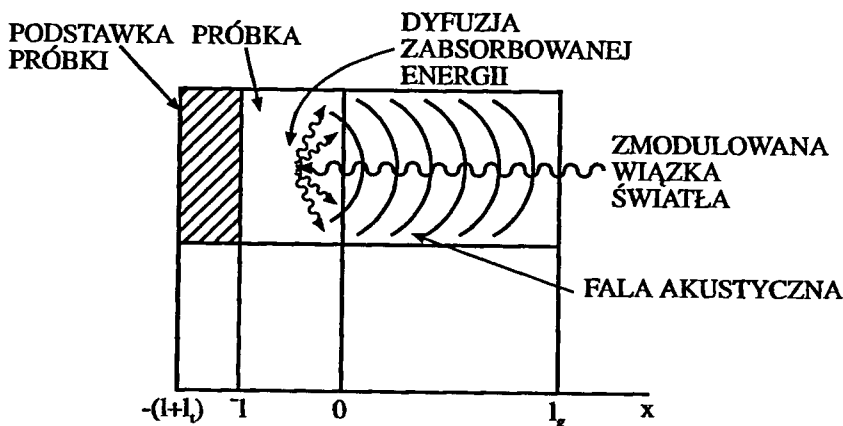


Rys. 1. Drogi dezaktywacji wzbudzenia w układzie barwników:

ET - transfer energii, TD - termiczna dezaktywacja, E - emisja luminescencji, PCh - fotochemiczne reakcje, 1, 2, 3 - molekuly wzbudzanych barwników

Do ilościowych ustaleń oblicza się wydajność dezaktywacji cieplnej (thermal deactivation), która określa stosunek energii zamienionej w ciepło do energii zaabsorbowanej w próbce. Suma wydajności dezaktywacji zachodzących na wszystkich drogach, zgodnie z prawem zachowania energii, jest równa jedności.

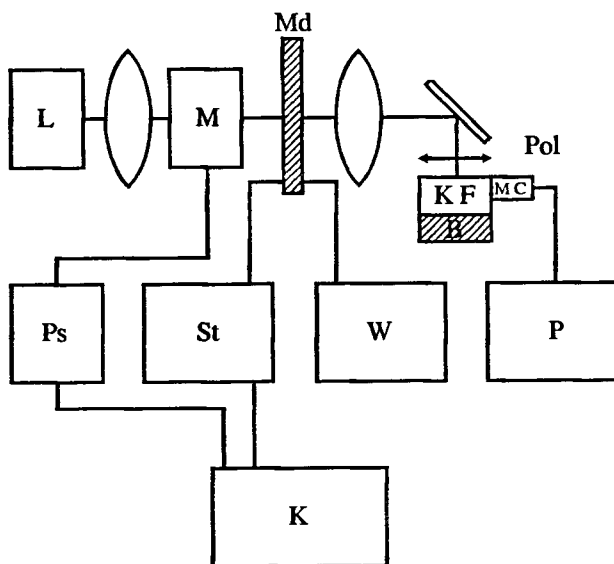
Stosuje się różne metody śledzenia sygnału fototermicznego. W spektrometrach fotoakustycznych, których używa się do cienkich warstw stałych próbek (rys. 2), zmodulowane światło czynne pada na próbkę umieszczoną w komorze fotoakustycznej połączonej ze specjalnym mikrofonem.



Rys. 2. Powstanie fali akustycznej w komorze fotoakustycznej

Ciepło wytworzone w próbce dyfunduje do granicy pomiędzy próbką a gazem czynnym (powietrze, azot, hel), którym napełniona jest komora. Ciepło powoduje periodyczne rozprężanie cienkiej warstwy gazu działającej jak tłok na resztę gazu w komorze fotoakustycznej. Sygnał fotoakustyczny mierzony przez mikrofon jest wzmacniany i rejestrowany.

rowany (rys. 3). Jako odnośnik stosowane jest widmo ciała czarnego. Po podzieleniu widma próbki przez widmo ciała czarnego dostaje się widmo fototermiczne próbki niezależne od rozkładu widmowego lampy oświetlającej próbkę. Teorię metody fotoakustycznej opracowali Rosencwaig i Gersho [1]. Wynika z niej, że zmieniając częstość modulacji zbieramy ciepło wytworzone w warstwach o różnej grubości położonych pod powierzchnią graniczną. Pozwala to, poprzez odejmowanie odpowiednio normowanych widm, mierzonych przy różnych częstościach modulacji, wyznaczyć dezaktywację cieplną zachodzącą w różnych warstwach niejednorodnej próbki (profile absorpcyjne próbki). Jest to metoda nieniszcząca i w przypadku fotochemicznie trwałych nieluminescujących folii pozwala wyznaczyć absorpcję poszczególnych warstw. Można też wyznaczać grubość folii, jeśli znamy jej współczynnik absorpcji i własności cieplne. Widmo fotoakustyczne zależy od absorpcji światła w próbce i od dyfuzji ciepła.



Rys. 3. Schemat jednowiązkowej aparatury fotoakustycznej:

L - lampa, M - monochromator, Md - modulator mechaniczny światła, Pol - polaryzator, KF - komora fotoakustyczna, Mik - mikrofon, P - przedwzmacniacz, W - wzmacniacz fazowo czuły, St - stabilizator obrotów modulatora, Ps - zasilacz silnika krokowego, K - komputer

Z teorii Rosencwaiga i Gersho wynika, że aby otrzymać liniową zależność pomiędzy amplitudą sygnału fotoakustycznego $A(PAS)$ a ilością ciepła wytworzoną w próbce, trzeba odpowiednio dobrać warunki pomiaru. Z teorii tej wiemy, że amplituda PAS zależy od trzech następujących „długości”:

- 1) drogi optycznej μ_{α} , która jest zdefiniowana jako odwrotność współczynnika absorpcji α ($\mu_{\alpha} = 1/\alpha$);
- 2) grubości próbki;
- 3) drogi termicznej dyfuzji w próbce, która jest zdefiniowana jako:

$$\mu_p = \left(\frac{k_p}{\pi \nu \rho c} \right)^{\frac{1}{2}},$$

gdzie:

- ν - częstość modulacji światła;
- k_p - współczynnik dyfuzji ciepłej w próbce;
- ρ - gęstość materiału próbki;
- c - ciepło właściwe próbki.

Otrzymuje się następujący uproszczony wzór na amplitudę sygnału fotoakustycznego:

$$A(\text{PAS}) = C(a_g)^{-1} \alpha \mu_p \left(\frac{\mu_p}{k_p} \right),$$

gdzie:

- a_g - współczynnik charakteryzujący gaz zawarty w komorze fotoakustycznej;
- C - współczynnik opisujący własności danej komory fotoakustycznej.

Jest to wzór wyprowadzony dla przypadku, gdy droga dyfuzji ciepłej μ_p jest krótsza od grubości próbki i dużo krótsza od drogi absorpcji optycznej μ_a . W tym przypadku sygnał zależy przede wszystkim od własności optycznych i cieplnych próbki. Jeśli absorpcję optyczną i grubość próbki wyznaczymy niezależnie, to możemy porównywać parametry cieplne różnych folii.

Spektroskopia fotoakustyczna (PAS) znajduje różne zastosowanie w biochemii i biofizyce.

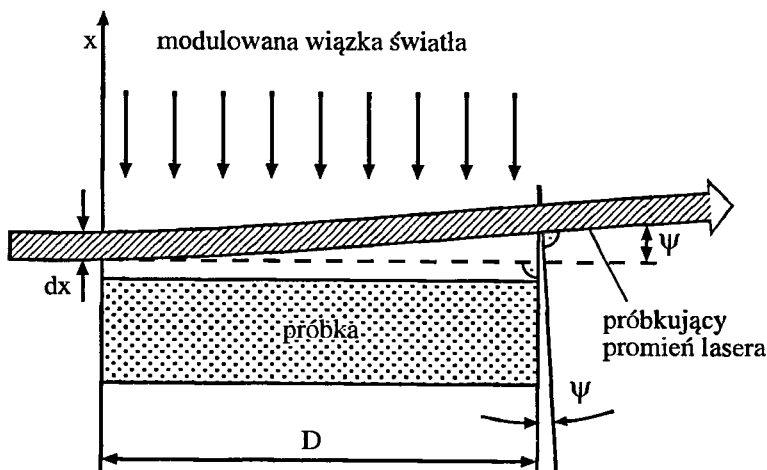
Cienkowarstwowa chromatografia daje na kliszy paski lub plamki, które dzięki dużym rozproszeniom trudno zidentyfikować przy pomocy pomiaru absorpcji. PAS rozwiązuje te trudności. Jest to technika bardzo czuła, pozwala wyznaczyć nawet małe ilości poszczególnych związków w próbce. W niektórych przypadkach można badać nawet monomolekularne warstwy adsorbowane na powierzchni stałej płytki. W przypadku pojedynczej monomolekularnej warstwy nie udało się nam dotychczas zmierzyć widm fotoakustycznych, choć potrafimy je uzyskać dla kilku monowarstw naniesionych na płytkę kwarcową. Niektóre przykłady widm fotoakustycznych warstw adsorbowanych i wielowarstw monomolekularnych są na tej konferencji przedstawione przez dr. hab. A. Plannera. Szczególnie dogodnie jest badanie warstw absorbujących bliską podczerwień. Większość komercyjnych spektrofotometrów pracuje w zakresie bliskiej podczerwieni do 2.5 - 3.0 μm , podczas gdy za pomocą PAS można badać absorpcję do 4.5 μm [1]. W ten sposób badano różne związki np. krzemu sprawdzając ich uwodnienie, działanie różnych odczynników, ogrzania próbki itp. Po zwiększeniu zdolności rozdzielczej przyrządów fotoakustycznych mogą one znaleźć zastosowanie w badaniach w zakresie podczerwieni, w szczególności silnie rozpraszających proszków. Badano też warstwy tlenku glinu. Bada się takie warstwy zwykle techniką odbiciowo-absorpcyjną. Absorpcja cienkich warstw jest niska, pomiary absorpcji są mało dokładne. Zastosowanie PAS ułatwia bardzo znacznie badania absorpcji cienkich warstw.

Drugą metodą fototermiczną szeroko stosowaną poza fotoakustyką jest spektrometr z piezoelektrycznym odbiornikiem [7]. Termoelastyczny efekt wywołany periodycznym oświetleniem próbki powoduje powstanie drgań mechanicznych piezoelek-

trycznego przetwornika, który zamienia je bezpośrednio na drania elektryczne. Jest to metoda szczególnie dogodna dla próbek o dużej objętości, lecz niezbyt nadaje się do badania cienkich warstw. Pomiary, w tym typie przyrządu, wykonuje się przy wysokich częstościach modulacji światła.

Obie metody - fotoakustyczna i fototermiczna z odbiornikiem piezoelektrycznym - są metodami stacjonarnymi i zasadniczo nie mierzą czasów relaksacji termicznej zachodzącej w próbce. Można jednak używając spektrometru stacjonarnego szacować stosunek natężeń powolnej (μs , ms), zachodzącej ze stanów metatrwałych, składowej dezaktywacji do szybkiej (fs , ps , ns) składowej dezaktywacji. Takie podejście było zaproponowane przez Moora [8] do badania niepromienistych przejść ze stanów trypletowych, a następnie rozwinięte w pracach Poulet [9] i w naszych [10]. Podejście to opiera się na fakcie, że zmodulowany sygnał fotoakustyczny jest przesunięty w fazie w stosunku do zmodulowanej wiązki światła czynnego. Gdy okres modulacji światła czynnego jest porównywalny z okresem zaniku wzbudzenia, sygnał mierzony zależy zarówno od częstości modulacji, jak i od przesunięcia fazowego obranego na wzmacniaczu fazoczułym (rys. 3). Porównując widma mierzone przy różnych częstościach modulacji i przesunięciach fazowych możemy wykryć obszary widmowe o silnym przyczynku od powolnej dezaktywacji cieplnej. Z wzorów podanych przez Ouzafe i Poule [9] można otrzymać zarówno stosunek natężeń składowej powolnej do składowej szybkiej, jak i oszacować średni czas zaniku składowej powolnej.

Mniej bezwładną metodą niż fotoakustyka jest metoda mirażu zaproponowana przez Boccara i współpracowników [11]. W sąsiedztwie powierzchni periodycznie oświetlanej próbki powstaje w otaczającym ją gazie zmienny w czasie gradient temperatury powodujący zmiany współczynnika załamania światła. W wyniku czego, zgodnie z zasadą Fermata, następuje odchylenie wiązki światła laserowego (rys. 4). Odchylenie tej wiązki jest mierzone za pomocą diody pozycyjnej. Nazwa metody pochodzi z efektów obserwowanych nad gorącymi piaskami pustyni. W tym ujęciu metoda mirażu jest wciąż metodą stacjonarną, lecz dzięki małej bezwładności nadaje się do zastosowania w rozdzielnej czasowo fototermicznej spektrometrii.



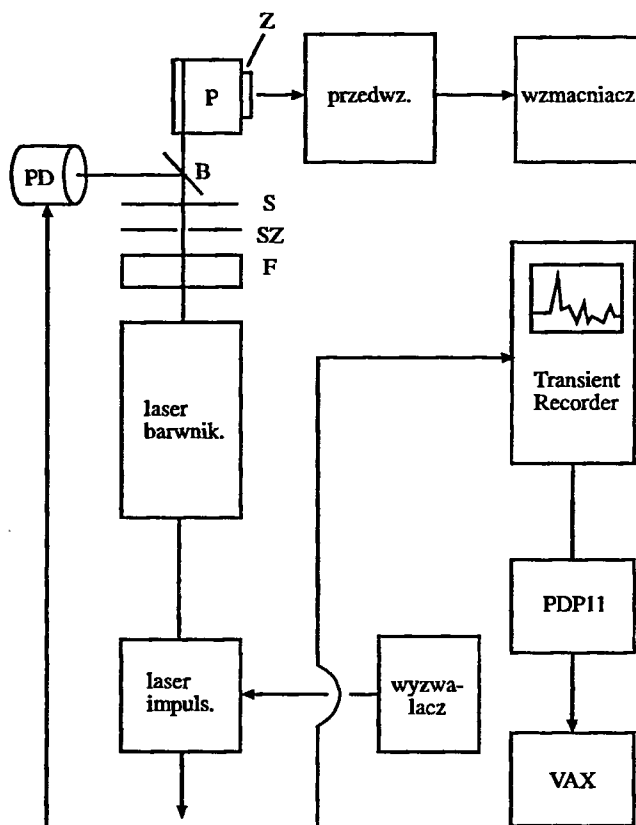
Rys. 4. Zasada pomiaru fototermicznego metodą „mirage”.

ψ - kąt odchylenia wiązki światła laserowego

Prawdziwie rozdzielne czasowo metody fototermiczne zostały opracowane w Niemczech w laboratorium Sylwii Braslavsky [12]. Nazwy tych metod są długie, lecz używane w skrócie wchodzą błyskawicznie do literatury. Podam jedynie nazwy tych metod i ich zasady. Dwie z nich to indukowana laserem optoakustyczna spektroskopia („laser induced optoacoustic spectroscopy” LIOAS) i fototermiczne odchylenie wiązki („photothermal beam deflection” PBD). Pierwsza z tych metod (LIOAS) umożliwia pomiary sygnałów rozdzielonych w czasach ns i μ s, druga jedynie w czasach ms. LIOAS (rys. 5) polega na pomiarze skoku ciśnienia powstałego dzięki błyskowemu oświetleniu próbki. Zmiana objętości próbki zachodząca w wyniku jej oświetlenia składa się z dwóch efektów:

- 1) zmian termicznych (jest to zwykle rozszerzalność cieplna);
- 2) zmian strukturalnych (w molekułach lub w ich fotoproduktach).

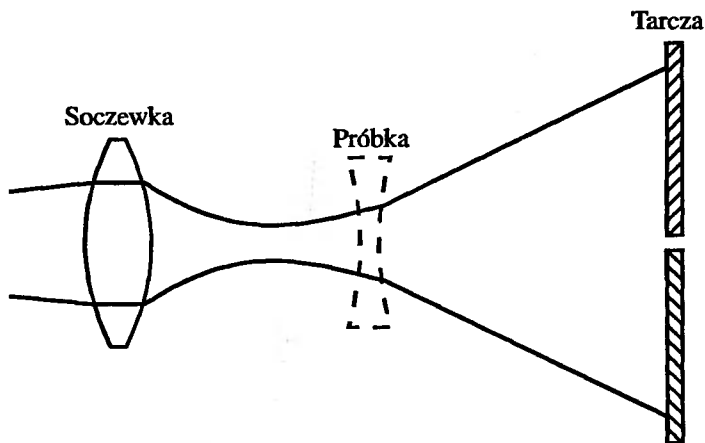
Można te dwa efekty rozseparować wykonując pomiary w różnych temperaturach i stosując znany odnośnik. PBD jest błyskową odmianą metody mirazy.



Rys. 5. Schemat aparatury LIOAS do pomiaru rozdzielnych w czasie sygnałów fototermicznych:

P - próbka, z - detektor piezoelektryczny, PD - detektor pyroelektryczny, B - płytka rozdzielająca wiązkę światła, „transient recorder” - oscylograf z pamięcią magnetyczną, PDP11 i VAX - komputery

Pokrewna do PBD jest metoda „rozdzielnego w czasie cieplnego soczewkowania” („time resolved thermal lensing” TRTL). Krótki impuls lasera przebiegając w ośrodku ciekłym zmienia jego współczynnik załamania tworząc na ogół rozpraszającą „soczewkę cieplną” (rys. 6). Zanik efektu oświetlenia próbki może być mierzony dzięki odchyleniu stałej w czasie świetlnej wiązki próbnej prawie równoległej do wiązki błyskowej.



Rys. 6. „Soczewka termiczna” powstająca w próbce w metodzie TRTL odchyła wiązkę próbną

We wszystkich metodach fototermicznych można stosować zaproponowaną przez nas (we współpracy z Centrum Badań Fotobiofizycznych w Trois Rivières w Kanadzie) metodę fotoselekcji poprzez światło liniowo spolaryzowane [13]. W próbkach anizotropowych, np. w odkształconych foliach polimerowych, żelach lub uporządkowanych nematykach, absorpcyjne momenty przejść mają pewne uprzywilejowane kierunki. Można więc je selekcjonować używając światła o odpowiedniej polaryzacji. Metoda jest specjalnie dogodna w przypadku złożonych układów biologicznych, anizotropowych i zawierających szereg różnie zorientowanych molekuł barwników. Ważne jest w tych układach badanie łańcuchów donorowo-akceptorowych przekazywania energii wzbudzenia. Poszczególne ogniwa tych łańcuchów mogą mieć różne uporządkowania w układzie makromolekuły i różne wydajności cieplnej dezaktywacji, co można śledzić mierząc spolaryzowane widma absorpcji i fototermiczne.

Ten krótki przegląd metod fototermicznych ma na celu jedynie przedstawienie ich możliwości. Metody fototermiczne rozwijają się obecnie lawinowo i coraz więcej jest produkowanych przyrządów do pomiarów fototermicznych, często przystosowanych do specjalnych zastosowań praktycznych, np. do sprawdzania jakości produktów żywnościowych.

PODZIĘKOWANIE

W artykule wykorzystano niektóre wyniki uzyskane w ramach Badań Własnych Politechniki Poznańskiej Nr 62-113 (1995).

LITERATURA

- [1] Rosencwaig A.: Photoacoustic and Photoacoustic Spectroscopy. J. Wiley, New York (1980).
- [2] Photoacoustic and Photothermics (Workshop 95). Eberburg (1995).
- [3] Braslavsky S. E., Heihoff K.: Photothermal methods. Handbook of Organic Photochemistry, 327, CRC Press, Boca Ranton, Fl (1989).
- [4] Malkin S.: Annu. Rev. Plant Mol. Biol. 45, 493 (1994).
- [5] Frąckowiak D., Abdourakhmanov I., Cegielski R., Leblanc R. M., Photochem. Photobiol. 57, 877 (1993).
- [6] Frąckowiak D., Dudkowiak A.: Photosynthetica 26, 503 (1992).
- [7] Frąckowiak D., Szurkowski J.: Spektroskopia fotoakustyczna i inne metody fototermiczne, w: Biospektroskopia, red. J. Twardowski, PWN, Warszawa (1990).
- [8] Moore T. A., Benin D., Tom R.: J. Am. Chem. Soc. 104, 7356 (1982).
- [9] Ouzafe M., Poulet P., Chambron J.: Photochem. Photobiol. 55, 491(1992).
- [10] Frąckowiak D., Zelent B., Malak H., Cegielski R., Goc J., Niedbalska M.: Biophys. Chem. 54, 95 (1995).
- [11] Boccara A. G., Fournier D., Badoz J.: Appl. Phys. Lett. 36, 130 (1980).
- [12] Braslavsky S. E.: The Spectrum 7, 10(1994).
- [13] Frąckowiak D., Hotchandani S., Szych B., Leblanc R. M.: Acta Phys. Polon. A69, 121 (1986).

THE APPLICATION OF THE PHOTOTHERMAL METODS IN THE INVESTIGATIONS OF ISOTROPIC AND ANISOTROPIC LAYERS

Summary

The different steady state and time resolved photothermal methods such as photoacoustic spectroscopy, time resolved thermal lensing, photothermal beam deflection, laser inducted optoacoustic spectroscopy are described.

Polarized light photothermal methods in the investigation of anisotropic samples is also explained. Several application of photothermal metods e.g. in the investigations of the absorption of highly scattering systems, in the evaluation of the yields of excitation energy transfer between pigment molecules, in the investigations of the optical and thermal properties of the thin layers are reported.

WIDMA OPÓŹNIONEJ LUMINESCENCJI I FOTOAKUSTYCZNE MONOWARSTW MAKROMOLEKUŁ

Alfons Planner, Jarek Goc, Arkadiusz Ptak, Danuta Frąckowiak¹, Jun Miyake²

¹Zakład Fizyki Molekularnej, Instytut Fizyki, Politechnika Poznańska
ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań

²National Institute for Advanced Interdisciplinary Research
Tsukuba, Japonia

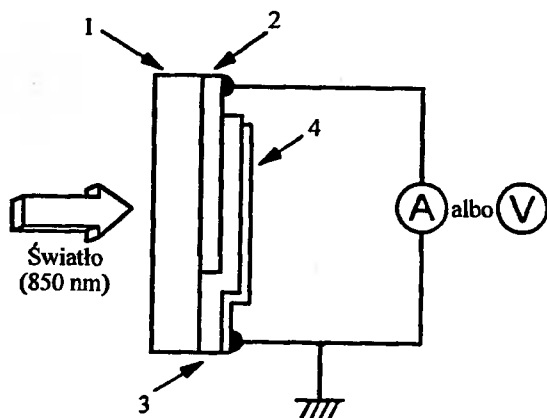
Monowarstwy molekularne naturalnych barwników i kompleksów barwnikowo-białkowych wykorzystuje się w komórkach do konwersji energii świetlnej na elektryczną. W pracy badano warstwy adsorbowane i monowarstwy bakteriochlorofilu c. Monowarstwy wytwarzano metodą Langmuir-Blodgett. W obu przypadkach - warstw adsorbowanych i monowarstw, stwierdzono tworzenie się zagregowanych form barwnika: dimerów, tetramerów, oligomerów. Wszystkie zagregowane formy wykazywały opóźnioną luminescencję w zakresie mikrosekund. Na podstawie widm opóźnionej luminescencji badanych warstw wykazano istnienie silnego wpływu lipidów na agregację bakteriochlorofilu c.

Z widm fotoakustycznych i widm absorpcji wynika, że różne formy agregacyjne bakteriochlorofilu c posiadają różną efektywność dezaktywacji niepromienistej.

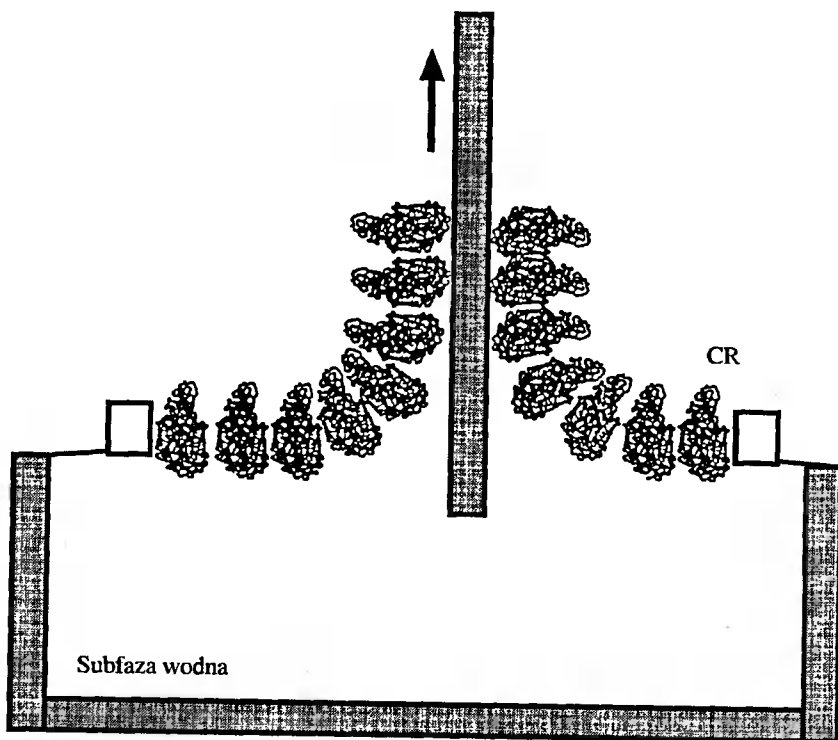
Słowa kluczowe: bakteriochlorofil c, lipidy, dezaktywacja cieplna, opóźniona luminescencja, agregacja barwników, konwersja energii świetlnej.

Monowarstwy barwników lub kompleksów barwnikowo-białkowych mają obecnie zastosowanie w optoelektronice i urządzeniach służących do konwersji energii świetlnej na elektryczną [1-4]. W urządzeniach służących do konwersji energii świetlnej na energię elektryczną próbuje się naśladować procesy molekularne zachodzące w organizmach, takie jak generacja potencjałów elektrycznych na oświetlonych błonach biologicznych. Używa się w tych urządzeniach nie tylko syntetycznych związków, ale również wykorzystuje się elementy aparatu fotosyntetycznego organizmów - przeważnie centra reakcji bakterii fotosyntetyzujących. W jednej grupie prac [4-6] do konstrukcji takich układów zastosowano monowarstwy zawierające zrekonstruowane jednostki fotosyntetyczne umieszczone pomiędzy przezroczystymi elektrodami: półprzewodnikową i metalową (rys. 1). Centra reakcji to kompleksy naturalne, w których pod wpływem światła następuje rozdział ładunku przekazywanego w naturalnych układach do szeregu akceptorów i wykorzystywanego w przebiegu procesu fotosyntezy. Aby centra reakcji pracowały wydajnie, w organizmach otoczone są kompleksami antenowymi absorbującymi światło i przekazującymi do nich swą energię wzbudzenia. W układzie do konwersji energii ładunki są przekazywane do elektrod. W sztucznych jednostkach

fotosyntetycznych wykorzystane są naturalne centra reakcji uporządkowane tak, by we wszystkich po oświetleniu następowało w tym samym kierunku przesunięcie ładunków.



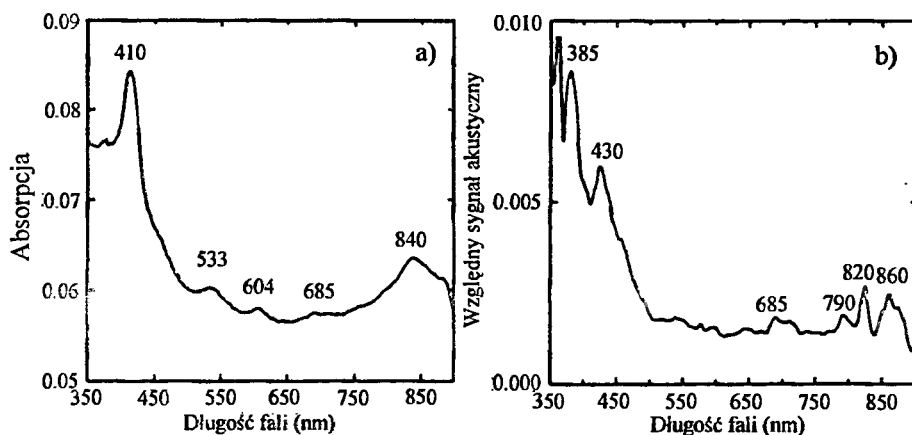
Rys. 1. Schemat ogniw fotowoltaicznego z warstwami LB centrów reakcji bakterii [5]:
1 - podstawa szklana, 2 - warstwa półprzewodnika tlenku cynowo-indowego (ITO), 3 - warstwy LB CR, 4 - warstwa metalicznego złota



Rys. 2. Metoda Langmuir'a - Blodgett stosowana w tej pracy do nanoszenia na płytki kwarcowe warstw zorientowanych CR bakterii

Centra są uzupełnione dodatkowymi barwnikami grającymi rolę anten. Jest szereg technik pozwalających we właściwy sposób uporządkować centra reakcji. Jedną z nich jest rozmieszczenie ich w warstwach Langmuir'a-Blodgett wytwarzanych na powierzchni wody poprzez molekuly amfifilowe. W naszym laboratorium stosujemy do wytwarzania warstw monomolekularnych aparaturę KSV 5000 (KSV Instruments, Ltd. Finlandia) pożyczoną przez współpracujący z nami Instytut Interdyscyplinarnych Badań (Tsukuba, Japonia). Zasadę zbierania warstw na płytkę szklaną lub kwarcową przedstawia rysunek 2. Aby uzyskać wydajną konwersję energii świetlnej, musimy tak dobrać barwniki antenowe, aby z dużą wydajnością przekazywały swą energię wzbudzenia do centrów. Należy możliwie zmniejszyć inne drogi dezaktywacji wzbudzenia tych barwników np. poprzez zamianę jej na ciepło lub też emisję świecenia.

Efektywność dezaktywacji niepromienistej badamy poprzez pomiar widm fotoakustycznych (PAS) i widm absorpcji. Zasady pomiarów fototermicznych i schemat aparatury fotoakustycznej używanej w naszym laboratorium zostały przedstawione w artykule Frąckowiak [7]. Po podzieleniu widma próbki przez widmo zmierzonego w tej samej komorze fotoakustycznej ciała czarnego mamy widmo niezależne od rozkładu widmowego lampy oświetlającej próbkę. Jako przykład czułości metody przedstawić można widmo PAS czterech warstw monomolekularnych centrów reakcji (RC) bakterii (rys. 3).

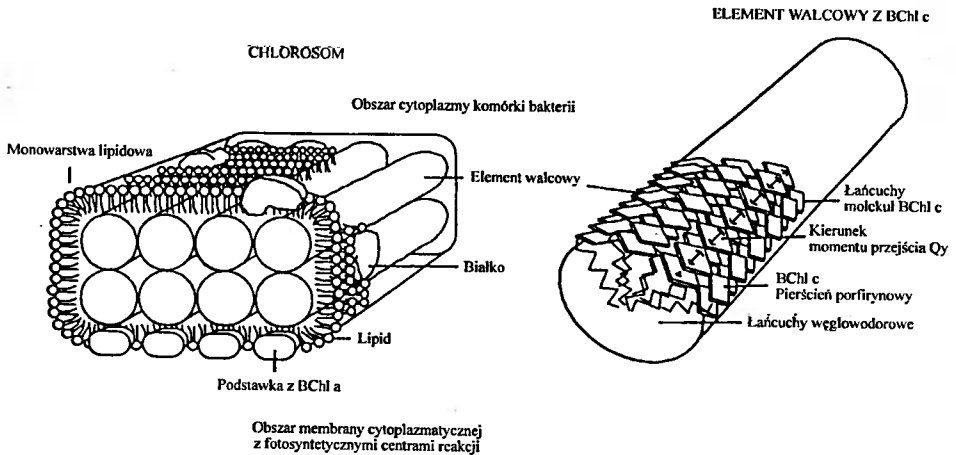


Rys. 3. Przykładowe widma monowarstw (4 warstwy LB) CR *Rhodospseudomonas viridis*

Mierzylismy również widma fotoakustyczne czterech warstw monomolekularnych centrów reakcji, które są kompleksami białkowymi z kilku przyłączonymi do białka chromoforami, z nałożoną na nie monowarstwą barwników antenowych. Bardziej interesujące niż samo widmo PAS jest widmo dezaktywacji cieplnej (thermal deactivation, TD), które uzyskujemy poprzez podzielenie ilości energii zmienionej w ciepło przez ilość energii absorbowanej przez próbkę. W naszych próbach skonstruowania sztucznej jednostki fotosyntetycznej, jako anten próbujemy używać bakteriochlorofilu *c* (BChl *c*). Barwnik ten występuje w zielonych siarkowych bakteriach rozmieszczony na powierzchni walców, których zespół tworzy gigantyczną antenę zwaną chlorosomem (rys. 4). W tych antenach bardzo ważną rolę odgrywają międzymolekularne oddziaływania głównego barwnika BChl *c*, gdyż przynajmniej częściowo odpowiedzialne są one za ułożenie chromoforów, a wzajemne orientacje molekuł barwnika wpływają na efektyw-

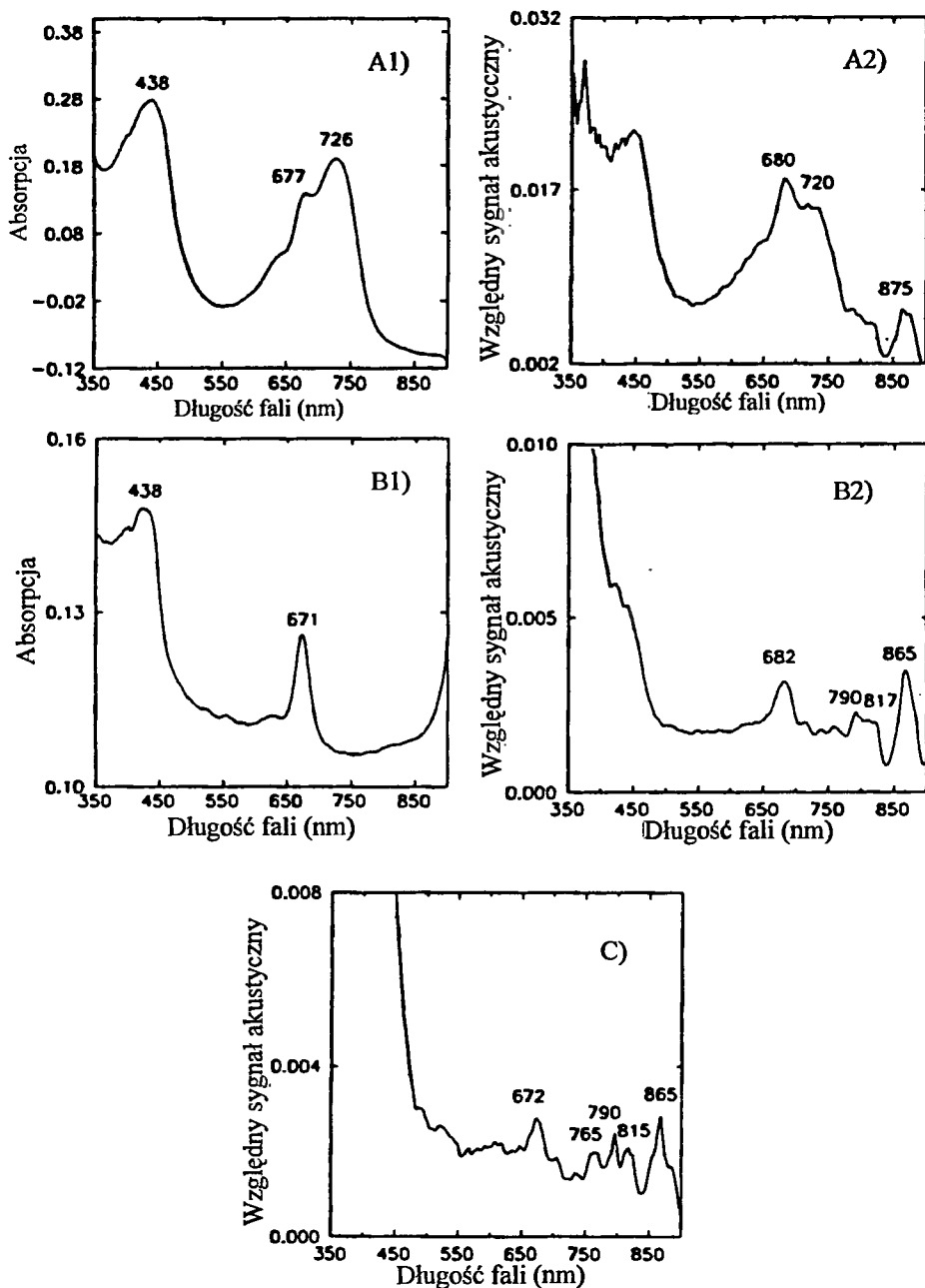
ność przekazywania energii pomiędzy chromoforami. W wielu laboratoriach bada się obecnie formy agregacyjne tego barwnika występujące w organizmach i w układach modelowych [8-12].

Badaliśmy BChl *c* w następujących układach modelowych: 1) w warstwach adsorbowanych na płytkach kwarcowych przez odparowanie rozpuszczalnika z roztworu zawierającego jedynie BChl *c* lub też jego mieszaninę z lipidami DPPC (L- α -phosphatidylcholine, dipalmitoyl); 2) w monowarstwach, również z lipidami i bez lipidów oraz w roztworze w DMSO (sulfofenek dimetylowy).



Rys. 4. Schemat budowy chlorosomu bakterii zielonych stanowiącego gigantyczną antenę zbierającą i przekazującą energię do CR. Uwidoczniono ułożenie chromoforów Bchl *c* i *a*

Na rysunkach 5 i 6 przedstawione są widma absorpcji i PAS dla BChl *c* adsorbowanego na szkiełku kwarcowym z roztworu bez lipidów i z lipidami. Przyporządkowanie poszczególnych maksimów różnym formom agregacyjnym oparte na danych literaturowych jest przedstawione w tabeli 1. Na podstawie rysunku 5 oraz w tabeli 1 widać, że dodanie lipidów zmienia bardzo silnie agregację BChl *c*. W próbce bez lipidów, jak wynika z absorpcji, obecne są zarówno dimery, jak i obie formy tetrameryczne barwnika, podczas gdy w próbce z lipidami występują jedynie dimery i bardzo duże agregaty absorbujące w obszarze 750 nm - 900 nm. Porównanie widm absorpcji i PAS próbki bez lipidów pokazuje, że tetramer (T2) absorbujący w obszarze około 720 nm mniej wydajnie zmienia na ciepło swą energię wzbudzenia niż T1 (absorbujący około 702 nm) i dimer (o absorpcji około 680 nm). Może to być spowodowane efektywnym przekazywaniem energii od form krótkofalowych do długofalowych. W obszarze 875nm widoczne jest w widmie PAS maksimum, niewidoczne w absorpcji, a więc bardzo efektywne w cieplnej dezaktywacji wzbudzenia. PAS próbki z lipidami różni się znacznie od widma fotoakustycznego samego BChl *c*. Maksima związane z dimerami i tetramerami maleją w porównaniu z maksimami oligomerów, które są rozdzielone na trzy wyraźne maksima (tabela 1). Widać, że w próbce z lipidami powstają conajmniej trzy różne formy oligomeryczne o różnej wydajności dezaktywacji cieplnej. Widmo w DMSO (rys. 5c) wykazuje podobne maksima PAS do widm warstw adsorbowanych, lecz o innych natężeniach.



Rys. 5. Widma absorpcji fotoakustyczne i warstw BChl c:

a - warstwa samego BChl c na szkiełku (po odparowaniu rozpuszczalnika - chloroformu), b - warstwa LB mieszaniny BChl c lipidami DPPC, c - warstwa ciekłego DMSO z BChl c

Tabela 1

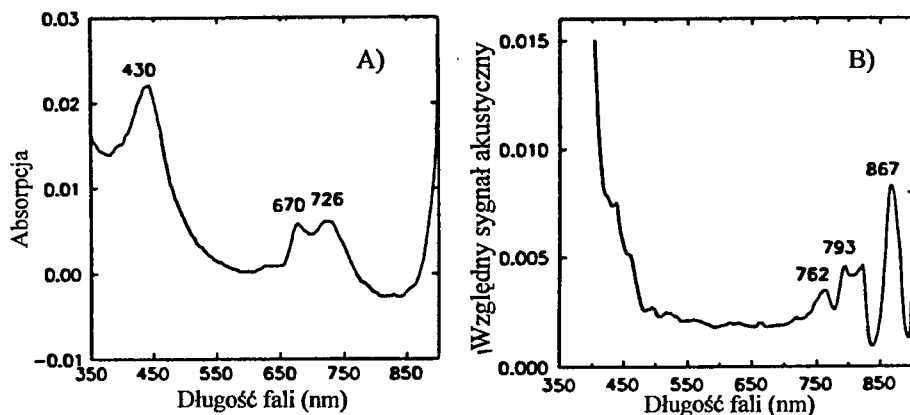
Porównanie mierzonych i literaturowych danych widmowych BChl *c*

Próbka	Absorpcja [nm]	Fluorescencja [nm]	DL [nm]	PAS [nm]
adsorbowany BChl <i>c</i>	677 D+T ₁ +T ₂ 726 T ₁ +T ₂ +O?		780 O ₁ +O ₂	680 D 720 T ₂ 875 O ₃
adsorbowany BChl <i>c</i> z lipidami	671 M 750-900 O ₂ +O ₃		680 M+D (750 O ₁)	682 D 790 O ₃ 817 O ₃ 865 O ₃
BChl <i>c</i> LB (2 warstwy)	670 M 726 T ₁ +T ₂			762 O ₂ 793 O ₃ 867 O ₃
BChl <i>c</i> w DMSO				672 T ₂ 717 T ₂ 765 O ₂ 790 O ₃ 815 O ₃ 865 O ₃
BChl <i>c</i> w [8]: CH ₂ Cl ₂ CCl ₄	680 D 705-710 T ₁ 743-747 O ₁	690-700 D 730-740 T ₁ 750-760 O ₁		
BChl <i>c</i> w CCl ₄ [9]	705-710 T ₁			
BChl <i>c</i> w [12]: CH ₂ Cl ₂ LC	668 M	678 M		
BChl <i>c</i> w C ₆ H ₁₃ (CH ₃) [10]	670, 702 T ₁ 670, 719 T ₂ 743 O ₁ 755 O ₂	670-680 M+D 740 T ₂ 751 O ₁ 775 O ₂		

Skróty: M - forma monomeryczna, D - forma dimeryczna, T - forma tetrameryczna, O - forma oligomeryczna, DL - opóźniona luminescencja, PAS - widmo fotoakustyczne, () - niska intensywność, LB - warstwy Langmuir'a-Blodgett, LC - ciekły kryształ, DMSO - sulfo-tlenek dimetylu

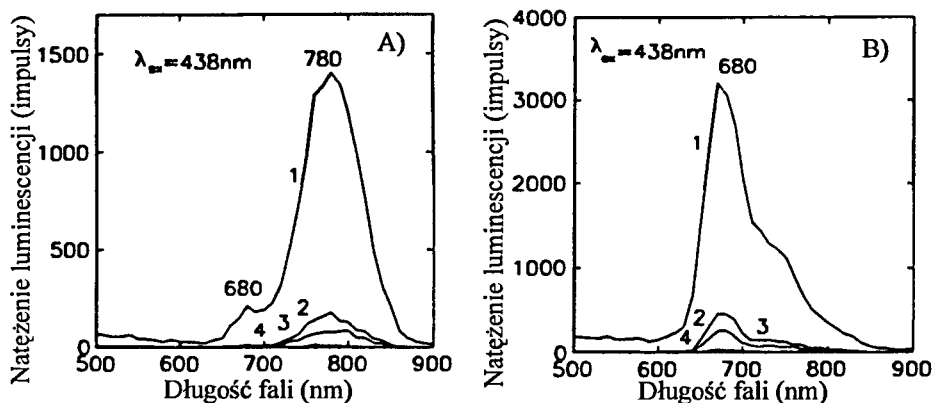
Wskaźniki 1, 2, 3 oznaczają różne typy tych samych form BChl *c*

Rysunki 6a i 6b pokazują widma absorpcji i PAS monowarstw BChl *c* (2 warstwy LB na szkiełku kwarcowym). Nie będziemy tu omawiać szczegółowo widm monowarstw z lipidami i bez lipidów. Z danych tych widać, że w monowarstwach występują również różne formy agregacyjne i że lipidy również wpływają silnie na agregację barwnika.



Rys. 6. Widma monowarstw BChl *c* (2 warstwy LB na szkiełku kwarcowym)

Rysunki 7a i 7b pokazują widma opóźnionej luminescencji obu próbek. Bez lipidów obserwowana jest DL z szerokim pasmem około 780 nm. Jeśli założymy, że DL jest emitowana ze wzbudzonego stanu singletowego, co jest zgodne z naszymi wynikami otrzymanymi dla innych chlorofilów [13], to porównując położenie tego maksimum z położeniem maksimum fluorescencji możemy wnosić, że do tej emisji przyczyniają się tetramery z fluorescencją (F734 nm) i oligomery O_1 z F751 nm. Większy oligomer O_2 zwykle bardzo słabo fluoryzuje, lecz tu wydaje się emitować DL, gdyż jego pasmo jest przesunięte w stronę długofalową w porównaniu do emisji O_1 . Próbkę z lipidami emituje węższe pasmo DL położone około 680 nm i związane z dimerami i monomerami barwnika. Oligomery długofalowe O_3 widoczne w PAS nie przyczyniają się do DL.



Rys. 7. Widma opóźnionej luminescencji BChl *c*:

a) warstwa samego BChl *c*, b) warstwa mieszaniny BChl *c* z lipidami DPPC

Na podstawie przeprowadzonych badań widać bardzo silny wpływ lipidów na agregację BChl *c* we wszystkich układach modelowych. Różne formy agregacyjne wykazują różne wydajności ciepłej dezaktywacji. Dimery i tetramery wykazują silną DL, podczas gdy duże oligomery nie wysyłają DL. BChl *c* jest wyjątkowo dobrym modelem

do badań agregacji, gdyż w naturze występuje w olbrzymich kompleksach antenowych chlorosomach, gdzie wprawdzie ułożony jest na wałcach zbudowanych z protein, ale strukturę utrzymuje dzięki wzajemnym oddziaływaniom molekuł barwnika (rys. 4). Na wzajemne oddziaływania molekuł barwnika jest również bardzo wrażliwe widmo i natężenie opóźnionej luminescencji. Aparaturę stosowaną do pomiaru rozdzielnych w czasie widm opóźnionej luminescencji (DL) opisano szczegółowo w pracy [14]. Mechanizm odpowiedzialny za powstawanie widm DL można ustalić na podstawie schematu Jabłońskiego znając jej widmo emisji, czasy zaniku, zależność temperaturową i jej zależność od natężenia światła wzbudzającego oraz wpływ wygaszaczy stanów trypletowych [13]. Dla kompleksów białkowo-pigmentowych jest to zwykle jonizacja i opóźniona rekombinacja prowadząca do wzbudzonego stanu singletowego.

Celem prowadzonych badań jest skonstruowanie możliwie wydajnych i trwałych układów złożonych z CR i różnych anten [15]. Prace prowadzone są w ramach współpracy pomiędzy National Institute for Advanced Interdisciplinary Research w Tsukubie w Japonii i naszym Instytucie. Dotychczas stosowane były dwa typy CR z *Rhodobacter sphaeroides* i z *Rhodospseudomonas viridis*. Jako anten używano Chl *a* i BChl *a* [6], teraz próbujemy użyć BChl *c* i merocyjaniny.

Część przedstawionych badań została wykonana w ramach tematu badań własnych zgłoszonego pod numerem 62-113 (1995) w Politechnice Poznańskiej.

LITERATURA

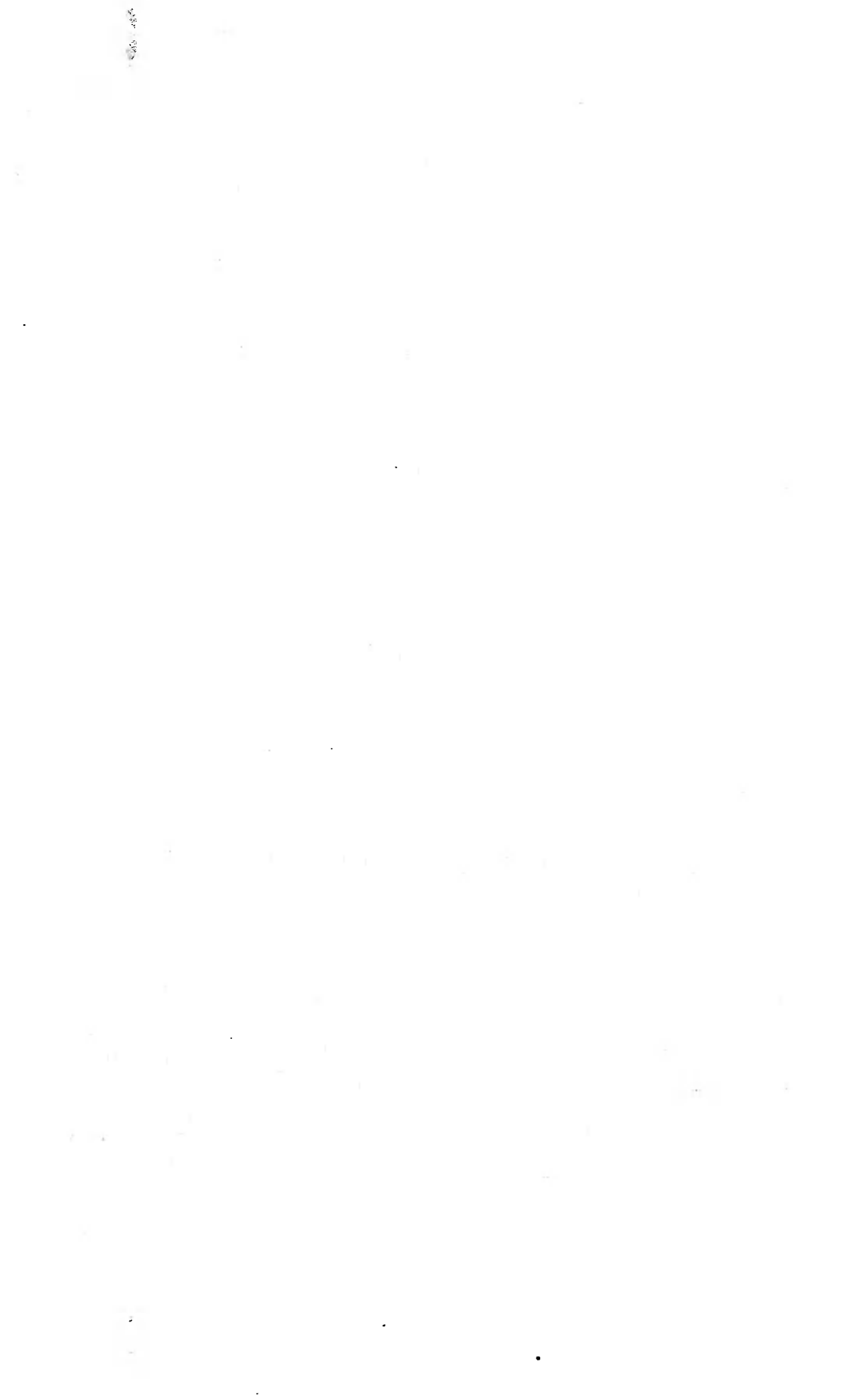
- [1] Martyński T., Mykowska E., Stolarski R., Bauman D.: Derivatives of 4-Amino-N-Ethyl-naphthalimide for use in Nematic Liquid Crystals. *Dyes and Pigments*, 25, 115-129 (1994).
- [2] Biesmans G., Van der Auweraer M., Cathry C., Meerschaut D., De Schryver F. C., Storck W., Willig F.: Photosensitized Elektron Injection from Xanthene Dyes Incorporated in Langmuir-Blodgett Films into SnO₂ Electrodes. *J. Phys. Chem.* 95 3771-3779 (1991).
- [3] Sekkat Z., Büchel M., Orendi H., Knobloch H., Seki T., Ito S., Koberstein J., Knoll W.: Anisotropic alignment of a nematic liquid crystal controlled by a polarization sensitive Langmuir-Blodgett command layer. *Optics Comm.* 111 324-330 (1994).
- [4] Miyake J., Majima T., Namba K., Hara M., Asada Y., Sugino H., Ajiki S., Toyotama H.: Thermal stability of dried photosynthetic membrane film for photoelectrodes. *Mater. Sci. Eng.* 1, 63-67 (1994).
- [5] Yasuda Y., Sugino H., Toyotama H., Hirata Y., Hara M., Miyake J.: Control of protein orientation in molecular photoelectric devices using Langmuir-Blodgett films of photosynthetic reaction centers from *Rhodospseudomonas viridis*. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 34, 135-139 (1994).
- [6] Goc J., Hara M., Tateishi T., Miyake J.: Reconstructed light-harvesting system for photosynthetic reaction centers. *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, 93, 137-144 (1996).

- [7] Frąckowiak D.: Zastosowanie metod fototermicznych w badaniach warstw izotropowych i anizotropowych. *Praca publ. w tym zeszycie.*
- [8] Olson J.M., Pedersen J.P.: Bacteriochlorophyll *c* monomers, dimers, and higher aggregates in dichloromethane, chloroform, and tetrachloride. *Photosynthesis Res.*, 25, 25-37 (1990).
- [9] Uehara K., Olson J.M.: Aggregation of bacteriochlorophyll *c* homologs to dimers, tetramers, and polymers in water-saturated carbon tetrachloride. *Photosynthesis Res.* 33, 251-257 (1992).
- [10] Dudkowiak A., Francke C., Amesz J., Planner A., Hanyż I., Frąckowiak D.: Spectral properties of BChl *c* in nematic liquid crystal. I. Monomeric forms of dye. *Spectrochim. Acta Part A, Biomolecular Spectroscopy* 52, 251-264 (1996).
- [11] Matura K., Hirota M., Shimada K., Mimuro M.: Spectral forms and orientation of Bacteriochlorophylls *c* and *a* in chlorosomes of the green photosynthetic bacterium *Chloroflexus aurantiacus*. *Photochem. Photobiol.* 57, 92-97 (1993).
- [12] Dudkowiak A., Francke C., Amesz J.: Aggregation of 8,12-diethyl farnesyl bacteriochlorophyll *c* at low temperature. *Photosynthesis Research*, 46, 427-433 (1995).
- [13] Frąckowiak D., Planner A., Goc A.: Delayed emission of chlorophyll *a* aggregates and rhodamine 6G embedded in polymer matrix. *Photochem. Photobiol.* 58, 737-744 (1993).
- [14] Planner A., Frąckowiak D.: Room temperature time-resolved in μm range delayed luminescence of chlorophyll *a* and chlorophyll-lutein mixture solutions. *Photochem. Photobiol.* 54, 445-449 (1991).
- [15] Hirata Y., Miyake J.: Molecular construction of the photosynthetic reaction center at the interface by its affinity with quinonylphospholipid. *Thin Solid Films*, 210, 733-737 (1993).

THE DELAYED LUMINESCENCE AND PHOTOACOUSTIC SPECTRA OF MONOLAYERS OF MACROMOLECULES

Summary

The monolayers of pigment and pigment protein complexes are applied in the construction of the systems for the conversion of light energy to electrical energy. The results concerning adsorbed layers and monolayers of bacteriochlorophyll *c* are reported. It was shown that in both - adsorbed layers and Langmuir-Blodgett monolayers several aggregated forms of the pigment are present. The lipid addition has a strong influence on the concentration ratios of these forms. Various aggregates are characterized by different yield of thermal deactivation. All forms exhibit delayed luminescence spectra which are mutually shifted as a result of lipid addition, because of the various pigment aggregation.



HOLOGRAFICZNE ELEMENTY OPTYCZNE REALIZUJĄCE PRZEKSZTAŁCENIE FOURIERA

Eugeniusz Jagoszewski

Instytut Fizyki, Politechnika Wrocławska
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

W artykule przedstawiono krótki przegląd właściwości holograficznych elementów optycznych i możliwości ich wykorzystania w realizacji przekształcenia Fouriera. W odróżnieniu od konwencjonalnych soczewek odwzorowujących, elementy holograficzne charakteryzują się prostą, zwartą budową i mogą być korygowane oraz optymalizowane przez odpowiednią modyfikację struktury dyfrakcyjnej. Pokazano również, że pewną korekcję elementu holograficznego można osiągnąć dzięki zmianie krzywizny jego podłoża. Wreszcie holograficzną realizację przekształcenia Fouriera zilustrowano na przykładzie kilku elementów przekształcających zbiór fal płaskich w odpowiadający mu zbiór fal sferycznych.

Słowa kluczowe: holograficzne elementy optyczne, przekształcenia Fouriera, odwzorowanie holograficzne, aberracje.

1. WSTĘP

Holograficzne elementy optyczne znane jako hologramy źródła punktowego charakteryzują się określoną strukturą prążków interferencyjnych, zdolną do przekształcania frontów fal świetlnych podobnie do konwencjonalnych soczewek zbierających. Obok tworzenia obrazów konkretnych przedmiotów, tego rodzaju elementy optyczne posiadają też zdolność tworzenia dwuwymiarowego przekształcenia Fouriera transmiancji amplitudowej przedmiotu. Jeżeli geometria układu rekonstruującego różni się od geometrii układu rejestrującego, to na ogół wszystkie punkty tworzonych obrazów są obciążone aberracjami. W odróżnieniu od soczewek konwencjonalnych wykonanych ze szkła optycznego, elementy holograficzne zapewniają korekcję aberracji bez stosowania dodatkowych układów korekcyjnych, pomimo że wpływ geometrii ich podłoża na własności odwzorowujące jest stosunkowo niewielki. Oprócz tego i względów natury ekonomicznej, główne zalety holograficznych elementów optycznych należy upatrywać w ich zwartej, prostej budowie i małym ciężarze również w przypadku dużych apertur. Toteż nie zawsze zastępują one wyłącznie konwencjonalne elementy optyczne, ale są też bardzo pożyteczne w unikatowych zastosowaniach specjalnego przeznaczenia, gdzie są wykorzystywane w układach optycznych łącznie z soczewkami konwencjonalnymi pracującymi w stosunkowo wąskim przedziale spektralnym. Podstawą mechanizmu transformacji frontów falowych jest tu z jednej strony zjawisko dyfrakcji fal świetlnych na odpowiednio uformowanej strukturze dyfrakcyjnej hologramu, z drugiej natomiast zjawisko załamania światła na powierzchniach granicznych soczewek [1 - 4].

W niniejszym artykule przedstawiono ogólną charakterystykę holograficznych elementów optycznych, metodę ich obliczania oraz próbę przeprowadzenia korekcji pod kątem ich wykorzystania do realizacji przekształcenia Fouriera. Rozpatrzmy soczewkę Fouriera w kartezjańskim układzie współrzędnych, którego oś z pokrywa się z osią optyczną układu. Jeżeli przedmiot znajdujący się w przedniej płaszczyźnie ogniskowej soczewki oświetlić skolimowaną wiązką światła koherentnego, to w tylnej płaszczyźnie ogniskowej tej soczewki powstaje rozkład światła, który jest transformatą Fouriera amplitudy zespolonej transmitancji $U_0(x_0, y_0)$ na wejściu układu:

$$U_f(x_f, y_f) = \frac{i}{\lambda f} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} U_0(x_0, y_0) \exp\left[-i \frac{k}{f}(x_0 x_f + y_0 y_f)\right] dx_0 dy_0, \quad (1)$$

gdzie:

f - ogniskowa soczewki;

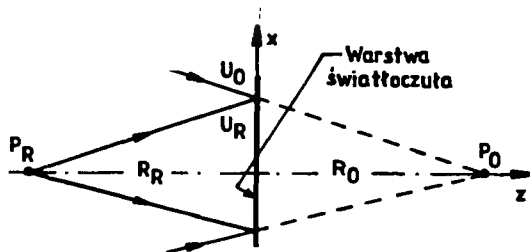
$k = \frac{2\pi}{\lambda}$ - liczba falowa.

Prezentowany tu opis zjawiska dyfrakcji za pomocą całki przekształcenia Fouriera (1) jest słuszny głównie dla małych wartości kątów ugięcia. Realizacja tego rodzaju operacji przekształcenia Fouriera dla dużych apertur i dużych wartości kątów ugięcia jest jednak możliwa w układzie skorygowanym przede wszystkim na aberracje polowe lub w układzie dopuszczającym określone wartości dystorsji. Cel ten może być osiągalny w przypadku spełnienia warunku sinusów przez promienie główne w układzie optycznym odwzorowującym stygmatycznie fale płaskie w fale sferyczne ogniskowane w odpowiednich punktach tylnej płaszczyzny ogniskowej układu. Zagadnienie jednak nie jest łatwe, ponieważ w układzie realizującym przekształcenie Fouriera nie zachodzi zwykły proces odwzorowujący punkty przedmiotowe w obrazowe. Korzystając z teorii Abbego tworzenia obrazu w mikroskopie, można przekształcić układ Fouriera w równoważny mu układ, w którym stosuje się znane, konwencjonalne prawa tworzenia obrazów. W tej sytuacji apertura dyfrakcyjna znajduje się w przedniej płaszczyźnie ogniskowej układu, a pozaosiowe punkty przedmiotu znajdują się w nieskończoności i są odwzorowywane w tylną płaszczyznę ogniskową. Notabene, odległość punktów przedmiotowych od osi układu określa wartości kąta dyfrakcji fali płaskiej na aperturze dyfrakcyjnej (patrz również paragraf 3 niniejszego artykułu). Wszystkie promienie bowiem emitowane ze źródeł przedmiotowych znajdujących się w nieskończoności muszą przejść przez diafragmę aperturową decydującą o zdolności rozdzielczej tworzonych obrazów, ponieważ reprezentują one kierunki fal płaskich ugiętych na diafragmie aperturowej o różnych wartościach częstości przestrzennej.

2. WŁAŚCIWOŚCI ODWZOROWUJĄCE HOLOGRAFICZNYCH ELEMENTÓW OPTYCZNYCH

Zasadnicza różnica między soczewkami konwencjonalnymi wykonanymi ze szkła optycznego a holograficznymi polega na tym, że w pierwszym przypadku podstawową rolę odgrywa zjawisko załamania (lub odbicia) światła, natomiast w drugim – zjawisko dyfrakcji światła. Oznacza to, że kierunki biegu promieni świetlnych w przestrzeni

obrazowej zależą tu od struktury prążków interferencyjnych hologramu, podczas gdy w przypadku konwencjonalnym – od kształtu powierzchni soczewki i współczynnika załamania szkła elementu odwzorowującego. Prawo Snelliusa jest więc zastąpione równaniem siatki dyfrakcyjnej. Obok wydajności dyfrakcyjnej charakteryzującej siatki dyfrakcyjne wszelkiego typu, istotną rolę w przypadku holograficznych elementów optycznych odgrywają ich właściwości odwzorowujące, które są określone zmienną gęstością rozkładu prążków, a więc zmienną częstością przestrzenną i kształtem prążków interferencyjnych. Rysunek 1 ilustruje schemat tworzenia holograficznego elementu optycznego za pomocą dwóch współosiowych fal sferycznych: fali rozbieżnej emitowanej z punkтового źródła odniesienia P_R i fali zbieżnej do punktu przedmiotowego P_O .



Rys. 1. Tworzenie holograficznego elementu optycznego za pomocą dwóch fal sferycznych

Jeżeli amplitudy zespolone tych fal w płaszczyźnie ośrodka rejestrującego oznaczyć odpowiednio przez $U_R(x, y, 0)$ i $U_O(x, y, 0)$, to ekspozycja hologramu proporcjonalna do kwadratu amplitudy wypadkowej (intensywności) przyjmuje postać:

$$I(x, y) = (U_0 + U_R)(U_0 + U_R)^* = 2[1 + \cos(\Phi_0 - \Phi_R)], \quad (2)$$

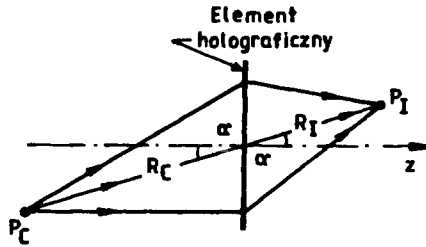
gdzie:

Φ_0, Φ_R - faza fali odpowiednio przedmiotowej i odniesienia określona względem środka hologramu.

Jeżeli ośrodkiem rejestrującym jest emulsja fotograficzna, której transmitancja amplitudowa jest proporcjonalna do intensywności $I(x, y)$ światła nań padającego, to po wywołaniu emulsji ustala się określony rozkład prążków interferencyjnych tworzący holograficzny element optyczny, którego transmitancję amplitudową w ogólności zapisać można wzorem:

$$t = \sum_{n=-\infty}^{\infty} t_n \exp\{i[n(\Phi_0 - \Phi_R)]\}. \quad (3)$$

Tego rodzaju element holograficzny może służyć do odwzorowania np. punktu P_C leżącego poza osią układu, jak pokazano na rysunku 2.



Rys. 2. Przekształcenie fali rozbieżnej emitowanej z punktu P_C w falę zbieżną do punktu P_I ; α jest kątem promienia głównego z osią układu

Otóż fala sferyczna o amplitudzie zespolonej U_C emitowana ze źródła punkтового P_C pada na hologram i podczas ugięcia generuje fale obrazowe, z których fala pierwszego rzędu ugięcia tworzy obraz zgodnie z równaniem:

$$\Phi_I = \Phi_C + (\Phi_0 - \Phi_R), \quad (4)$$

gdzie:

Φ_C - faza fali padającej na holograficzny element optyczny;

Φ_I - faza fali ugiętej tworzącej obraz punktu przedmiotowego.

Z drugiej strony, jeżeli przez α_C oznaczyć kąt padania wiązki rekonstruującej na element holograficzny, oraz przez α_1 kąt ugięcia tej wiązki, to zgodnie z równaniem siatki dyfrakcyjnej mamy:

$$d(\sin \alpha_C + \sin \alpha_1) = \lambda. \quad (5)$$

Stała siatki dyfrakcyjnej zależna od struktury prążków interferencyjnych tworzonych w czasie rejestracji hologramu, jest zdefiniowana za pomocą kątów α_0 i α_R , jakie tworzą wiązki odpowiednio przedmiotowa i odniesienia z osią:

$$d = \frac{\lambda_0}{(\sin \alpha_0 + \sin \alpha_R)}. \quad (6)$$

Porównując wyrażenie (5) z (6), otrzymamy równanie (holograficznej siatki dyfrakcyjnej):

$$\sin \alpha_1 = \frac{\lambda}{\lambda_0} (\sin \alpha_0 + \sin \alpha_R) - \sin \alpha_C \quad (7)$$

stosowane w holografii do opisu biegu promieni świetlnych i do obliczania błędów odwzorowań holograficznych, przy czym λ_0 i λ jest długością fali światła odpowiednio rejestrującego i odtwarzającego [5].

Transmitancja amplitudowa holograficznego elementu optycznego w układzie współrzędnych kartezjańskich jest często prezentowana za pomocą równania:

$$t(x, y) = \frac{1}{2} + \left(\frac{1}{2}\right) \cos[\Phi_H(x, y)], \quad (8)$$

gdzie:

$\Phi_H(x, y)$ - funkcja fazowa tego elementu.

W szczególnym przypadku, gdy mamy jedną parę wiązek świetlnych o froncie falowym Φ_{in} na wejściu i odpowiadającym mu froncie falowym Φ_{out} na wyjściu hologramu, to mówimy o trywialnej funkcji fazowej holograficznego elementu optycznego:

$$\Phi_H = \Phi_{out} - \Phi_{in}. \quad (9)$$

W praktyce jednak zwykle mamy do czynienia ze zbiorem frontów falowych (tworzącym falę rzeczywistą) na wejściu i odpowiadającym mu zbiorem żądanych frontów falowych na wyjściu układu. W tej sytuacji jest stosowana często wektorowa postać [6] równania biegu promieni świetlnych przez hologram:

$$\bar{s} \times (\bar{r}_{out} - \bar{r}_{in}) = \frac{\lambda}{\lambda_0} \bar{s} \times (\bar{r}_O - \bar{r}_R), \quad (10)$$

gdzie:

\bar{s} – wektor jednostkowy prostopadły do powierzchni hologramu w danym punkcie,

$\bar{r}_{in}, \bar{r}_{out}, \bar{r}_O, \bar{r}_R$ – wektory jednostkowe w kierunku odpowiednio promienia odtwarzającego, przedmiotowego i odniesienia do punktu hologramu, oraz od danego punktu hologramu w kierunku promienia ugiętego do tworzącego się obrazu.

Równanie (10) stosuje się zarówno do hologramów płaskich, jak też do hologramów zakrzywionych. W praktyce jednak równanie wektorowe przedstawia się za pomocą trzech równań w układzie kartezjańskim, skąd określa się kosinusy kierunkowe promieni świetlnych tworzących żądane obrazy względem osi odpowiednio x, y, z układu współrzędnych:

$$\begin{aligned} l_{out} &= l_{in}(x, y) \pm \frac{\lambda}{2\pi} \frac{\delta \Phi_H(x, y)}{\delta x}, \\ m_{out} &= m_{in}(x, y) \pm \frac{\lambda}{2\pi} \frac{\delta \Phi_H(x, y)}{\delta y}, \end{aligned} \quad (11)$$

$$n_{out} = \pm \sqrt{1 - l_{out}^2 - m_{out}^2},$$

gdzie:

znak górny (+) – odnosi się do obrazu pozornego (w dwóch pierwszych równaniach);

znak dolny (–) – odnosi się do obrazu rzeczywistego;

znak (+) – odnosi się do hologramu transmisyjnego, znak minus natomiast do refleksyjnego (w ostatnim równaniu).

Zauważamy, że $l_{out}^2(x, y) + m_{out}^2(x, y) < 1$, ponieważ fale zanikające nie wchodzą w rachubę. Wyrażając fazy fal $\Phi_O, \Phi_R, \Phi_C, \Phi_I$ w zależności od współrzędnych kartezjańskich i rozwijając je w szeregi potęgowe w równaniu (4), otrzymamy równanie określające położenie obrazu gaussowskiego [7] względem środka hologramu:

$$\frac{1}{R_I} = \frac{1}{R_C} \pm \mu \left(\frac{1}{R_O} - \frac{1}{R_R} \right) \quad (12)$$

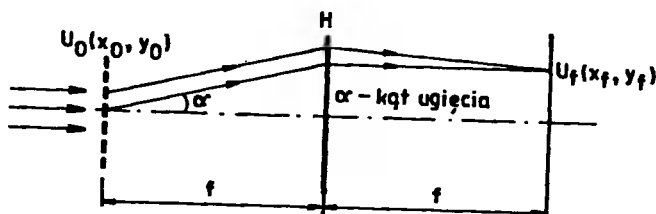
oraz równanie mocy optycznej holograficznego elementu optycznego

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{R_O} - \frac{1}{R_R} \quad (13)$$

$\mu = \frac{\lambda}{\lambda_0}$, wielkości R_O , R_R są odległościami źródeł odpowiednio przedmiotowego i odniesienia od środka hologramu w czasie jego tworzenia, natomiast R_C jest odległością źródła punktowego, które jest odwzorowywane przez soczewkę holograficzną.

3. SOCZEWKI HOLOGRAFICZNE REALIZUJĄCE PRZEKSZTAŁCENIE FOURIERA

Zgodnie ze sformułowaniem w paragrafie 1, fale płaskie ugięte na przedmiocie w przedniej płaszczyźnie ogniskowej soczewki rozchodzą się pod różnymi kątami zależnymi od częstości przestrzennych struktury dyfrakcyjnej przedmiotu, a przez soczewkę holograficzną są ogniskowane w odpowiednich punktach tylnej płaszczyzny ogniskowej, tworząc transformatę Fouriera transmitancji przedmiotowej, jak zilustrowano na rysunku 3.



Rys. 3. Układ realizujący przekształcenie Fouriera amplitudy zespolonej $U_0(x_0, y_0)$; $U_f(x_f, y_f) = F[U_0(x_0, y_0)]$, H – holograficzna soczewka Fouriera

Holograficzna soczewka Fouriera bowiem przekształca każdą falę płaską nań padającą o częstościach przestrzennych ξ i η w falę sferyczną zbieżną do punktu o współrzędnych x_f i y_f w płaszczyźnie Fouriera proporcjonalnych odpowiednio do ξ i η . Pomimo wyraźnego podobieństwa działania soczewki Fouriera do działania obiektywu teleskopowego, soczewka Fouriera charakteryzuje się pełną korekcją wszystkich aberracji (w szczególności aberracji połowych). Ograniczenia częstości przestrzennych do małych wartości kątów ugięcia prowadzą do zawężenia użytecznego zakresu układu transformacji Fouriera. Ale spełnienie warunku sinusów Abbego przez promienie główne i eliminacja dystorsji umożliwiają realizację przekształcenia Fouriera również dla dużych wartości kątów dyfrakcji. W szczególnym przypadku, gdy środek diafragmy aperturowej pokrywa się z ogniskiem soczewki, wtedy promienie główne wiązek ugiętych na transparencji przedmiotowej są w przestrzeni obrazowej równoległe do osi optycznej układu, tworząc telecentryczny bieg promieni świetlnych w przestrzeni obrazowej. Tego rodzaju konfi-

guracja spełnia warunki przekształcenia Fouriera szczególnie dla małych wartości częstości przestrzennych widma kąтового fal płaskich. Obrazy dyfrakcyjne posiadają wtedy właściwą lokalizację w płaszczyźnie Fouriera, ponieważ ich współrzędne są proporcjonalne do odpowiadających im częstości przestrzennych struktury przedmiotowej:

$$x_f = \lambda f \xi, y_f = \lambda f \eta. \quad (14)$$

Własności odwzorowujące holograficznego elementu optycznego zależą od konfiguracji układu rejestrującego i są określone kształtem frontów falowych, które wskutek interferencji go utworzyły. I tak np. w przypadku interferencji fali przedmiotowej o fazie $\Phi_O(x,y)$ z falą odniesienia o fazie $\Phi_R(x,y)$ w ośrodku światłoczułym, otrzymamy funkcję fazową tworzącego się elementu holograficznego w postaci:

$$\Phi_H(x,y) = \Phi_O(x,y) - \Phi_R(x,y). \quad (15)$$

Z drugiej strony, jeżeli oświetlić holograficzny element optyczny falą o fazie $\Phi_{in}(x,y)$, to na jego wyjściu otrzymamy falę o fazie:

$$\Phi_{out}(x,y) = \Phi_{in}(x,y) + \Phi_H(x,y), \quad (16)$$

której kształt zależy nie tylko od własności ogniskujących elementu optycznego, ale przede wszystkim od fazy fali wejściowej. W ogólności, dla pojedynczej fali (sferycznej) wejściowej otrzymamy odpowiednio zdeformowany front falowy na wyjściu. Jeżeli jednak na przedmiot pada fala płaska prostopadłe do jego powierzchni, to wskutek dyfrakcji następuje generowanie widma kąтового fal płaskich, które rozchodzą się pod różnymi kątami reprezentującymi częstości przestrzenne badanego obiektu. W ten sposób utworzone na wejściu holograficznego elementu optycznego widmo kątowe fal płaskich jest opisane funkcjami fazy $\Phi_{in}(x,y;\alpha)$, a na wyjściu tego elementu odpowiadające im żądane fale sferyczne – funkcjami $\Phi_{out}(x,y;\alpha)$. Tego rodzaju przekształcenie gwarantuje tylko taki element holograficzny, którego funkcja fazowa zgodnie z (16) przyjmuje postać:

$$\Phi_H(x,y;\alpha) = \Phi_{out}(x,y;\alpha) - \Phi_{in}(x,y;\alpha), \quad (17)$$

gdzie:

α - wartości kąta ugięcia fali płaskiej na strukturze dyfrakcyjnej przedmiotu.

Oznacza to, że dla danej wartości kąta α element holograficzny o funkcji fazowej $\Phi_H(x,y;\alpha)$ przekształca falę płaską o fazie $\Phi_{in}(x,y;\alpha)$ w falę sferyczną o fazie $\Phi_{out}(x,y;\alpha)$. W ogólności funkcja $\Phi_H(x,y;\alpha)$ zmienia się wraz z parametrem α w ten sposób, że element holograficzny o funkcji $\Phi_H(x,y) = \Phi_H(x,y;\alpha)$ zdefiniowany dla jednej wartości kąta α , odwzorowuje idealnie tylko dla tej wartości parametru α , natomiast dla pozostałych wartości obarczony jest aberracjami określonymi różnicą faz: $\Phi_H(x,y) - \Phi_H(x,y;\alpha) \neq 0$. Przekształcenie Fouriera może być realizowane tylko za pomocą takiego elementu optycznego, który charakteryzuje się własnością bezbłędnego przekształcenia zbioru fal płaskich w odpowiadający mu zbiór fal sferycznych. Toteż korekcja aberracji odwzorowań w płaszczyźnie Fouriera dokonywana jest najczęściej metodą najmniejszych kwadratów, która sprowadza się do optymalizacji holograficznej soczewki Fouriera drogą minimalizacji kwadratu różnicy faz uśrednionej w ustalonym przedziale wartości parametru α . Jeżeli więc $\Phi_{in}(x,y;\alpha)$ określa fazy zbioru fal płaskich widma kąтового na wejściu układu, natomiast $\Phi_{out}(x,y;\alpha)$ – fazy żądanego zbioru fal na wyjściu układu, to warunek:

$$\Phi_O(x,y) - \Phi_R(x,y) = \Phi_{out}(x,y;\alpha) - \Phi_{in}(x,y;\alpha)$$

sprowadza się do tego, że funkcja $\Phi_O(x,y)$ lub funkcja $\Phi_R(x,y)$ musi być funkcją asferycznego frontu falowego. Oznacza to, że funkcja fazowa holograficznego elementu optycznego realizującego operację przekształcenia Fouriera musi być funkcją asferyczną, która w ogólności przyjmuje postać szeregu potęgowego:

$$\Phi_H(x,y) = \frac{2\pi}{\lambda_0} \sum_i \sum_j C_{ij} x^i y^j. \quad (18)$$

Współczynniki C_{ij} są parametrami optymalizującymi holograficzny element optyczny.

Wykonanie holograficznej soczewki Fouriera polega na rejestracji fali sferycznej interferującej z falą płaską, która jest zakłócona przez wprowadzenie asferycznego frontu falowego opisanego wielomianową funkcją fazową (18). Generowanie asferycznego frontu falowego odbywa się najczęściej za pomocą hologramu komputerowego CGH (Computer Generated Hologram) o transmitancji amplitudowej:

$$t(x,y) = \frac{1}{2} + A(x,y)\cos[\omega x + \Phi(x,y)], \quad (19)$$

gdzie:

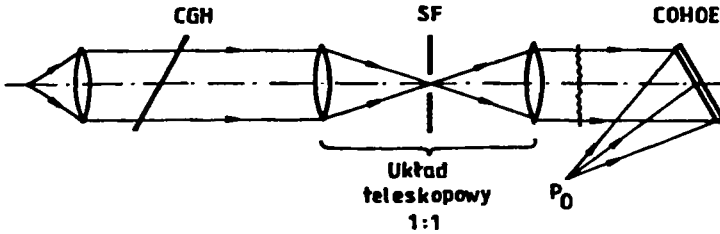
$A(x,y) \leq \frac{1}{2}$ – amplituda zdeformowanego frontu falowego;

$\Phi(x,y)$ – faza płaskiej fali odniesienia, zdeformowanej przez zakłócenie wielomianem;
 ω – częstością nośnej fali odniesienia.

Na rysunku 4 przedstawiono układ optyczny do rejestracji asferycznego elementu holograficznego COHOE (Computer Originated Holographic Optical Element). W układzie tym fala płaska, ugięta na hologramie komputerowym CGH jest odwzorowywana za pomocą układu teleskopowego o powiększeniu jednostkowym i wskutek interferencji z falą sferyczną w ośrodku rejestracji tworzy asferyczny element holograficzny. Filtr przestrzenny został umieszczony w ten sposób w płaszczyźnie Fouriera, aby tylko fala pierwszego rzędu ugięta na CGH przeszła przez układ do ośrodka rejestrującego. Płaszczyzny hologramów CGH i COHOE są płaszczyznami sprzężonego odwzorowania w układzie teleskopowym, przy czym wynikające stąd nachylenie zapewnia jednocześnie żądane nachylenie fali odniesienia. Rejestracja holograficznego elementu Fouriera sprowadza się więc do zapisu idealnej fali sferycznej emitowanej ze źródła punktowego P_0 o fazie:

$$\Phi_O(x,y) = \frac{2\pi}{\lambda_0} (x^2 + y^2 + f^2)^{\frac{1}{2}}$$

interferującej z falą odniesienia o odpowiednio zdeformowanym froncie falowym, jak pokazano na rysunku 4. Zgodnie z procedurą minimalizacji średniego błędu kwadratowego, odpowiednie zmiany współczynników C_{ij} w równaniu (18) doprowadzają do optymalizacji asferycznej soczewki Fouriera. Przeprowadzone przez Fairchilda i Fienupa obliczenia biegu promieni świetlnych [8] w dwóch prostopadłych względem siebie płaszczyznach doprowadziły do optymalizacji współczynników C_{ij} , które przedstawiono w tabeli 1.



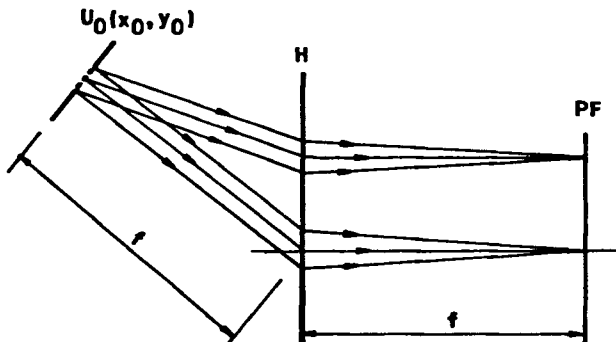
Rys. 4. Układ optyczny do rejestracji asferycznej soczewki holograficznej Fouriera; CGH – hologram komputerowy, SF – filtr przestrzenny, COHOE – asferyczny element holograficzny Fouriera

Tabela 1

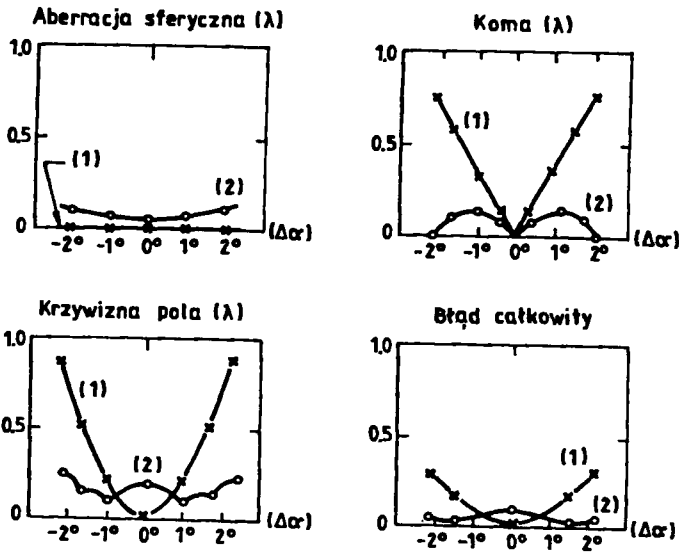
Zoptymalizowane wartości współczynników asferycznej soczewki Fouriera

$C_{20} = 0,714$	$C_{40} = 4,092$	$C_{60} = 3,150$	$C_{80} = -0,964$
$C_{02} = 1,569$	$C_{04} = 2,194$	$C_{06} = 4,036$	$C_{08} = 0,502$
$C_{22} = 1,908$	$C_{44} = 64,619$		

Holograficzną soczewkę Fouriera o ogniskowej $f = 50$ cm wykonano przy użyciu światła o długości fali $\lambda_0 = 514,5$ nm, ale wartości współczynników w załączonej tabeli były normalizowane przy założeniu jednostkowej długości fali i skalowaniu współrzędnych punktów hologramu: $-1 \leq x, y \leq 1$ w granicach powierzchni rejestrującej. Rysunek 5 ilustruje bieg promieni świetlnych ugiętych na przedmiocie i ogniskowanych za pomocą zaproponowanego asferycznego elementu holograficznego w odpowiednich punktach płaszczyzny Fouriera. Jakość tworzonych obrazów przedstawiono na rysunku 6, gdzie obok aberracji soczewki sferycznej, wykreślono aberracje zoptymalizowanej soczewki asferycznej w zależności od kątów padania wiązek światła na hologram.



Rys. 5. Holograficzny element Fouriera przekształcający zbiór fal płaskich w fale sferyczne tworzące transformatę Fouriera transmitancji przedmiotowej o amplitudzie zespolonej $U_0(x_0, y_0)$; PF – płaszczyzna Fouriera

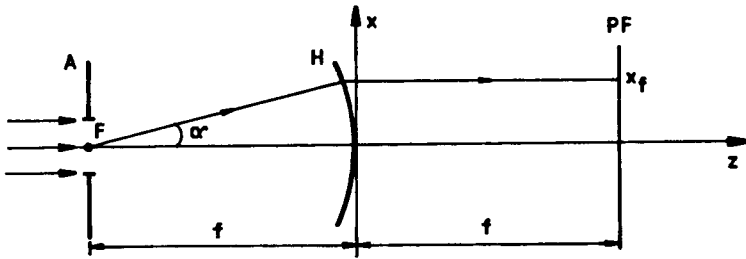


Rys. 6. Wykresy aberracji soczewki Fouriera: (1) sferycznej, (2) asferycznej

Z wykresów widać, że holograficzny element sferyczny nie posiada w zasadzie aberracji sferycznej przy dużych wartościach komy i krzywizny pola. Asferyczny element holograficzny natomiast charakteryzuje się wyraźnie zredukowaną koma i krzywizną pola, które uzyskano kosztem wprowadzenia pewnych wartości aberracji sferycznej. Wykres ilustrujący średni błąd kwadratowy pokazuje również redukcję swej maksymalnej wartości z $0,297\lambda$ w przypadku elementu sferycznego do wartości $0,038\lambda$ dla asferycznego elementu holograficznego. Przeprowadzona tu optymalizacja holograficznej soczewki optycznej nie miała wpływu na redukcję dystorsji, która w tej sytuacji nie była przedmiotem badań.

4. HOLOGRAFICZNA SOCZEWKA FOURIERA O PODŁOŻU SFERYCZNYM

Tworzenie holograficznego elementu optycznego na podłożu sferycznym wprowadza dodatkowy stopień swobody [9-10], który wykorzystuje się do redukcji aberracji. Okazuje się bowiem, że zakrzywiony element holograficzny rejestrowany za pomocą fal sferycznych może być skorygowany na aberrację sferyczną i aberracje zależne liniowo od kąta połowego np. koma (w przypadku spełnienia warunku sinusów). Rozpatrzmy soczewkę holograficzną utworzoną na podłożu sferycznym za pomocą interferujących ze sobą fal współosiowych: sferycznej i płaskiej (patrz rys. 7), przy czym fala sferyczna jest rozbieżną emitowaną z punktu F znajdującego się w odległości f od wierzchołka sfery.



Rys. 7. Ilustracja biegu promienia świetlnego przez holograficzny element optyczny utworzony na podłożu sferycznym; A – apertura, α – kąt ugięcia, x_f – współrzędna określająca położenie częstości przestrzennej ξ : $x_f = f \sin \alpha$

Utworzona w ten sposób struktura dyfrakcyjna jest scharakteryzowana przez funkcję przenoszenia fazy elementu holograficznego:

$$\Phi_H(x,y) = \frac{2\pi}{\lambda_0} \left\{ \left[x^2 + y^2 + (f-z)^2 \right]^{\frac{1}{2}} - z \right\}, \quad (20a)$$

gdzie:

- f – ogniskowa soczewki;
- λ_0 – długość fali rejestrującej.

Jeżeli oznaczyć promień krzywizny podłoża soczewki przez ρ , to:

$$\Phi_H[x,y,z(x,y)] = \Phi_H(x,y), \quad (20b)$$

gdzie:

$$z(x,y) = \rho - \left[\rho^2 - (x^2 + y^2) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (20c)$$

jest równaniem powierzchni sferycznej. Załóżmy, że źródła emitujące światło w czasie rejestracji i rekonstrukcji elementu holograficznego znajdują się w płaszczyźnie x-y. Analogicznie do równania (12), odległość obrazu gaussowskiego [11] od holograficznego elementu optycznego jest określona za pomocą równania:

$$\frac{1}{z_I} = \frac{1}{z_C} \pm \mu \left(\frac{1}{z_O} - \frac{1}{z_R} \right).$$

W tym przypadku jakość obrazu w płaszczyźnie Fouriera można ocenić na podstawie teorii aberracji Seidla hologramu zakrzywionego [12], którego współczynniki aberracji trzeciego rzędu mają postać:

$$S = \frac{\mu}{f^3} (\mu - 1) \left(\mu + 1 - 2 \frac{f}{\rho} \right),$$

$$C_x = \frac{\mu^2}{f^2} \left(\mu - \frac{f}{\rho} \right) \lambda \xi,$$

$$A_x = \frac{\mu^3}{f} \lambda^2 \xi^2, \quad (21)$$

$$F = A_x,$$

$$D_x = \mu^3 \lambda^3 \xi \eta^2,$$

gdzie: ξ, η są częstościami przestrzennymi struktury przedmiotowej w kierunku odpowiednio x i y kartezjańskiego układu współrzędnych. Widzimy tu, że tylko aberracja sferyczna i koma zależą od krzywizny powierzchni soczewki, na pozostałe natomiast aberracje zakrzywienie hologramu nie ma wpływu. Jeżeli promień krzywizny jest równy ogniskowej soczewki, a środek jej krzywizny pokrywa się z ogniskiem soczewki, to taki element holograficzny utworzony za pomocą dwóch fal współosiowych spełnia warunek sinusów, eliminując komę. W przypadku symetrii osiowej struktury dyfrakcyjnej przedmiotu znajdującego się w przedniej płaszczyźnie ogniskowej soczewki, warunek sinusów jest spełniony przez promienie główne wiązek ugiętych na przedmiocie:

$$x_f = f \sin \alpha, \quad (22)$$

gdzie:

α – kątem ugięcia fali płaskiej na przedmiocie.

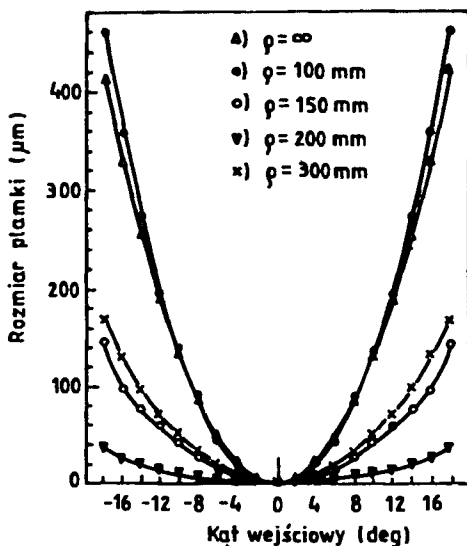
Z drugiej strony w przypadku płaskiej powierzchni soczewki holograficznej (patrz rys. 3), promienie główne wiązek ugiętych na przedmiocie spełniają warunek:

$$x_f = f \operatorname{tg} \alpha, \quad (23)$$

który pokrywa się z warunkiem sinusów tylko dla małych kątów ugięcia. Widzimy więc, że współrzędna x_f punktu przecięcia promienia głównego z płaszczyzną ogniskową soczewki jest proporcjonalna do $\sin \alpha$ tylko dla elementu holograficznego o powierzchni zakrzywionej. Podobnie zresztą częstość przestrzenna struktury dyfrakcyjnej przedmiotu jest proporcjonalna do $\sin \alpha$, dzięki czemu rozkład pola świetlnego w tylnej płaszczyźnie ogniskowej soczewki bezaberracyjnej opisuje transformatę Fouriera transmitancji amplitudowej przedmiotu.

5. PRZYKŁADY NUMERYCZNE I WNIOSKI

Działanie sferycznego elementu holograficznego realizującego operację przekształcenia Fouriera zilustrowano na przykładzie soczewki płaskiej i czterech soczewek wykonanych na podłożu sferycznym o dodatnim promieniu krzywizny. Dla każdego z badanych elementów założono te same wartości parametrów rejestracji: $z_0 = 100,0$, $z_R = \infty$. Stąd ogniskowa soczewki $f = 100,0$ mm przy otworze względnym 1:10. Źrenica wejściowa tej soczewki fourierowskiej znajduje się w jej przedniej płaszczyźnie ogniskowej. Badania przeprowadzono w obszarze od -18° do $+18^\circ$ wartości kąta połowego dla każdej soczewki. Na rys. 8 przedstawiono krzywe zależności średnicy plamki rozmycia od wartości kąta połowego na wejściu układu.



Rys. 8. Wykresy aberracji poprzecznych w zależności od kąta połowego dla pięciu soczewek wykonanych na podłożu o różnym promieniu krzywizny

Krzywe reprezentują rozmycie obrazu dyfrakcyjnego w płaszczyźnie Fouriera dla pięciu różnych soczewek wykonanych na podłożu o promieniu krzywizny $\rho = \infty, 100,0, 150,0, 200,0, 300,0$ mm. Wykresy pokazują wpływ krzywizny elementu holograficznego na wielkość plamki rozmycia, przy czym najmniejsze rozmycie przypada dla elementu holograficznego wykonanego na podłożu o promieniu krzywizny $\rho = 200,0$ mm. W przypadku natomiast elementów holograficznych spełniających warunek sinusów oraz elementów wykonanych na podłożu płaskim jakość odwzorowania ulega wyraźnemu pogorszeniu zwłaszcza dla dużych kątów połowych.

Z przytoczonych tu rozważań wynika, że obok asferycznych elementów holograficznych znajdujących zastosowanie w realizacji przekształcenia Fouriera, na uwagę zasługują również sferyczne elementy holograficzne wykonane zwłaszcza na zakrzywionym podłożu o powierzchni sferycznej. Szczególnie interesujący jest układ pracujący w telecentrycznym biegu promieni świetlnych w przestrzeni obrazowej. Takie rozwiązania mają niekiedy znaczący wpływ szczególnie na redukcję aberracji sferycznej, komy oraz w pewnym stopniu – dystorsji. W związku z tym, soczewki tego rodzaju stanowią często punkt wyjścia do rejestracji holograficznych elementów optycznych stosowanych w badaniach widma częstości przestrzennych w jego szerokim przedziale.

LITERATURA

- [1] Goodman J. W.: Introduction to Fourier Optics, McGraw-Hill Book Company, New York 1968.
- [2] Caulfield H. J.(Editor): Handbook of Optical Holography, Academic Press, New York 1979.
- [3] Close D. H.: Holographic Optical Elements, Opt. Eng. 14, 408-419, 1975.

- [4] Meier R. W.: Magnification and Third-Order Aberrations in Holography, *J. Opt. Soc. Am.* 55, 987-992, 1965.
- [5] Collier R. J., Burckhardt C. B., Lin L. H.: *Optical Holography*, Academic Press, New York 1971.
- [6] Welford W. T.: A Vector Raytracing Equation for Hologram Lenses of Arbitrary Shape, *Opt. Commun.* 14, 322-323, 1975.
- [7] Champagne E. B.: Nonparaxial Imaging, Magnification, and Aberration Properties in Holography, *J. Opt. Soc. Am.* 57, 51-55, 1967.
- [8] Fairchild R. C., Fienup J. R.: Computer-Originated Aspheric Holographic Optical Elements, *Opt. Eng.* 21, 133-140, 1982.
- [9] Welford W.T.: Aplanatic Hologram Lenses on Spherical Substrates, *Opt. Commun.* 9 268-269, 1973.
- [10] Jagoszewski E.: The Influence of the Hologram Surface Curvature on the Holographic Imaging Quality, *Optik* 69, 85-88, 1985.
- [11] Talatinian A.: *Badanie Własności Ogniskujących Elementów Holograficznych w Zastosowaniu do Odwzorowań Optycznych i Transformacji Fouriera*, Praca dokt., Politechnika Wroclawska, Wrocław 1991.
- [12] Jagoszewski E.: *Holograficzne Elementy Optyczne*, Wyd. Politechniki Wroclawskiej, Wrocław 1995.

HOLOGRAPHIC OPTICAL ELEMENTS FOR FOURIER TRANSFORM

Summary

A review of properties and problems involved in designing holographic optical elements for Fourier transform, is described. It is well known that the unique properties of holographic optical elements offer a number of advantages over conventional lenses for use in optical systems. Holographic optical elements have proved to be useful for several applications, since they can transform a given input wave fronts into different output wave fronts. In particular, they can perform multiple functions in the same area of the holographic element such as focusing, deflecting, beam splitting, etc. In addition to economic aspects, the advantages of holographic optical elements produced in thin layers of the recording medium are offered by their compact structure and small weight also in the case of great apertures. A major problem is to eliminate possibly all aberrations, especially distortion for high values of spatial frequencies. As a result of the considerations, some examples with particular calculations of holographic optical elements for Fourier transform, are presented.

ELEMENTY ROZPRASZAJĄCE W HOMOGENACIE SOCZEWKI OKA

Bronisław Grzegorzewski

Katedra i Zakład Biofizyki, Akademia Medyczna
ul. Jagiellońska 13, 85-067 Bydgoszcz

Zmierzono kątowe rozkłady natężenia światła rozproszonego przez warstwy homogenatu części jądrowej soczewki ocznej w zależności od temperatury. Długości korelacji rozpraszających elementów określono stosując teorię rozpraszania wynikającego z losowych fluktuacji gęstości.

Słowa kluczowe: rozpraszanie światła, soczewka oka, separacja faz.

1. WSTĘP

Zaćma jest chorobą oka polegającą na zmętnieniu soczewki. Zaćma jest jedną z najczęstszych przyczyn ślepoty. Roczną liczbę zachorowań na zaćmę szacuje się na około 50 mln. Spośród przyczyn wywołujących zaćmę wyróżnia się proces starzenia, dietę, zanieczyszczenie środowiska, miejsce zamieszkania itp. Nauki medyczne wyróżniają wiele odmian tej choroby. Dobrze określone mechanizmy formowania tej choroby to: proces agregacji, synerzy, zaburzenie układu membran, reorientacja elementów cytoszkieletowych oraz separacja faz [1].

Inkubacja soczewek młodych ssaków w temperaturze około 5°C powoduje zmętnienie części jądrowej tych soczewek. Zjawisko to zwane jest zaćmą niskotemperaturową [2]. Fizyczną przyczyną tego zmętnienia jest separacja faz cytoplazmy. Jest to przemiana fazowa drugiego rodzaju. Cytoplazma rozdziela się tworząc elementy rozpraszające światło. Morfologia tych elementów zależna jest od stężenia białka. Dla stężeń mniejszych od krytycznego występują kropelki o zwiększonej koncentracji białka w roztworze o zmniejszonej koncentracji, natomiast dla stężeń większych od krytycznego obserwuje się kropelki o małym stężeniu w środowisku o dużym stężeniu białka. W pobliżu punktu krytycznego pojawia się losowa struktura zmian stężenia [4]. Elementy rozpraszające światło stowarzyszone z separacją faz identyfikowano przy użyciu mikroskopii elektronowej, mikroskopii optycznej, statycznego i dynamicznego rozpraszania światła, rozpraszania neutronów oraz techniką płamkową [5-10].

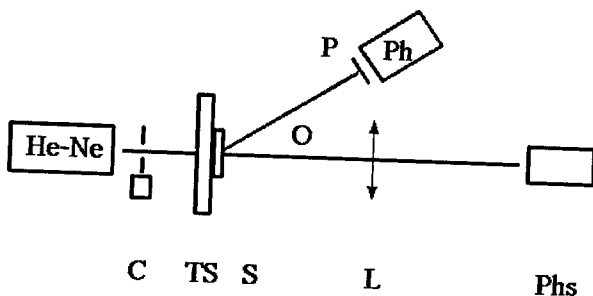
W tej pracy przedstawiono rezultaty badania homogenatów białkowych części jądrowych soczewek wołowych. Przeprowadzono pomiary kąowego rozkładu natężenia rozproszonego promieniowania dla warstw homogenatu. Wykorzystując teorię losowych fluktuacji gęstości określono zależności otrzymanych parametrów od temperatury.

2. MATERIAŁ BADAWCZY

Świeże soczewki wołowe umieszczono w następującym roztworze: 0.133 M NaCl, 0.6 M KCl, 0.016 M Na₂HPO₄, 0.002 M KH₂PO₄. Wartość pH ustalono na 7.4 poprzez dodanie 0.1 M HCl natomiast stężenie ustalono na 0.3 M/l dodając NaCl. Po 24 godzinach inkubacji w temperaturze 22°C części jądrowe homogenizowano dodając 10% roztworu inkubacyjnego. Homogenat wirowano z prędkością 10000 obr/min w czasie 2 godz. w temperaturze 25°C przy użyciu filtra 0.2 μm. Homogenat umieszczono pomiędzy dwiema płytkami szklanymi oddzielonymi na odległość 20 μm.

3. UKŁAD DOŚWIADCZALNY I PODSTAWY TEORETYCZNE

Zestaw doświadczalny używany do przeprowadzenia pomiarów przedstawiono na rysunku 1. Jako źródło światła zastosowano laser He-Ne emitujący promieniowanie o długości fali 632,8 nm.



Rys. 1. Układ doświadczalny

Badaną próbkę S umieszczono na stoliku TS umożliwiającym regulację temperatury z dokładnością 0.1 °C. Stolik był częścią goniometru. Natężenie rozproszonego promieniowania rejestrował fotopowielacz Ph. Przed fotopowielaczem Ph umieszczono polaryzator P. Składową nierozproszoną oddzielono przy użyciu soczewki L i rejestrował ją fotopowielacz Phs. Przerzywacz C umożliwiał detekcję fazoczułą.

Teoria fluktuacji gęstości jest rozwinięciem teorii rozpraszania światła zaproponowanej przez Debye'a [11]. Jeżeli obiekt nie wprowadza zmian polaryzacji światła, wówczas natężenie rozproszonego światła ma postać:

$$\langle I(O) \rangle = K \langle \eta^2 \rangle \int \gamma(r) \left[\frac{\sin hr}{hr} \right] r^2 dr, \quad (1)$$

gdzie:

- K – stała,
- $\langle \eta^2 \rangle$ – wariancja fluktuacji gęstości,
- $h = (4\pi/\lambda) \sin(O/2)$, przy czym λ jest długością fali światła w ośrodku, O jest kątem rozpraszania, natomiast funkcja korelacji gęstości zdefiniowana jest w postaci:

$$\gamma(r) = \langle \eta_1 \eta_2 \rangle / \langle \eta^2 \rangle. \quad (2)$$

Powyższą funkcję korelacji można otrzymać na podstawie wyników doświadczalnych posługując się wzorem:

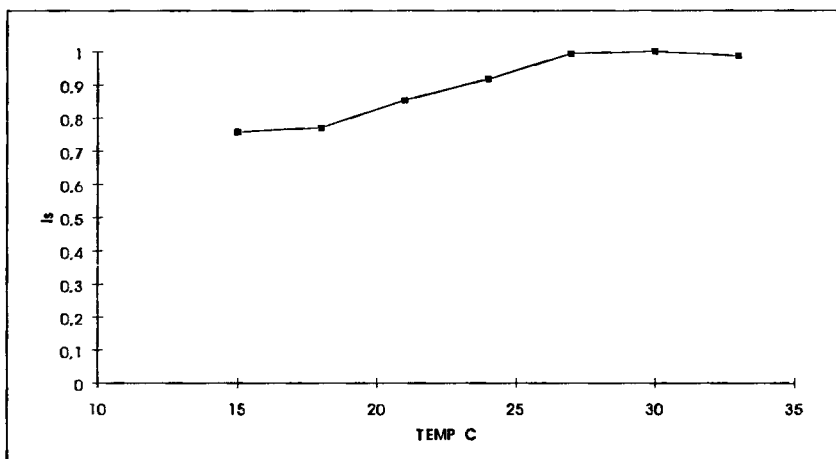
$$\gamma(r) = (c/r) \int \langle I(O) \rangle h \sin h r d h , \quad (3)$$

gdzie c jest stałą.

Powyższe sformułowania są słuszne w ramach przybliżenia Rayleigha-Debyea [3].

4. WYNIKI DOŚWIADCZALNE

Pomiary przeprowadzono od temperatur niskich do wyższych. Na rysunku 2 przedstawiono zależność natężenia składowej nierozproszonej od temperatury. Wykres ten jest typowym obrazem separacji faz ukazującym rosnące zmętnienie obiektu wraz z malejącą temperaturą. Pomiary składowej nierozproszonej przeprowadzono równoległe z pomiarami natężenia światła rozproszonego. Powtórne oziębienie próbki i wykonanie pomiaru daje zbliżoną zależność, jednakże wskutek starzenia próbki każde kolejne oziębienie powoduje spłaszczenie krzywej przedstawionej na rysunku 2 aż do zaniku zmian składowej nierozproszonej z temperaturą.



Rys. 2. Składowa nierozproszona jako funkcja temperatury

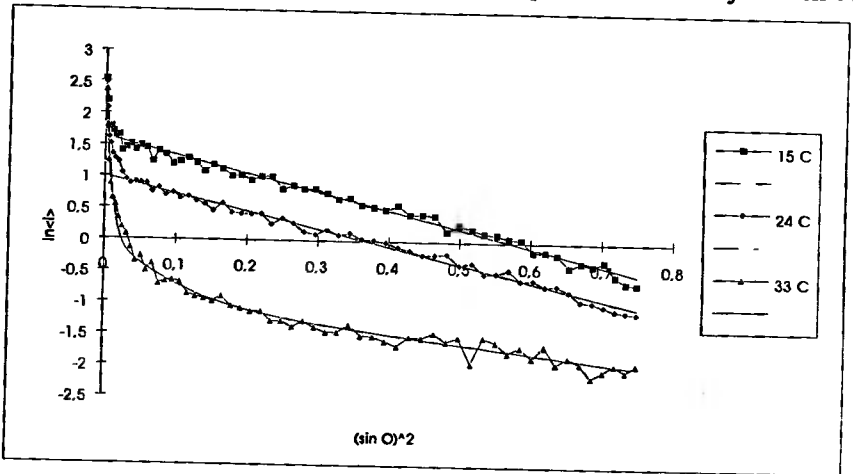
Na rysunku 3 przedstawiono wyniki doświadczalne pomiarów natężenia rozproszonego światła. W niskich temperaturach obserwujemy liniową zależność $\ln \langle I \rangle$ od kwadratu sinusa kąta rozpraszania. Jedynie w pobliżu osi optycznej układu obserwujemy odstępstwo od tej zależności. Dla wyższych temperatur wspomniana liniowa zależność obserwowana jest dla dużych kątów rozpraszania. Otrzymane wyniki dają się opisać następującym wzorem:

$$\langle I(O) \rangle = \sum_{i=1}^n B_i \exp \{ - A_i \sin^2(O) \} , \quad (4)$$

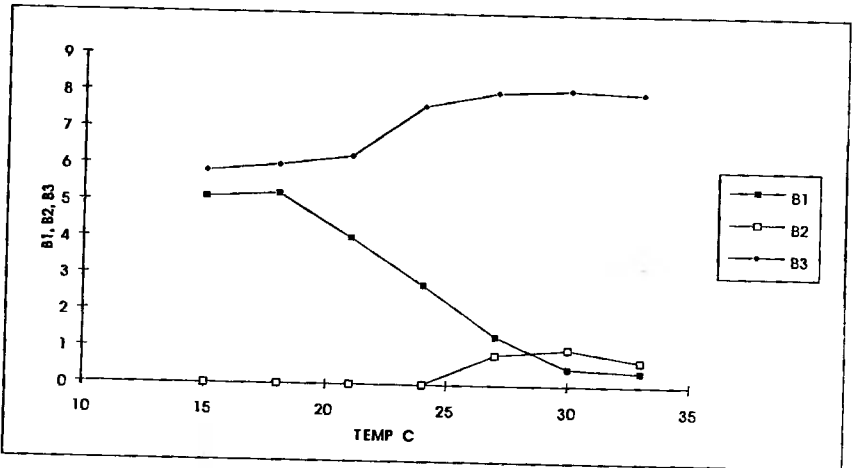
gdzie:

A_i, B_i – parametry.

W ogólności znaleziono dopasowanie przy trzech składnikach sumy we wzorze (4). Parametry B charakteryzują natężenie na osi optycznej poszczególnych przyczynków rozproszonego światła, natomiast parametry A określają rozkład kątowy poszczególnych przyczynków. Zależność parametrów A i B od temperatury przedstawiono na rysunkach 4 i 5.

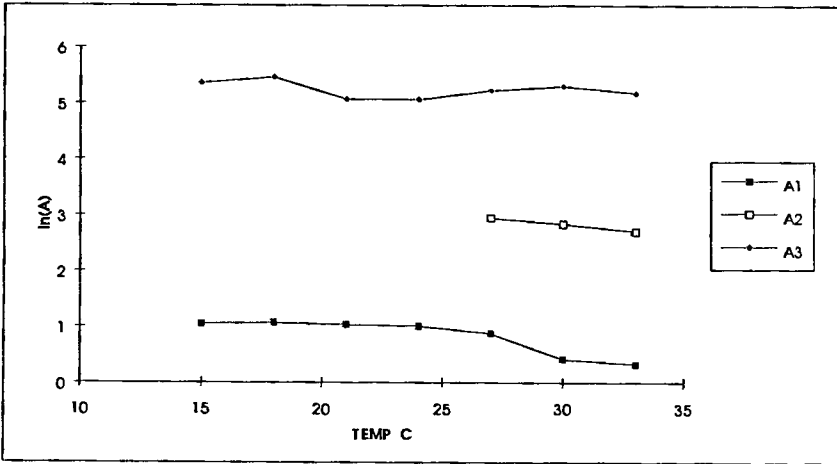


Rys. 3. Kątowe rozkłady natężenia rozproszonego promieniowania w zależności od temperatury. Punkty oznaczają wyniki doświadczalne, natomiast linie odpowiadają dopasowaniu według wzoru (4)



Rys. 4. Zależność parametrów B od temperatury

Z wyników przedstawionych na rys.4 widać, że zależność parametru B_1 od temperatury jest funkcją malejącą. Oznacza to, że składowa opisywana przez ten parametr odzwierciedla separację faz w homogenacie. Parametr B_2 w niskich temperaturach przyjmuje wartości zerowe, natomiast dla wyższych temperatur ma tendencję rosnącą. Także rosnącą tendencją wraz ze wzrostem temperatury wykazują zmiany parametru B_3 .



Rys. 5. Zależność parametrów A od temperatury

Parametr A_1 spośród parametrów A przyjmuje najniższe wartości i wykazuje tendencję malejącą wraz ze wzrostem temperatury. Parametr A_3 nie wykazuje zmian w zależności od temperatury. W szczególności z uwagi na niewielką liczbę punktów pomiarowych trudno jest ocenić kierunek zmian parametru A_2 .

5. DYSKUSJA

Naszkicowana powyżej teoria rozpraszania umożliwia z otrzymanych wyników doświadczalnych określenie długości korelacji odpowiadających rozpraszającym elementom. Analizę przeprowadzono wykorzystując uzyskane przybliżenia wyników doświadczalnych w postaci (4). Z uwagi na fakt, że dla składowej oznaczonej indeksem 3 otrzymano długości korelacji rzędu $10 \mu\text{m}$, nie jest jasne, czy tego typu elementy mogą spełniać przybliżenie Rayleigha-Debye'a. Nie można zatem tej wielkości uznać za ściśle określoną. Filtr użyty przy wirowaniu homogenatu wyklucza istnienie elementów strukturalnych o tak dużych rozmiarach. Najbardziej prawdopodobne wydaje się, że składowa oznaczona indeksem 3 wskazuje na fluktuacje związane z relatywnie dużą lepkością próbki. Opracowanie wyników ograniczonych do składowych oznaczonych indeksami 1 i 2 daje funkcje korelacji dające się przybliżyć wzorem [11]:

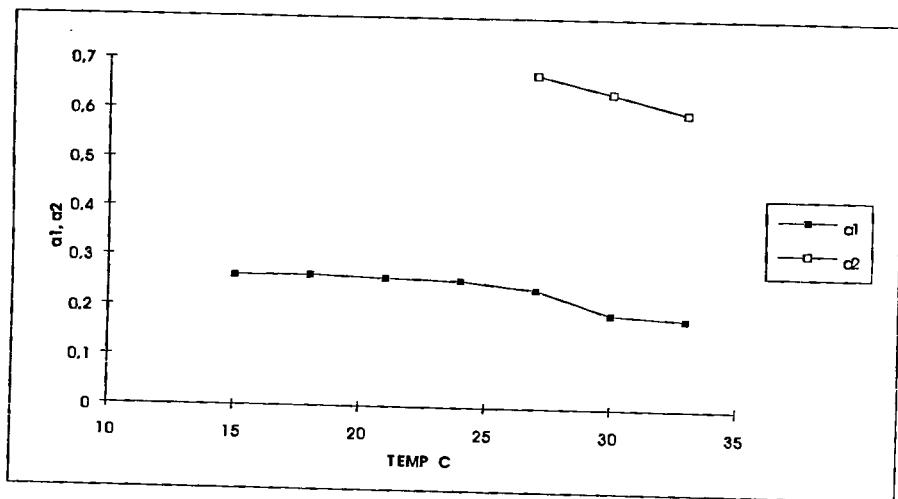
$$\rho(r) = \sum_{i=1}^2 b_i \exp\{ - r^2 / a_i^2 \}, \quad (5)$$

gdzie:

a_i – długości korelacji;

b_i – wagowy udział poszczególnych przyczynków.

Tego typu przybliżenie jest charakterystyczne dla układu quasi-dwufazowego. Otrzymane wartości długości korelacji odpowiadające składowej 1 i 2 przedstawiono na rys. 6.



Rys. 6. Długość korelacji w μm w zależności od temperatury

W homogenacie znajdują się elementy strukturalne oraz elementy będące rezultatem separacji faz. Wpływ elementów strukturalnych na rozpraszanie światła badany był między innymi przez Bettelheima i in. [11, 12]. Długość korelacji odpowiadająca składowej oznaczonej indeksem 1 równa w niskich temperaturach 260 nm jest w dobrej zgodności z długością korelacji otrzymaną dla agregatów białkowych przyjmującą wartości ~ 300 nm [12]. Pomiar przedstawiony w pracy [12] przeprowadzono w temperaturze pokojowej. Dane na rysunku 6 wskazują na charakterystyczną dla separacji faz malejącą tendencję długości korelacji odpowiadających rozpraszającym elementom [5, 6]. Wydaje się jednak, że ta malejąca tendencja długości korelacji nie może być zinterpretowana jako zmniejszanie się elementów stowarzyszonych z separacją faz. Podstawowym argumentem potwierdzającym tę hipotezę jest fakt, że rozpraszające elementy stowarzyszone z separacją faz dla stężeń odpowiadających stężeniu białka badanych próbek dotychczas obserwowano, względnie interpretowano jako elementy zdeterminowane - kropelki o podwyższonej koncentracji białka w środowisku o zmniejszonej koncentracji białka [4, 5]. Zgodnie z teorią Rayleigha-Debye'a tego typu obiekty objawiają się w rozproszonym świetle w postaci oscylacji natężenia w funkcji kąta rozpraszania [3, 5]. Rozpatrując przedstawione wyniki można domniemywać, że przyczynkiem elementów będących rezultatem separacji faz do rozproszonego światła jest znacznie mniejszy od przyczynku pochodzącego od elementów strukturalnych. Wówczas charakterystyczne fluktuacje mogą być niezauważalne przy powyżej stosowanej obróbce wyników doświadczalnych. W szczególności możliwa jest także sytuacja, w której promień elementów stowarzyszonych z separacją faz jest mniejszy niż 300 nm [5]. W takim przypadku w zakresie kątów rozpraszania stosowanych w tej pracy nie należy się spodziewać żadnych oscylacji. Zatem malejące wartości parametru A_1 i odpowiadające im malejące wartości długości korelacji można jedynie jakościowo traktować jako odzwierciedlające proces separacji faz. Z kolei zmiany temperaturowe parametru B_1 potwierdzają, że istotnym czynnikiem powodującym wzrost rozpraszania w niskich temperaturach są zmiany koncentracji rozpraszających elementów [5]. Na obecnym etapie badań nie można jednak stwierdzić, czy za zmiany parametru B_1 odpowiadają tylko elementy będące rezultatem separacji faz, czy także elementy, których zarodkami są agregaty białkowe.

Wyniki prezentowane w tej pracy wykorzystano w części podczas wykładu pt.: „Zastosowanie metod plamkowych w badaniach układów biologicznych” wygłoszonego na seminarium Metody badania procesów fizycznych zachodzących na powierzchniach granicznych - Pieczyńska 1995 - przy wsparciu ATR BS -30/92. Powyższa praca powstała przy wsparciu grantu KBN 4 P05A 015 10.

LITERATURA

- [1] Bettelheim F. A.: Physical basis of lens transparency. in: H. Maisel (ed): The Ocular Lens Structure, Function and Pathology. Marcel Dekker, Inc. New York and Basel . pp.265-300, 1985.
- [2] Clark J. I., Benedek G. B.: Phase diagram for cell cytoplasm from the calf lens. Biochem. and Biophys. Res. Commun., 95, pp. 482-489, 1980.
- [3] Kerker M.: The scattering of light and other electromagnetic radiation. Academic Press, New York, 1969.
- [4] Broide M. L., Berland C. R., Pande J., Ogun O., Benedek G. B.: Binary-liquid phase separation of lens protein solutions. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 88, pp. 5660-5664, 1991.
- [5] Delaye M., Clark J. I., Benedek G.: Identification of the scattering elements responsible for lens opacification in cold cataracts. Biophys. J., 37, pp. 647-656, 1982.
- [6] Siezen R. J., Fisch M. R., Slingsby C., Benedek G. B.: Opacification of γ -crystallin solutions from calf lens in relation to cold cataract formation. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 82, pp.1701-1705, 1985.
- [7] Delaye M., Laporte D., Tardieu A., Gulik-Krzywicki T.: Model systems of lens opacification : cold cataract and calcium induced cataract. Modern trends in aging research. Colloque INSERM-EURAGE. John Libbey Eurotext. Ltd., 147, pp. 357-364, 1986.
- [8] Delaye M., Danford-Kaplan M. E., Clark J. I., Krop B., Gulik-Krzywicki T., Tardieu A.: Effect of calcium on the calf lens cytoplasm. Exp. Eye Res., 44, pp. 601-616, 1987.
- [9] Vaezy S., Clark J. I., Clark J. M.: Fourier analysis of two structures in opacifying mouse lens. in: Proceedings of the XIIth International Congress for Electron Microscopy. San Francisco Press. Inc., USA, pp. 554-555, 1990.
- [10] Grzegorzewski B., Kaczynski J., Syroczynski M.: A study of phase separation in eye lens homogenate by means of speckle techniques. Exp. Eye Res., 60, pp.213-216, 1995.
- [11] Bettelheim F. A., Paunovic M.: Light scattering of normal human lens I. Application of random density and orientation". Biophys. J., 26, pp. 85-99, 1979.
- [12] Siew E. L., Bettelheim F. A., Chylack L. T. Jr., Tung W. H.: Studies on human cataracts. II. Correlation between the clinical description and the light-scattering parameters of human cataracts. Invest. Ophthalmol. Vis. Sci., 20, pp.334-347, 1981.

SCATERING ELEMENTS IN THE EYE LENS HOMOGENATE

Summary

We have investigated the angular distribution of light scattered by layers of homogenate of the nuclear part of eye lens dependent on the temperature. Correlation distances of scattering units are estimated by application of the random density fluctuation theory.

O ZJAWISKU POWIERZCHNIOWO WZMOCNIONEGO ROZPRASZANIA RAMANOWSKIEGO NA LEKKO I MOCNO CHROPOWACONYCH ELEKTRODACH SREBRNYCH

Stefan Kruszewski

Instytut Matematyki i Fizyki, Akademia Techniczno-Rolnicza
ul. Prof. S. Kaliskiego 7, 85-791 Bydgoszcz

Badano wpływ zmian chropowatości na wielkość sygnału SERS. Zmieniano chropowatość elektrod srebrnych poprzez zmianę parametrów procesu utleniania i redukcji (OR). Zaobserwowano, że lekko chropowaczone, i niektóre spośród mocno chropowatych elektrod, dostarczają porównywalnego sygnału SERS. Powierzchnie tych elektrod przebadano za pomocą skaningowego (SEM) i transmisyjnego (TEM) mikroskopu elektronowego. Analizując otrzymane zdjęcia, autor wyjaśnia, dlaczego rozpatrywane powierzchnie zachowują się pozornie sprzecznie z przewidywaniami elektromagnetycznego modelu zjawiska SERS.

Słowa kluczowe: SERS, rozpraszanie Ramana, chropowatość.

1. WSTĘP

Powierzchniowo wzmocnione rozpraszanie ramanowskie [*ang.*: Surface Enhanced Raman Scattering (SERS)] jest procesem, w którym natężenie ramanowsko rozproszonego światła przez drobiny zaadsorbowane na chropowatych powierzchniach lub cząstkach koloidalnych niektórych metali jest wzmacniane 10^4 - 10^6 razy w porównaniu z natężeniem spodziewanym od takiej samej liczby swobodnych drobin. Tak ogromne wzmocnienie umożliwia obserwację widm ramanowskich zaadsorbowanych drobin o pokryciu znacznie mniejszym od jednej monowarstwy. Zjawisko to zostało po raz pierwszy zaobserwowane przed ponad 20-tu laty przez Fleischmanna i współpracowników [1]. Dopiero jednak badania z 1977 roku dwu niezależnych grup: amerykańskiej [2] i brytyjskiej [3] pozwoliły zrozumieć istotę tego fascynującego zjawiska. Rozpoczęto je wtedy intensywnie badać. Badania przeprowadzano w trzech różnych układach: (i) na powierzchniach elektrod zanurzonych w elektrolicie, (ii) na powierzchniach cząstek koloidalnych, (iii) na powierzchniach naporowywanych próżniowo i trzymanyh w warunkach próżni.

Technika SERS okazała się doskonałym narzędziem do badań najróżniejszych związków chemicznych zaadsorbowanych na powierzchni. Umożliwiła ona badania widm ramanowskich minimalnych ilości związku chemicznego (wystarczy tylko taka ilość, która po wprowadzeniu do elektrolitu lub do próżni jest w stanie wytworzyć zaadsorbowaną sub- lub monowarstwę na badanej powierzchni). Technika SERS jest

zatem bardzo przydatna do badania drogich, trudno dostępnych związków chemicznych, jak również niektórych związków występujących w układach biologicznych.

Na podstawie badań eksperymentalnych ustalono, że silny SERS występuje, gdy spełnione są następujące warunki:

- 1) drobiny mają własność adsorbowania na powierzchni;
- 2) powierzchnie lub cząstki koloidalne są wykonane z odpowiedniego materiału. Najodpowiedniejsze jest srebro. Na jego powierzchni występuje największe wzmocnienie. Duże wzmocnienie występuje także na powierzchni złota i miedzi. Pewne formy SERS-u zaobserwowano także na powierzchni kilkunastu innych metali [4], jak również niektórych półprzewodników [11];
- 3) powierzchnia ma odpowiednią chropowatość. Może ona być tworzona w najróżniejszych procesach takich, jak: utlenianie i redukcja (OR), chemiczna redukcja, obróbka mechaniczna, niskotemperaturowe naporowywanie, naporowywanie na chropowate podłoże, litografia.

Mechanizmy wzmacniania związane z chropowatością powierzchni były intensywnie badane zarówno doświadczalnie, jak i teoretycznie. Na podstawie ogromnego materiału doświadczalnego zaproponowano kilka modeli zjawiska SERS. Przegląd niektórych wczesnych modeli został dokonany w pracy [5]. Żaden z proponowanych modeli nie tłumaczy jednak zjawiska SERS samodzielnie i całkowicie. Obecnie przyjmuje się, że za ogromne wzmocnienie w zjawisku SERS odpowiedzialne są głównie 2 niezależne, ale wzajemnie uzupełniające się procesy:

- 1) długozasięgowy elektromagnetyczny (EM) mechanizm [6-13];
- 2) krótkozasięgowy mechanizm chemiczny [6-12, 14-17].

Dominującą rolę odgrywa mechanizm elektromagnetyczny, który będzie przedmiotem rozważań niniejszej pracy. Wielkość wzmocnienia będąca wynikiem tego mechanizmu jest określana na podstawie tzw. modelu elektromagnetycznego. Zakłada on, że wzmocnienie natężenia rozproszonego ramanowsko światła jest wynikiem wzmocnienia natężenia pola elektrycznego fali światła wzbudzającego i rozproszonego na mikrostrukturach (mikroobiekach) tworzących chropowatą powierzchnię. Wielkość tego wzmocnienia zależy od przenikalności dielektrycznych metalu (mikroobiektu) ϵ i otoczenia ϵ_m , częstości światła wzbudzającego ω_e i rozproszonego ω_s oraz od rozmiarów i kształtu mikronierówności tworzących chropowatą powierzchnię (lub występujących w roztworze koloidalnym) [9,11,13]. Zgodnie z przewidywaniami modelu elektromagnetycznego, największe wzmocnienie rozproszonego ramanowsko światła na mikronierównościach tworzących chropowatą powierzchnię (lub roztwór koloidalny) jest spodziewane, gdy spełnione są równocześnie następujące warunki [9,11,13]:

- 1) częstość światła wzbudzającego lub rozproszonego jest równa częstości plazmonu powierzchniowego;
- 2) część urojona przenikalności dielektrycznej mikroobiektu jest mała;
- 3) mikroobiekty są małe w porównaniu z długością fali światła wzbudzającego i wydłużone w kierunku pola elektrycznego fali wzbudzającej.

Wzmocnienie elektromagnetyczne A_{EM} może być przedstawione jako następująca funkcja:

$$A_{EM} = A_{EM}(\omega_e, \omega_s, \epsilon, \epsilon_m, h, d, \frac{h}{d}),$$

h oznacza średnią wysokość mikroobiektów (lub średnią wysokość chropowatości), natomiast d reprezentuje średni rozmiar horyzontalny mikroobektu. Stosunek h/d określa kształt mikroobiektów tworzących chropowatą powierzchnię. Jeżeli ω_e , ω_s , ϵ , ϵ_m są ustalone i spełniają warunki niezbędne dla zachodzenia zjawiska SERS, to wielkość wzmocnienia A_{EM} zależy tylko od chropowatości powierzchni tj. od parametrów h , d i stosunku h/d . Określenie zależności współczynnika wzmocnienia A_{EM} explicite od ww. parametrów jest skomplikowanym zagadnieniem, tym niemniej na podstawie wyników przedstawionych w pracach [9] i [13] można wnioskować, że największe elektromagnetyczne wzmocnienie jest spodziewane na powierzchni, na której małe, ale względnie wysokie mikroobiekty występują (małe h , małe d , ale względnie duży stosunek h/d).

W pracy [18] autor przedstawił wyniki badań wpływu zmian wielkości chropowatości elektrody srebrnej na natężenie sygnału SERS. Chropowatość elektrody zmieniano poprzez zmianę parametrów procesu utleniania i redukcji, głównie granicznego potencjału utleniania i liczby cykli utleniania i redukcji. Generalnie zaobserwowano, że zwiększanie liczby cykli utleniania i redukcji prowadzi do spadku sygnału SERS. Obserwowany spadek spowodowany był wzrostem chropowatości. Pewnym zaskoczeniem były elektrody lekko chropowate (utleniane do granicznego potencjału utleniania $U_a = 0.13V$) i stosunkowo mocno chropowate (utleniane do $U_a = 0.40V$). Powierzchnie tych elektrod bardzo istotnie się różniły. Można je było bez najmniejszych trudności rozróżnić wizualnie. Powierzchnia elektrody utlenianej do potencjału $U_a = 0.13V$ była prawie zwierciadlana (w świetle rozproszonym występowała silna składowa zwierciadlana). Z kolei elektroda utleniana do potencjału $U_a = 0.40V$ silnie rozpraszała światło (występowała wyłącznie składowa dyfuzyjna). Te elektrody tak istotnie różniące się chropowatością dawały prawie taki sam sygnał SERS od zaadsorbowanej na nich pirydyny. W celu zweryfikowania tych zaskakujących obserwacji w niniejszej pracy przebadano jeszcze raz zależność sygnału SERS od liczby cykli utleniania i redukcji dla tych w/w dwóch granicznych potencjałów utleniania, przebadano rozkład kątowy natężenia światła elastycznie rozproszonego oraz przeprowadzono badania wielkości i rozmieszczenia mikroobiektów na tych budzących kontrowersje SERS aktywnych elektrodach.

2. UKŁADY POMIAROWE

Badanie SERS-u przeprowadzono w trójelektrodowej, szklanej i cylindrycznej komórce elektrochemicznej. Wypolerowany polikrystaliczny dysk srebrny stanowił elektrodę roboczą. Rolę elektrody odniesienia pełniła nasycona elektroda kalomelowa. Płatynowy drucik pełnił rolę elektrody pomocniczej. Wodny roztwór chlorku potasu (0.1 M) z dodatkiem pirydyny (0.05 M) stanowił elektrolit. W celu SERS-aktywacji elektrody roboczej przeprowadzono cykle utleniania i redukcji (OR), zmieniając potencjał w granicach $-1.0 V \div U_a$ (U_a - graniczny potencjał utleniania). Szybkość zmian potencjału wynosiła 5mV/s. Po każdym cyklu utleniania i redukcji przy potencjale $-0.6 V$ mierzono natężenie SERS-u. Przeprowadzono pomiary dla dwóch różnych potencjałów utleniania $U_a = 0.13 V$ i $U_a = 0.40V$. Do wzbudzania SERS-u stosowano zieloną linię jonowego lasera argonowego (514.5 nm) o mocy 200 mW, którą kierowano pod kątem 60° do komórki elektrochemicznej i ogniskowano na powierzchni elektrody srebrnej. Światło rozproszone było ogniskowane na szczelinie wyjściowej podwójnego monochromatora siatkowego. Za szczeliną wyjściową umieszczono chłodzony fotopowielacz sprzężony

z układem licznika fotonów (Light Scan). Mierzono natężenie rozproszonego ramanowsko światła odpowiadające pulsacyjnym drganiom pierścienia pirydyny (1008 cm^{-1}).

W celu jakościowej oceny chropowatości elektrod mierzono rozkład kątowy światła elastycznie rozproszonego. Pomiar przeprowadzono następująco. Na wyjętą z komórki elektrochemicznej i osuszoną elektrodę kierowano prostopadle równoległą wiązkę światła laserowego. Natężenie światła rozproszonego mierzono za pomocą fotopowielacza. Obracał się on w płaszczyźnie prostopadłej do płaszczyzny elektrody, umożliwiając pomiar natężenia światła rozproszonego w funkcji kąta.

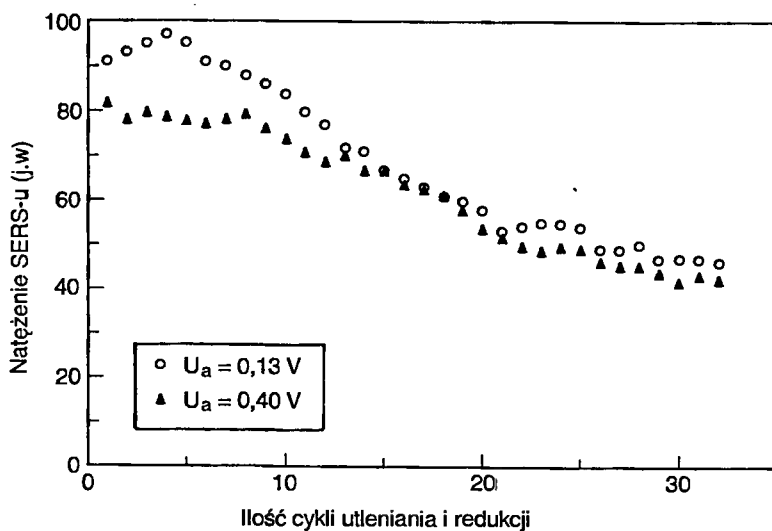
Powyższa metoda pozwalała tylko jakościowo oszacować chropowatość. W celu określenia rozmiarów i rozmieszczenia mikronierówności na chropowatej powierzchni przeprowadzono badania za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM). Zastosowano mikroskop elektronowy NOVOSCAN-30. Zdjęcia z tego mikroskopu pozwoliły określić rozmiary horyzontalne mikroobiektów i dostarczyły informacji o ich rozmieszczeniu. W celu określenia wysokości mikroobiektów jakie istnieją na rozpatrywanych tu SERS-aktywnych srebrnych elektrodach sporządzono węglowo-platynowe repliki powierzchni. Węgiel i platyna (materiał cieniujący) były naporowywane próżniowo na badane powierzchnie. Kąt cieniowania wynosił 40° . Naporowana warstwa była oddzielana od podłoża za pomocą chemicznego trawienia. Otrzymane w ten sposób repliki były badane za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM). Zastosowano mikroskop TESLA-RS 613. Obraz replik widziany transmisyjnym mikroskopem elektronowym pozwalał bezpośrednio określić horyzontalne rozmiary mikroobiektów (d) oraz długości ich cienia (l). Wysokość mikroobiektów h określono z prostej zależności $h = l \cdot \tan \alpha$, gdzie α oznacza kąt cieniowania.

3. WYNIKI I Dyskusja

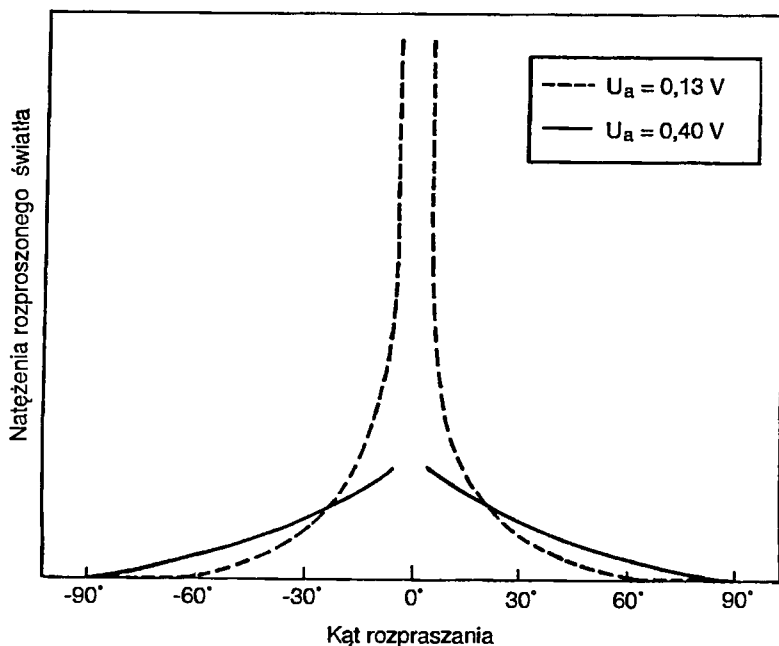
Rysunek 1 przedstawia zależność sygnału SERS od liczby cykli utleniania i redukcji elektrody lekko utlenianej ($U_a = 0.13 \text{ V}$) i elektrody mocno utlenianej ($U_a = 0.40 \text{ V}$). W przypadku pierwszym sygnał SERS osiągał maksimum po 4 cyklach utleniania i redukcji. Na elektrodzie silnie utlenianej maksymalny sygnał był osiągany już po jednym cyklu utleniania i redukcji.

Dalsze cykle utleniania i redukcji w obu przypadkach powodowały spadek sygnału SERS. Począwszy od 13 cyklu lekko utleniana elektroda dawała taki sam sygnał SERS jak mocno utleniana, mimo że te elektrody bardzo mocno różniły się chropowatością. W celu jakościowej oceny chropowatości zmierzono rozkłady kątowe natężenia światła elastycznie rozproszonego na powierzchniach rozpatrywanych tu elektrod. Wyniki tych badań przedstawia rysunek 2.

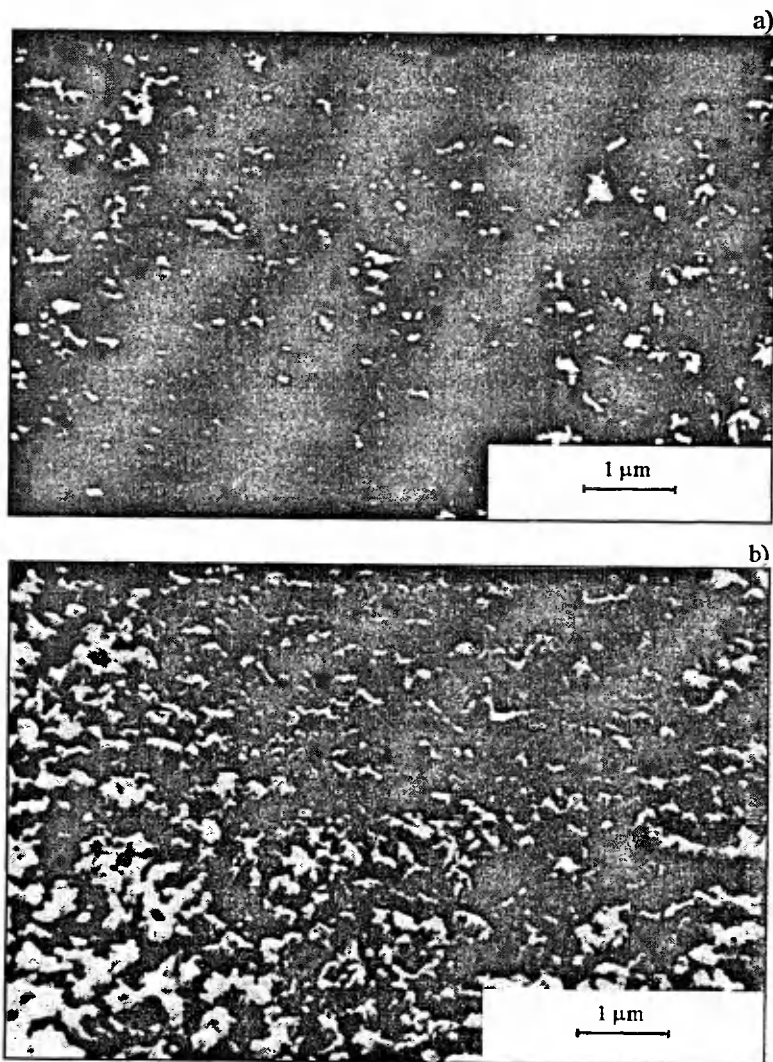
Elektroda utleniana do $U_a = 0.13 \text{ V}$ lekko rozprasza światło (w świetle odbitym występuje silna składowa zwierciadlana i słaba składowa dyfuzyjna). Z kolei elektroda utleniana do $U_a = 0.40 \text{ V}$ silnie rozprasza światło (brak składowej zwierciadlanej, silna składowa dyfuzyjna). Na podstawie teorii rozpraszania światła, jak również badań eksperymentalnych [19, 20] można wnioskować, że powierzchnia, która słabo rozprasza światło (duża wartość składowej zwierciadlanej), jest scharakteryzowana niskimi mikronierównościami (małe h). Z kolei powierzchnia, która rozprasza światło tak silnie, że w świetle odbitym występuje tylko silna składowa dyfuzyjna, jest scharakteryzowana dużym h (duża wysokość mikronierówności).



Rys. 1. Zależność natężenia sygnału SERS-u od liczby cykli utleniania i redukcji (OR) na elektrodach lekko utlenianych ($U_a = 0,13\text{V}$) i mocno utlenianych ($U_a = 0,40\text{V}$)



Rys. 2. Rozkład kątowy natężenia światła elastycznie rozproszonego na elektrodach poddanych procesowi 32 cykli utleniania i redukcji z zastosowaniem granicznego potencjału utleniania $0,13\text{V}$ (linia przerywana) i $0,40\text{V}$ (linia ciągła)

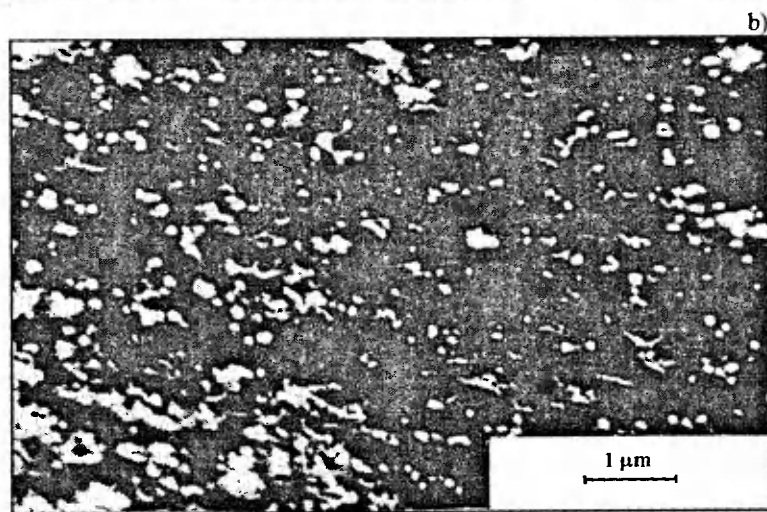
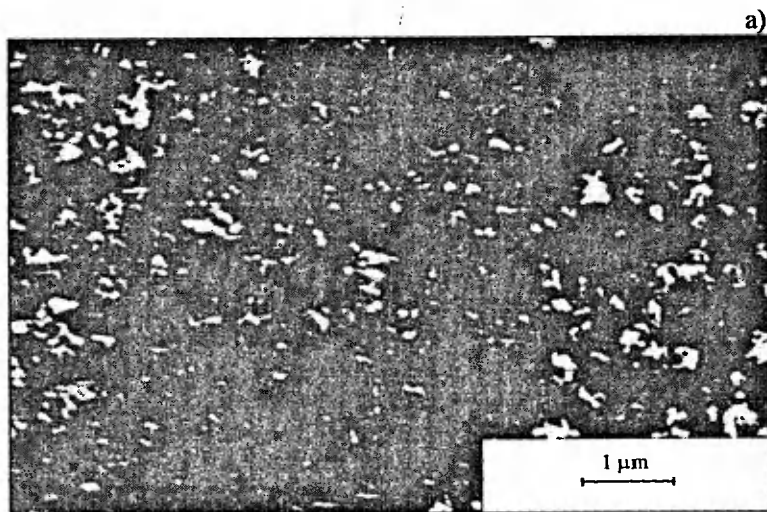


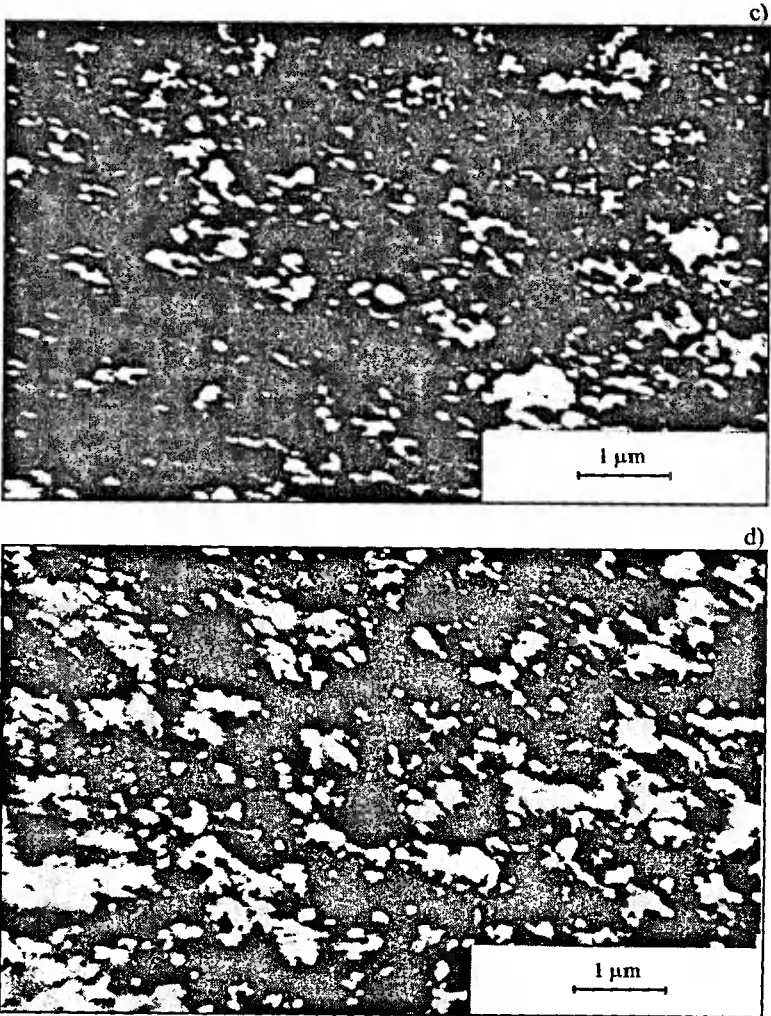
Rys. 3. Obrazy lekko utlenianej elektrody ($U_a = 0.13\text{V}$, 1 cykl OR) (a) i mocno utlenianej ($U_a = 0.40\text{V}$, 1 cykl OR) (b), otrzymane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego

Na podstawie obserwacji wizualnych i rozkładu kątownego promieniowania rozproszonego można wnioskować, że na elektrodzie utlenianej do potencjału 0.13V występują mikroobiekty niskie (małe h), a na elektrodzie utlenianej do potencjału 0.40V mikroobiekty wysokie (duże h). Z kolei na podstawie porównywalnych wartości sygnału SERS od obu tych elektrod można przypuszczać, że na pierwszych elektrodach ($U_a = 0.13\text{V}$) występują mikroobiekty o małym h , ale także małym stosunku h/d . Czy tak rzeczywiście jest? W celu weryfikacji tych przypuszczeń obserwowano powierzchnie tych elektrod za pomocą SEM i TEM. Rysunek 3 przedstawia otrzymane za pomocą SEM obrazy powierzchni lekko utlenianej (a) i silnie utlenianej (b). Widać, że powierzchnie te istotnie

się różnią. Na pierwszej z nich występują mikroobiekty małe. Ich uśredniony rozmiar horyzontalny wynosi ok. 100 nm. Są one rzadko rozmieszczone na powierzchni. Odległość między sąsiednimi mikroobiektami jest co najmniej 3 razy większa od ich rozmiarów horyzontalnych. Z kolei na powierzchni elektrody silnie utlenianej (rys. 3b) występują mikroobiekty znacznie większe ($d \approx 200$ nm) i są one gęsto upakowane.

Rysunek 4 przedstawia obrazy elektrod otrzymane za pomocą SEM, które były utleniane do potencjału 0.13 V, ale poddane odpowiednio 1, 5, 10 i 32 cyklom utleniania i redukcji. Mikroobiekty są małe (małe d) i rzadko rozmieszczone. W miarę podwyższania liczby cykli utleniania i redukcji te mikroobiekty stają się coraz większe (wzrasta d). Mikroobiekty występujące na powierzchni elektrody poddanej 32 cyklom OR (rys. 4d) są co najmniej dwukrotnie większe od mikroobiektów występujących na powierzchni poddanej jednemu cyklowi OR (rys. 4a). Są one jednak w dalszym ciągu rzadko



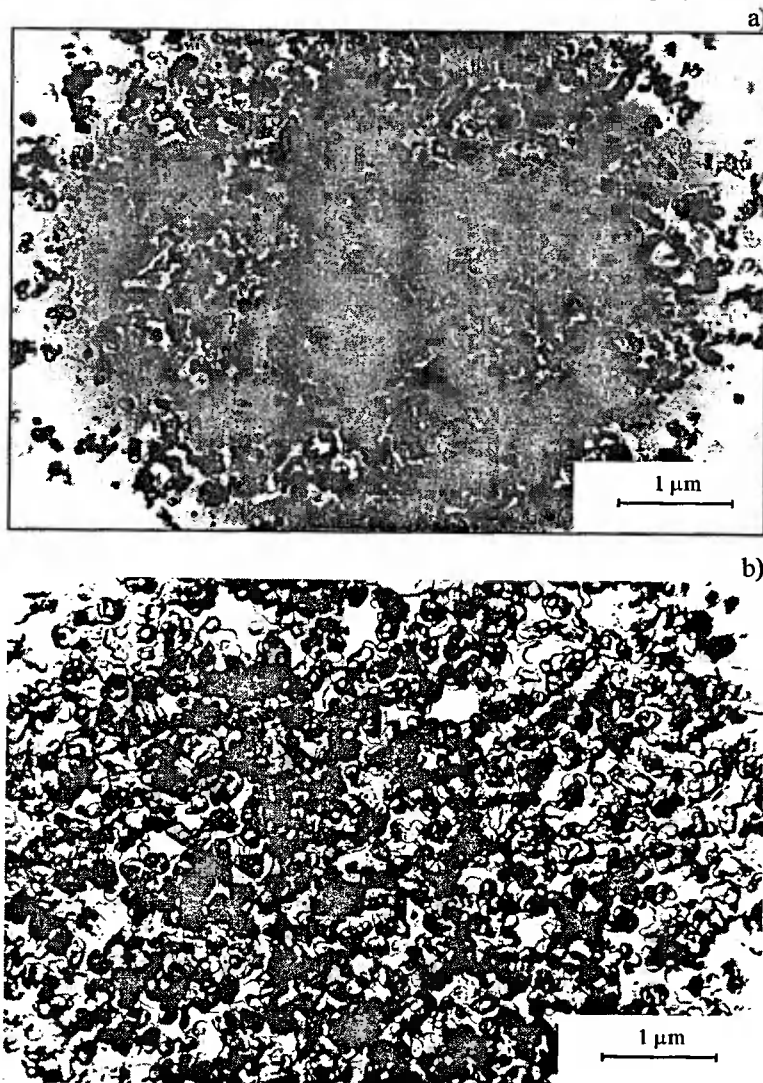


Rys. 4. Obrazy powierzchni elektrod utlenianych do potencjału 0.13V po 1 (a), 5 (b), 10 (c) i 32 (d) cyklach utleniania i redukcji, otrzymane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego

rozmieszczone. W miarę wzrostu liczby cykli utleniania i redukcji wzrastają także rozmiary horyzontalne mikroobiektów występujących na powierzchni elektrod utlenianych do potencjału 0.40 V. Obserwujemy zatem w miarę wzrostu liczby cykli OR wzrost rozmiarów horyzontalnych mikroobiektów zarówno na powierzchniach lekko utlenianych ($U_a = 0.13$ V), jak i silnie utlenianych ($U_a = 0.40$ V). W miarę zwiększania liczby cykli OR, czyli wraz ze wzrostem rozmiarów mikroobiektów tworzących chropowatą powierzchnię, obserwujemy, jak to wynika z rysunku 1 spadek natężenia SERS-u. Obserwowany spadek jest zgodny z przewidywaniami modelu elektromagnetycznego.

Obrazy otrzymane za pomocą SEM nie pozwalały określić wysokości mikroobiektów występujących na powierzchni. W celu oszacowania ich wysokości, obserwowano za pomocą TEM cieniowane węglowo-platynowe repliki powierzchni rozpatrywanych tu

elektrod. Rysunek 5 przedstawia przykładowe zdjęcie repliki elektrody utlenianej do potencjału 0.13V (po 1 cyklu utleniania i redukcji) i do potencjału 0.40V (również po 1 cyklu OR). Widać z nich także, że na powierzchni lekko utlenianej mikroobiekty są małe i rzadko rozmieszczone, natomiast na powierzchni mocno utlenianej większe i gęsto upakowane. Na zdjęciach replik otrzymanych za pomocą TEM przy mikroobiektach



Rys. 5. Obrazy platynowo-węglowych replik powierzchni elektrody lekko utlenianej ($U_a = 0.13V$, 1 cykl OR) (a), mocno utlenianej ($U_a = 0.40V$, 1 cykl OR) (b), otrzymane za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego

(ciemne plamy) są widoczne cienie (jasne plamy). Mierząc długości cienia określano wysokości mikroobiektów. Ze zdjęć otrzymanych za pomocą TEM wynika, że na powierzchniach elektrod lekko utlenianych i poddanych 1 oraz 5 cyklom OR mikroobiekty mają wysokości większe od ich rozmiarów horyzontalnych ($h/d > 1$). W miarę zwiększania

liczby cykli OR wzrasta d , ale równocześnie jak to wynika ze zdjęć cieniowanych replik, zmniejsza się stosunek h/d . Przyjmuje on wartość w przybliżeniu równą 1 w przypadku mikronierówności występujących na powierzchni elektrody poddanej 32 cyklom OR. Nie udało się oszacować wysokości mikroobektów istniejących na powierzchni elektrod utlenianych do potencjału 0.40V, bowiem ze względu na gęste upakowanie mikroobektów cienie nie były w całości widoczne. Można jedynie przypuszczać, że na tych powierzchniach występują mikronierówności, których wysokości są nie większe od ich rozmiarów horyzontalnych.

Z powyższej analizy zdjęć z SEM i TEM wynika, że wraz ze wzrostem liczby cykli OR wzrastają rozmiary horyzontalne mikronierówności, oraz zmniejsza się (zwłaszcza w przypadku elektrod lekko utlenianych) stosunek h/d . Wzrost rozmiarów mikroobektów i zmniejszanie się stosunku h/d , zgodnie z przewidywaniami modelu elektromagnetycznego prowadzi do spadku natężenia SERS-u. Doświadczalnie, jak to przedstawia rysunek 1, taki spadek został potwierdzony. Analiza otrzymanych za pomocą TEM zdjęć replik elektrod lekko utlenianych pozwala wnioskować, że na tych powierzchniach występują mikronierówności względnie wysokie ($h/d > 1$). A zatem wnioski jakie wcześniej wyciągaliśmy z analizy krzywych rozkładu kąтового światła elastycznie rozproszonego o stosunku h/d , okazują się nieprawdziwe.

Zgodnie z przewidywaniami modelu elektromagnetycznego największy sygnał SERS jest spodziewany na powierzchniach, na których występują mikronierówności małe (małe d , małe h), ale względnie wysokie ($h/d > 1$). Dlaczego elektrody słabo utleniane ($U_a = 0.13$ V) i silnie utleniane ($U_a = 0.40$ V) dają prawie taki sam sygnał SERS, mimo że na powierzchni tych pierwszych rozmiary mikroobektów są istotnie mniejsze niż na powierzchni elektrod silnie utlenianych. Otrzymane wyniki doświadczalne wbrew pozorom nie są sprzeczne z przewidywaniami modelu elektromagnetycznego. Na elektrodzie utlenianej do $U_a = 0.13$ V występują wprawdzie małe mikroobiekty (indywidualnie każdy z nich daje duże wzmocnienie), ale są one rzadko rozmieszczone. Gdyby takie małe mikroobiekty były gęsto upakowane, to w związku z dużym wzmocnieniem na każdym indywidualnym mikroobiekcie, sygnał SERS powinien być co najmniej 10-cio krotnie większy od tego jaki występował na rozpatrywanych tu powierzchniach. Na takiej hipotetycznej powierzchni zmieściłoby się bowiem co najmniej 10 razy więcej mikroobektów niż na rozpatrywanych tu rzeczywistych powierzchniach, których obrazy otrzymane za pomocą SEM są przedstawione na rysunkach 3a oraz 4a i b. Takie wnioski są zgodne z literaturowymi danymi [21], z których wynika, że największy SERS dają powierzchnie, na których występują mikronierówności o rozmiarach 10 - 100 nm, gęsto upakowane, ale wyraźnie rozdzielone.

Autor dziękuje Panu prof. dr. hab. F. Rozpłochowi z Instytutu Fizyki UMK w Toruniu za umożliwienie przeprowadzenia badań na SEM i TEM.

LITERATURA

- [1] Fleischmann M. F., Hendra P. J., Hendra A. J., Mc Quillan A. J.: Chem. Phys. Lett., 26 (1974) 163.
- [2] Jeanmaire D. L., Van Duyne R. P.: J. Electroanal. Chem. 84 (1977) 1.

- [3] Albrecht M. G., Creighton J. A.: *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1977) 5215.
- [4] Kudelski A., Bukowska J.: *Wiadomości Chemiczne* 47 (1993) 641.
- [5] Skonieczny J.: *Postępy Fizyki* 35 (1984) 181.
- [6] Birke R.L., Lu T. H., Lombardi J. R. w: *Techniques For Characterization of Electrodes and Electrochemical Processes*, Eds. R.Varma and J. R. Selman (J. Wiley and Sons, Inc., New York 1991).
- [7] Chang R., Furtak T. E.: *Surface Enhanced Raman Scattering* (Plenum, New York 1982).
- [8] Moskovits M.: *Rev. Mod. Phys.* 57 (1985) 783.
- [9] Chang R., Laube B. L.: *CRC Crit. Rev. Solid State Mat. Sci.* 37 (1984) 1.
- [10] Otto A. w: *Light Scattering in Solids IV, Topics in Applied Physics*, Eds. M. Cardona and Güntherodt (Springer, Heidelberg 1984).
- [11] Chang R. K.: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 91 (1987) 296
- [12] Otto A., Mrozek I., Grabhorn H., Akemann W.: *J. Phys. Condens. Matter*, 4 (1992) 1143.
- [13] Barber P. W., Chang R. K., Massoudi H.: *Phys. Rev.* 27 (1983) 7251.
- [14] Otto A., Billmann J., Eickmans J., Ertürk Ü. and Pettenkofer C.: *Surface Sci.* 138 (1984) 319.
- [15] Furtak T. E., Roy D.: *Surface Sci.* 158 (1985) 126.
- [16] Otto A., Borneman T., Ertürk Ü., Mrozek I., Pettenkofer C.: *Surface Sci.* 210 (1989) 363.
- [17] Otto A.: *J. Raman Spectr.* 22 (1991) 743.
- [18] Kruszewski S.: *Surf. Interface Analysis* 21 (1994) 830.
- [19] Bennett H.E., Porteus J.O.: *J. Opt. Soc. Am.* 51 (1961) 123 .
- [20] Daude A., Savary A., Robin S.: *Thin Solid Films* 13 (1972) 255.
- [21] Creighton J. A. w: *Specroscopy of Surfaces* Eds: Clark R. J. H., Hester R. E. (J. Wiley & Sons, New York 1988).

ON THE SURFACE ENHANCED RAMAN SCATTERING ON THE WEAKLY AND STRONGLY ROUGHENED SILVER ELECTRODES

Summary

The influence of changing the surface roughness on SERS signal was investigated. The roughness of silver electrode was changed by variation of parameters of oxidation-reduction (OR) procedure. Author observed that the weakly, as well as some strongly roughened surfaces behaves similarly in SERS phenomenon. From scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) images the sizes of microstructures and their arrangement on considered surfaces were determined. On the basis of obtained results author try to explain why these surfaces behave in such surprising way i. e. seemingly inconsistent with the prediction of electromagnetic model.

O MOŻLIWOŚCI OBSERWACJI ABSORPCJI ŚWIATŁA NA SERS AKTYWNYCH SREBRNYCH ELEKTRODACH

Stefan Kruszewski

Instytut Matematyki i Fizyki, Akademia Techniczno-Rolnicza
ul. Prof. S. Kaliskiego 7, 85-791 Bydgoszcz

Wraz z obniżaniem potencjału SERS aktywnej elektrody oraz w miarę upływu czasu wzrasta nieodwracalnie natężenie odbitego od niej światła. Przeprowadzone badania pozwalają wnioskować, że obserwowany wzrost jest spowodowany nieodwracalnym spadkiem absorpcji światła na SERS aktywnej powierzchni. Obniżenie potencjału oraz proces starzenia powodują także nieodwracalny spadek sygnału SERS. Można przypuszczać, że przyczyną obserwowanych zmian zarówno sygnału SERS jak i absorpcji światła jest nieodwracalny zanik kompleksów aktywne centrum - zaadsorbowana drobina.

Słowa kluczowe: SERS, rozpraszanie Ramana, absorpcja.

1. WSTĘP

Olbrzymie wzmocnienie natężenia ramanowsko rozproszonego światła obserwowane w zjawisku SERS (powierzchniowo wzmocnione rozpraszanie ramanowskie, *ang.*: surface enhanced Raman scattering) jest wynikiem kilku wzajemnie uzupełniających się mechanizmów. Współczynnik obserwowanego wzmocnienia można przedstawić następująco [1, 2]:

$$A = A_{EM} \cdot A_{Chem} \cdot \Theta .$$

A_{EM} jest współczynnikiem wzmocnienia elektromagnetycznego. A_{Chem} oznacza współczynnik rezonansowego wzmocnienia chemicznego. Θ jest czynnikiem, który uwzględnia inne dodatkowe przyczyny obserwowanego wzmocnienia, np. wzrost (w porównaniu z gładką powierzchnią) liczby zaadsorbowanych na chropowatej powierzchni drobin. Wartość wzmocnienia elektromagnetycznego A_{EM} jest określana na podstawie elektromagnetycznego (EM) modelu zjawiska SERS. Zakłada on, że wzmocnienie ramanowsko rozproszonego światła jest wynikiem wzrostu natężenia pola elektrycznego fali światła wzbudzającego i rozproszonego na mikrostrukturach tworzących chropowatą powierzchnię. Wzmocnienie chemiczne jest efektem rezonansowym i może być przedstawione w postaci iloczynu dwóch współczynników wzmocnienia:

$$A_{Chem} = A_{CT} \cdot A_{AS} .$$

A_{CT} oznacza współczynnik tak zwanego *charge transfer (CT) wzmocnienia*. Jest on związany z przejściem elektronu z poziomu Fermiego metalu do pustych stanów zaadsorbowanej drobinie lub z zajętych stanów zaadsorbowanej drobinie do poziomu Fermiego metalu. Współczynnik A_{CT} zależy od częstości wzbudzającego światła i od poten-

cjału elektrody. Związane jest to z dostrajaniem lub odstrajaniem od rezonansu z przejściem CT. Na SERS aktywnej powierzchni w procesie jej aktywacji tworzone są adatomy substratu oraz klastera tych adatomów. Są one nazywane aktywnymi centrami. Drobin adsorbując na aktywnych centrach tworzą kompleksy *aktywne centrum - zaadsorbowana drobina*. Wzbudające światło może wywoływać przejścia CT z aktywnego centrum do drobin lub odwrotnie. Współczynnik rezonansowego wzmocnienia związany z przejściami CT w obrębie ww. kompleksów jest nazywany wzmocnieniem *aktywnych centrów* - A_{AS} . Jego wielkość zależy od częstości wzbudzającego światła i od koncentracji *aktywnych centrów* na powierzchni. Wartość współczynników wzmocnienia A_{CT} i A_{AS} zależy od rodzaju metalu tworzącego substrat oraz od rodzaju adsorbatu. Dla najczęściej badanego układu srebro-pirydyna maksymalne wartości A_{CT} i A_{AS} wynoszą odpowiednio 6 i 8 [3].

Zaobserwowano, że obniżanie potencjału elektrody [4, 5], jak również ogrzewanie [6], oświetlanie [7, 8], obecność tlenu [9] prowadzą do nieodwracalnego spadku sygnału SERS. Obserwuje się także samorzutny nieodwracalny spadek sygnału SERS w miarę upływu czasu [7, 8, 10]. Taka nieodwracalna dezaktywacja SERS aktywnej powierzchni jest spowodowana zmniejszaniem się pod wpływem ww. czynników koncentracji kompleksów *aktywne centrum - zaadsorbowana drobina*.

Skoro wzmocnienie chemiczne ma naturę rezonansową, widmo absorpcji SERS aktywnego układu powinno zawierać pasmo absorpcyjne odpowiadające przejściom CT. Jak dotychczas można znaleźć tylko kilka publikacji [11, 12, 13] informujących o zaobserwowaniu metodami optycznymi szerokiego absorpcyjnego pasma CT. Istnieją też publikacje [14], które informują, że próby obserwacji spodziewanego pasma CT zakończyły się niepowodzeniem. Zatem potwierdzenie za pomocą metod optycznych istnienia w widmie absorpcyjnym SERS aktywnego układu pasma CT wydaje się być kontrowersyjne. Z drugiej strony występowanie takiego absorpcyjnego pasma CT w widmie SERS aktywnego układu zostało ponad wszelką wątpliwość potwierdzone poprzez zastosowanie techniki spektroskopii strat energii elektronów (electron energy loss spectroscopy) [15].

W niniejszej pracy podjęto próbę zaobserwowania absorpcji światła w kompleksach *aktywne centrum - zaadsorbowana drobina pirydyny*, jakie występują na SERS aktywnej srebrnej elektrodzie. Przedstawiono wyniki pomiarów SERS-u i natężenia światła odbitego od SERS aktywnej elektrody srebrnej w zależności od jej potencjału i od czasu jaki upłynął od zakończenia aktywacji elektrody, oraz przedyskutowano zaobserwowane zależności.

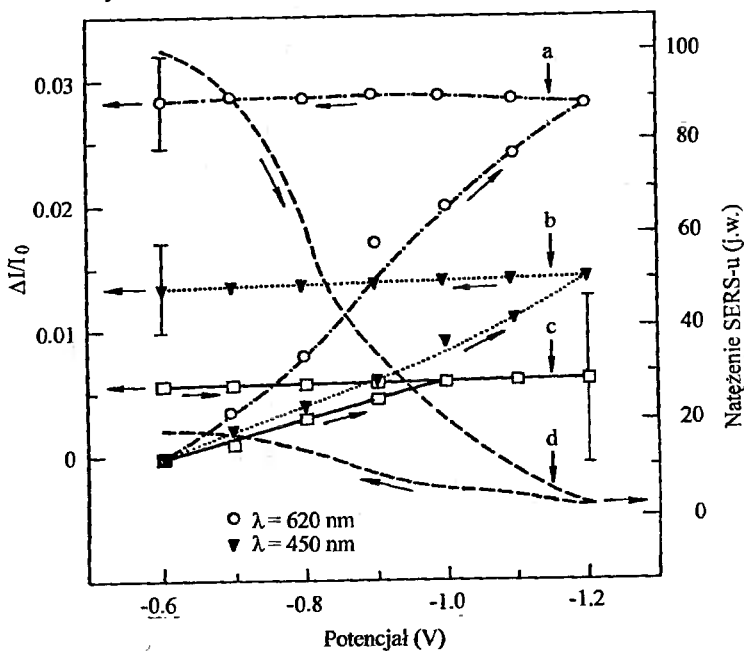
2. UKŁADY POMIAROWE

Układ doświadczalny do obserwacji SERS-u, jak również sposób SERS aktywacji elektrody srebrnej były takie same jak w poprzednich pracach [16, 17]. Pomiar natężenia światła odbitego od SERS aktywnej elektrody przeprowadzano w sposób następujący. Światło z lampy halogenowej po uformowaniu w wiązkę równoległą kierowano prawie prostopadle na powierzchnię SERS aktywnej elektrody srebrnej. Była ona umieszczona dokładnie w środku cylindrycznej szklanej komórki elektrochemicznej. Światło odbite od elektrody rozdzielano za pomocą płytki światłodzielającej na dwie wiązki i ogniskowano na szczelinach wejściowych dwóch monochromatorów dostrojonych odpowiednio do długości fal $\lambda_1 = 620$ nm i $\lambda_2 = 450$ nm. Za szczelinami wyjściowymi monochromatorów umieszczono fotopowielacze, które umożliwiały równoczesny pomiar natężenia światła odbitego dla dwóch różnych długości fali.

Badania przeprowadzono dla srebrnej elektrody zanurzonej w 0.1 M wodnym roztworze KCl z dodatkiem 0.05 M pirydyny, oraz w czystym wodnym roztworze KCl. Potencjał elektrody zmieniano z szybkością 5mV/s w granicach $-1.2 \text{ V} \div +0.18 \text{ V} \div -1.2 \text{ V}$. Potencjały mierzono względem nasyconej elektrody kalomelowej. Podczas każdego cyklu zmian potencjału zachodził proces utleniania i redukcji elektrody, który powodował SERS aktywację elektrody. Natężenie SERS-u oraz natężenie światła odbitego mierzono dla potencjałów elektrody równych oraz mniejszych od -0.6 V .

3. WYNIKI I DYSKUSJA

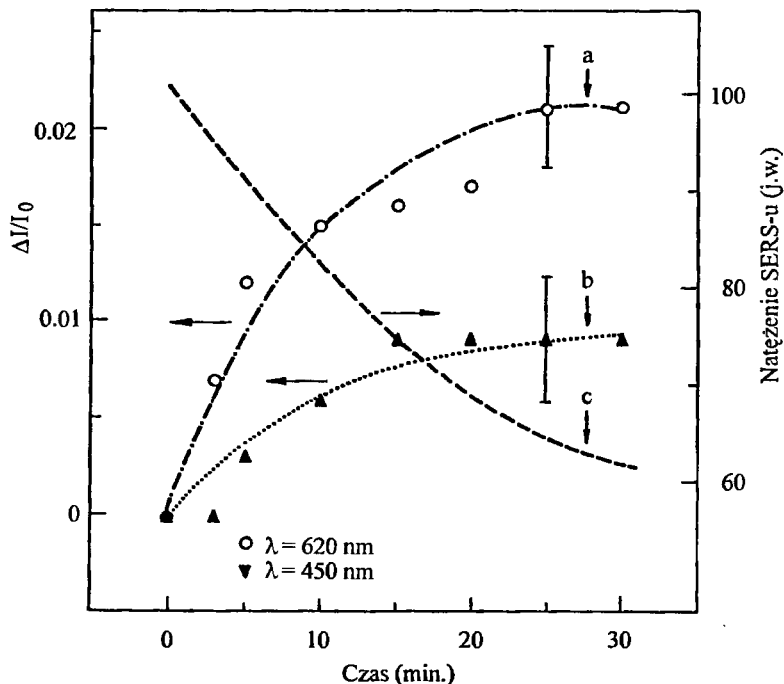
Wyniki pomiarów natężenia światła odbitego od SERS aktywnych elektrod w zależności od potencjału zostały przedstawione na rysunku 1. Wykreślono na nim względne zmiany natężenia światła odbitego $\Delta I/I_0 = (I - I_0)/I_0$. I oznacza natężenie światła odbitego, zaś I_0 natężenie światła odbitego od elektrody o potencjale -0.6 V (dla takiego potencjału elektrody obserwowano największy sygnał SERS).



Rys. 1. Względne zmiany natężenia światła odbitego - $\Delta I/I_0$ od SERS aktywnych elektrod w zależności od ich potencjału zmierzone dla dwóch różnych długości fali: $\lambda_1 = 620 \text{ nm}$ (krzywa a) i $\lambda_2 = 450 \text{ nm}$ (krzywa b). Elektrody były zanurzone i SERS uaktywniane w elektrolicie zawierającym pirydynę (0.1 M KCl + 0.05 M Py). Krzywa c przedstawia analogiczne zmiany obserwowane dla długości fali $\lambda_1 = 620 \text{ nm}$ w przypadku elektrody zanurzonej i uaktywnianej w samym elektrolicie (0.1 M KCl). Krzywa d przedstawia natężenie SERS-u pulsacyjnego pasma pirydyny (1008cm^{-1}). Pomiary w każdym przypadku zostały przeprowadzone po 3 cyklach SERS aktywacji elektrody

Krzywe a oraz b przedstawiają względne zmiany natężenia światła odbitego od SERS aktywnej elektrody zanurzonej w elektrolicie zawierającym pirydynę (0.1 M KCl + 0.05 M Py). Krzywa a przedstawia względne zmiany natężenia światła odbitego o długości fali $\lambda_1 = 620$ nm, zaś krzywa b o długości $\lambda_2 = 450$ nm. Z kolei krzywa c przedstawia dla $\lambda_1 = 620$ nm analogiczne zależności zarejestrowane dla SERS aktywnej elektrody zanurzonej w samym elektrolicie (0.1 M KCl). Pomiary, na podstawie których wykreślono przedstawione na rysunku 1 krzywe, zostały przeprowadzone podczas 4 cyklu zmian potencjału, tj. po 3 cyklach SERS aktywacji. Rysunek 1 zawiera także krzywą zależności natężenia SERS-u od zmian potencjału (krzywa d). Została ona wykreślona dla pulsacyjnego pasma pirydyny (1008 cm^{-1}).

Przeprowadzono również pomiary natężenia światła odbitego od SERS aktywnej elektrody w zależności od czasu. Pomiary zostały przeprowadzone przy potencjale -0.6 V po 3 cyklach SERS aktywacji. Na rysunku 2 wykreślono względne zmiany natężenia światła odbitego $\Delta I/I_0$ w zależności od czasu (krzywe a i b). Czas mierzono od momentu przerwania na potencjale -0.6 V procesu jego zmian. I_0 oznacza zatem natężenie światła odbitego w chwili początkowej (tj. dla $t = 0$). Rysunek 2 zawiera również krzywą zależności sygnału SERS od czasu (krzywa c).



Rys. 2. Względne zmiany natężenia światła odbitego $\Delta I/I_0$ od SERS aktywnych elektrod w zależności od czasu dla dwóch różnych długości fali $\lambda_1 = 620$ nm (krzywa a) i $\lambda_2 = 450$ nm (krzywa b). Elektrody były zanurzone i SERS uaktywniane w elektrolicie zawierającym pirydynę (0.1M KCl + 0.05M Py). Krzywa c przedstawia natężenie SERS-u (pulsacyjne pasmo pirydyny - 1008 cm^{-1}) w zależności od czasu. Pomiary zostały przeprowadzone po 3 cyklach SERS aktywacji elektrod

Na podstawie zależności przedstawionych na rysunkach 1 i 2 można wnioskować, że zaobserwowane zmiany natężenia światła odbitego są skorelowane ze zmianami sygnału SERS. Spadek natężenia SERS-u obserwowany podczas obniżania potencjału jest spowodowany odstrajaniem się od rezonansu z przejściem CT (spadek wzmacnienia A_{CT}), oraz zmniejszaniem się koncentracji kompleksów *aktywne centrum - zaadsorbowana drobina* (spadek wzmacnienia A_{AS}). Obserwowany wraz z upływem czasu spadek natężenia SERS-u jest związany ze zmniejszaniem się koncentracji kompleksów *aktywne centrum - zaadsorbowana drobina* (spadek wzmacnienia A_{AS}). Zatem można przypuszczać, że zaobserwowany wraz z obniżaniem potencjału i upływem czasu nieodwracalny wzrost natężenia światła odbitego od SERS aktywnej elektrody (z zaadsorbowanymi drobinami pirydyny) jest spowodowany nieodwracalnym zanikiem absorbujących światło kompleksów *aktywne centrum - zaadsorbowana drobina pirydyny*. W przypadku elektrody, na powierzchni której nie występowały kompleksy *aktywne centrum - zaadsorbowana drobina pirydyny*, praktycznie nie obserwowano wzrostu natężenia światła odbitego wraz z obniżaniem potencjału. Widoczny na rys. 1 (krzywa c) niewielki wzrost mieści się bowiem w granicach błędu pomiaru. Może to przemawiać za słusznością hipotezy, że w kompleksach *aktywne centrum - zaadsorbowana drobina pirydyny* zachodzi absorpcja światła oraz że ich koncentracja wpływa na natężenie światła odbijanego od SERS aktywnej elektrody.

Rozpatrzmy inne możliwości wzrostu natężenia światła odbijanego od SERS aktywnej elektrody. Powierzchnia SERS aktywnej elektrody jest chropowata. Zatem w przeprowadzonych badaniach mierzono tylko natężenie składowej zwierciadlanej światła odbitego od chropowatej powierzchni. W zasadzie chropowatość elektrody nie zmienia się [18] podczas zmian potencjału w niefaradajowskim przedziale zmienności potencjału, ale minimalnych zmian chropowatości nie można całkowicie wykluczyć. Obserwowany wzrost składowej zwierciadlanej mógłby być spowodowany minimalnym wygładzaniem powierzchni elektrody. W celu rozważenia, czy ewentualne minimalne zmiany chropowatości mogą być odpowiedzialne za obserwowany wzrost natężenia światła odbitego, przeprowadzono badania dla światła o dwóch istotnie różnych długościach fali. Z przedstawionych na rysunkach 1 i 2 zależności wynika, że zmiany natężenia światła odbitego (ściślej natężenia składowej zwierciadlanej) są większe dla światła czerwonego ($\lambda_1 = 620$ nm) niż dla światła fioletowego ($\lambda_2 = 450$ nm).

Na podstawie teorii rozpraszania światła, jak również na podstawie wyników badań doświadczalnych [19, 20], można wnioskować, że światło fioletowe jest bardziej czułe na zmiany chropowatości niż światło czerwone. Zatem dla światła fioletowego ($\lambda_2 = 450$ nm) powinniśmy zaobserwować większe zmiany natężenia światła odbitego niż dla światła czerwonego ($\lambda_1 = 620$ nm). Przeprowadzone badania pokazują, że w przypadku rozważanych tu elektrod jest dokładnie odwrotnie. Można zatem wnioskować, że obniżanie potencjału oraz starzenie SERS aktywnej elektrody wywołują spadek absorpcji światła, zwłaszcza czerwonego. Można wymienić następujące przyczyny zmniejszania się absorpcji światła na SERS aktywnej elektrodzie: (1) dyskutowany powyżej spadek koncentracji absorbujących światło kompleksów *aktywne centrum - zaadsorbowana drobina pirydyny*, (2) usuwanie z powierzchni elektrody resztkowych ilości chlorku srebra niezredukowanego w procesie redukcji, (3) minimalne zmiany chropowatości, które powodują spadek absorpcji światła przez plazmon powierzchniowy. Przeprowadzone badania nie pozwalają rozstrzygnąć, która z powyższych możliwości zachodzi na SERS aktywnej powierzchni. Być może wszystkie trzy. Jest możliwe, że następuje także niewielki wzrost składowej zwierciadlanej światła odbitego spowodowany minimalnymi zmianami chropowatości (wygładzanie). Tym niemniej przeprowadzone badania wydają

się dowodzić, że zaobserwowany wzrost natężenia światła odbitego podczas obniżania potencjału oraz w procesie starzenia elektrody jest spowodowany przede wszystkim spadkiem absorpcji światła na SERS aktywnej elektrodzie.

LITERATURA

- [1] Otto A.: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 29, 329 (1983).
- [2] Otto A.: Light Scattering in Solids IV, Topics in Applied Physics, ed. by M. Cardona and Güntherodt, Springer, Heidelberg (1984).
- [3] Kudelski A., Bukowska J., Jackowska K.: J. Raman Spectrosc. 25, 153 (1994).
- [4] Lazorenko-Manewich R. M., Marinyuk V. V., Kolotyркиn Y. M., Dokl. Akad. Nauk SSR 244, 641 (1979).
- [5] Owen J. F., Chen T. T., Chang R. K., Laube B. L.: Surface Sci. 131, 195 (1983).
- [6] Macomber S. H., Furtak T. E.: Solid State Commun. 45, 267 (1983).
- [7] Kruszewski S., Skonieczny J.: Opt. Appl. 23, 51 (1993).
- [8] Kudelski A., Bukowska J.: Spectrochim. Acta 51A, 573 (1995).
- [9] Nicolai S. H. A., Rubim J. C.: Vib. Spectrosc. 7, 175 (1994).
- [10] Furtak T. E., Roy D.: Phys. Rev. Lett. 50, 1301 (1983).
- [11] Pettinger B., Wenning U., Kolb D. M.: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82, 1326 (1978).
- [12] Yamada H., Nagata H., Toba K., Nakao Y.: Surf. Sci. 182, 269 (1987).
- [13] Park B., Lee S. D., Kim M. S., Kim Y. D.: J. Korean Phys. Soc. 26, 693 (1993).
- [14] Kannen G., Bilmes S. A., Otto A.: Electrochim. Acta 34, 1147 (1989).
- [15] Schmeisser D., Demuth J. E., Avouris P.: Chem. Phys. Lett. 87, 324 (1982).
- [16] Kruszewski S., Skonieczny J.: Acta Phys. Polon. A 80, 611 (1991).
- [17] Kruszewski S.: Surf. Interface Analysis 21, 830 (1994).
- [18] Wetzell H., Gerischner H., Pettinger B.: Chem. Phys. Lett. 78, 392 (1981).
- [19] Bennett H. E., Porteus J. O.: J. Opt. Soc. Am. 51, 123 (1961).
- [20] Daude A., Savary A., Robin S.: Thin Solid Films 13, 255 (1972).

ON THE POSSIBILITY OF OBSERVING LIGHT ABSORPTION ON THE SERS-ACTIVE SILVER ELECTRODES

Summary

The intensity of light reflected from the SERS-active electrode was measured as a function of the potential and time. The different possible reasons of observed changes of reflected light intensity are discussed. The performed investigations permit to conclude that the observed irreversible increase of intensity of reflected light is caused by irreversible decrease of light absorption. It is well known that the decreasing of potential and ageing of the electrode cause also irreversible changes of the SERS signal. It seems that the origin of observed irreversible variations of both SERS signal and light absorption on SERS-active system is the same - the irreversible decay of *active site - adsorbed molecule complexes*.

MODELOWANIE TARCIA NA POWIERZCHNIACH CIAŁ STAŁYCH

Leszek Wojtczak

Katedra Fizyki Ciała Stałego, Uniwersytet Łódzki
ul. Pomorska 149/153, 90-236 Łódź

Modelowanie tarcia na poziomie struktur nanometrycznych polega na określeniu współczynnika tłumienia drgań sprzężonych oscylatorów, które charakteryzują poruszające się względem siebie ciała pobudzone do drgań przez oddziaływanie międzycząsteczkowe na chropowatych powierzchniach. Tarcie, określone wówczas przez współczynnik tłumienia powstaje w wyniku rozpraszania energii przejmowanej w ośrodku opisywanym przez pola fizyczne związane z własnościami powierzchni. Siła tarcia, makroskopowo proporcjonalna do prędkości przesuwających się ciał, w przypadku bardzo powolnego ruchu wywołuje szarpnięcia o dość dużej amplitudzie, wyprowadzające nieregularność ruchu w jego początkowej fazie.

Słowa kluczowe: tarcie powierzchniowe, szorstkość, chropowatość powierzchni, tłumiony oscylator harmoniczny, struktury nanoskopowe.

*Artykuł dedykowany doc. dr. Mikołajowi Rozwadowskiemu
z okazji jubileuszu 40-lecia pracy naukowej*

1. WPROWADZENIE

Klasyczne, makroskopowe ujęcie opisu zjawiska tarcia polega na spostrzeżeniu, że ruch ciała na powierzchni podłoża zachodzi pod wpływem siły, której jedna ze składowych jest proporcjonalna do nacisku przyłożonego prostopadle do powierzchni wyznaczonej przez trajektorię ciała i działa podczas ruchu w kierunku przeciwnym do jego prędkości. Jest to siła tarcia scharakteryzowana przez potencjał oddziaływania oraz topografię powierzchni za pomocą współczynnika tarcia, którego własności odzwierciedlają tę charakterystykę.

W skali nanometrycznej [1, 2] podstawowa, przytoczona powyżej definicja nie traci swej aktualności, uściślają się jedynie pojęcia topografii i potencjału.

Topografia oznacza tutaj rozłożenie atomów w płaszczyznach równoległych do powierzchni w taki sposób, aby energia wewnętrzna powstałej konfiguracji była najmniejsza przy uwzględnieniu potencjału oddziaływań międzycząsteczkowych ciała wraz z ich specyfiką w obszarze przypowierzchniowym. Rzeczywisty kontur powierzchni wykazuje stochastyczne odchylenia od idealnej płaszczyzny, które odpowiadają określonej charakterystyce powierzchni nazywanej jej chropowatością [3]. Potencjał charakteryzuje oddziaływanie międzycząsteczkowe lub międzycząsteczkowe uwzględniając jednocześnie periodyczność sieci krystalicznej oraz jej zaburzenia wywołane chropowatością.

Z punktu widzenia termodynamiki zjawisko tarcia jest bezpośrednio związane z rozpraszaniem energii poruszającego się ciała i jej przekazem do podłoża lub, ogólniej, do otoczenia, które stanowi termostat dla dysypacji energii następującej wskutek tłumienia drgań atomów [4,5]. Stąd też dla opisu zjawiska tarcia istotne znaczenie przypada określeniu charakterystyk tłumienia, w szczególności, tłumienia drgań atomów powierzchniowych.

Siła tarcia jest w ten sposób miarą rozproszonej podczas ruchu energii, przy czym mechanizmem odpowiedzialnym za to rozproszenie jest tłumienie drgań pobudzonych dzięki przekazywanej energii. W ujęciu skali nanometrycznej klasyczny opis tłumienia poprzez fenomenologiczne założenie o proporcjonalności siły tarcia do prędkości okazuje się usprawiedliwiony jako wynik uśrednienia mechanizmów rozważanych w ujęciu teorii kwantowych. Tarcie jest zatem czynnikiem uzupełniającym w samo-uzgodniony sposób opis ruchu ciała wynikający z pierwotnego faktu ruchu w polu potencjału oddziaływania międzyatomowego po chropowatej powierzchni.

2. MODEL SIŁ TŁUMIENIA

Można dość ogólnie przyjąć, że zjawisko tłumienia polega na oporze ośrodka wobec ruchu ciała zanurzonego w ośrodku na skutek tego ruchu. Obraz klasyczny przeniesiony w warunki skali atomowej wymaga definicji ośrodka, który znajduje swe odwzorowanie w oddziaływaniu cząstki z jej polem [4]. Jest to wówczas zjawisko równoważne występowaniu siły tłumienia stowarzyszonej z obecnością sił stochastycznych powodujących tłumienie wskutek chaotycznego rozkładu faz składowych fal parcjalnych pola [6]. W przypadku struktur atomowych egzemplifikacja przytoczonego modelu może polegać na interpretacji pola odpowiedzialnego za tłumienie jako pola sprzężonych fononów propagujących się wzdłuż trajektorii cząstki [5].

Oddziaływanie cząstki z polem sprężystym wywołuje zmianę trajektorii cząstki w dwojaki sposób: przez występowanie dodatkowo siły proporcjonalnej do prędkości oraz siły stochastycznej zewnętrznej w stosunku do drgań oscylacyjnych cząstki w efektywnej postaci równania ruchu. Współczynnik tłumienia związany wówczas z wyrazem proporcjonalnym do prędkości jest określony przez pierwiastek z iloczynu współczynnika sprężystości i gęstości ośrodka. Zachowuje on w ten sposób swoją makroskopową charakterystykę, przenosząc jednocześnie odzwierciedlenie natury kwantowej na strukturę siły stochastycznej, która jest liniową kombinacją funkcji własnych opisujących drgania własne pola sprężystego. Współczynniki rozwinięcia stanowią zbiór liczb losowych zapewniając w ten sposób przypadkowość występującej siły, która znika w swej średniej wartości, choć generuje nieznikające rozwiązania szczególnie równania różniczkowego opisującego trajektorię ruchu.

Wartości własne i funkcje własne pola zależą od własności powierzchni, w istocie od jej chropowatości ze względu na warunki brzegowe wyznaczające poszczególne rozwiązania. Sprężenie cząstki i pola nadaje tym warunkom dodatkowo charakter zależności samo-uzgodnionych. W ten sposób ośrodek może być traktowany jako zbiór quasi-cząstek o charakterystykach określonych przez moduł sprężystości i gęstość ośrodka makroskopowego oraz topografię jego powierzchni. Dysypacja jest więc przekazem energii przez cząstkę quasi-cząstkom pola wskutek zderzeń niesprężystych, przy czym warunkiem dysypacji jako procesu nieodwracalnego jest rozłożenie energii na bardzo dużą liczbę

quasi-cząstek, z których każda doznaje w ten sposób bardzo małego przyrostu energii poprzez nieznaczne zwiększenie amplitud drgań atomów. Zjawiskiem obserwowanym na zewnątrz jest wtedy zwiększenie średniego kwadratu wychylenia atomów z położenia ich równowagi, tzn. wzrost temperatury ośrodka.

Współczynniki występujące w wyrażeniu określającym siłę stochastyczną jako liniową kombinację funkcji własnych pola są proporcjonalne do współczynnika tłumienia. Tak więc, występowanie siły stochastycznej jest spójne z obecnością siły tłumienia proporcjonalnej do prędkości. Siła stochastyczna nie występuje w układzie bez tłumienia. Jednakże, dalszym warunkiem występowania siły stochastycznej jest żądanie, aby współczynniki rozwinięcia nie znikwały jednocześnie. Jest to zawsze spełnione w przypadku ujęcia na poziomie kwantowym. W układach makroskopowych siła stochastyczna może nie występować, o ile zaś występuje, jej pochodzenie jest związane z własnościami komutacji współrzędnych kanonicznych.

Przedstawiona interpretacja sprzężenia cząstki i pola dotyczy jedynie własności mechanicznych, sprężystych. Wydaje się, że sytuacja jest interesująca w sposób szczególny, jeśli zwrócić uwagę na zwykle występujące w przyrodzie sprzężenia pól. Tak jest również w przypadku opisu tłumienia w konkretnym ośrodku, gdzie na poziomie nanometrycznym odgrywa rolę fakt, że atom ma określony rozkład ładunku elektrycznego, którego gęstość powierzchniowa wpływa na charakter oddziaływań. Przede wszystkim jednak ma znaczenie ze względu na sprzężenie pola sprężystości oraz pola elektromagnetycznego generowanego przez poruszające się ładunki. Dobrą ilustrację stanowi tutaj opis tłumionych drgań harmonicznych elementarnych dipoli elektrycznych w polu Lorentza na powierzchni kryształu ze względu na polaryzację ładunku elektrycznego jonów oraz chmury elektronowej [7].

Wpływ siły stochastycznej na zachowanie się amplitudy drgań atomów powierzchniowych prowadzi do uwypuklenia roli szumu kwantowego nie tylko w procesie tłumienia, lecz także w zjawisku tarcia, jego mikroskopowej naturze oraz pozornie zadziwiających zachowaniach dla bardzo małych prędkości przesuwających się ciał, czy też dla wielokrotnie powtarzających się cykli prowadzących do efektu zmęczenia materiałowego. W aspekcie własności rozwiązań dla amplitudy harmonicznego oscylatora tłumionego i pozostającego pod działaniem siły o periodycznie zmiennych składowych spektroskopowy obraz zachowania się amplitudy, której wychylenia stanowią szum kwantowy, jest obrazem złożenia lorentzowskich linii widmowych o szerokościach połówkowych określonych przez współczynnik tłumienia. Oprócz oczywistych związków pomiędzy tłumieniem a szerokością widm szum kwantowy może być uznany jako źródło fluktuacji rozpraszanej energii [8].

3. MODEL SIŁ TARCIA

Siła tarcia jest proporcjonalna do współczynnika tłumienia. Zatem, wśród warunków modelowania zjawiska tarcia warunek prowadzący do modelu oscylatora tłumionego jest niezbędny i podstawowy. Modelowanie tarcia na powierzchniach ciał stałych obejmuje ponadto modelowane przedstawienie chropowatości powierzchni oraz określenie oddziaływania atomu znajdującego się na powierzchni z ciałem poruszającym się po tej powierzchni.

W modelach używanych w teoriach tarcia na poziomie zjawisk atomowych ciało poruszające się jest reprezentowane przez jego mały element, najlepiej pojedynczy atom, który z jednej strony znajduje się w efektywnym polu oddziaływania z pozostałymi elementami tego ciała, z drugiej strony oddziałuje z atomami na chropowatej powierzchni [9]. Tak więc, modelowanie tarcia jest złożeniem oddziaływania cząstka-atom na chropowatej powierzchni oraz oddziaływania cząstka-obiekt przez nią reprezentowanego w polu odpowiedzialnym za tłumienie drgań.

Szczególnym przypadkiem jest zjawisko tarcia występujące w układzie, gdy po powierzchni o strukturze krystalicznej porusza się również kryształ. Układ może być wtedy opisany za pomocą zbioru oscylatorów sprzężonych, który obejmuje obie wzajemnie przesuwające się części, jako części jednego obiektu. Podłoże i kryształ po nim poruszający się stanowią wówczas dwa podukłady związane wzajemnie poprzez warunki brzegowe zadane na powierzchni tarcia [10, 11].

Z formalnego punktu widzenia układ dwóch kryształów wzajemnie przesuwających się względem pewnej, rozdzielającej je powierzchni jest opisany przez potencjał kinematyczny dla sprzężonych oscylatorów zanurzonych w polu odpowiedzialnym za efekt tłumienia. W ten sposób funkcja Lagrange'a składa się z trzech części: potencjału kinematycznego opisującego oddziaływanie odpowiadające siłom zachowawczym, funkcji Lagrange'a pola oraz potencjału zawierającego sprzężenie pola z oscylatorem reprezentującym poruszający się kryształ [5]. Przyjęty potencjał kinematyczny stanowi formalny punkt wyjścia dla obliczeń modelowych, tj. otrzymania równań ruchu oraz ich rozwiązania. Procedura pozwala także wydzielić tę część energii, która ulega rozproszeniu. Wielkość ta obliczona na jednostkę czasu jest równoważna mocy układu wyrażonej przez iloczyn prędkości przesuwających się ciał i średniej siły tarcia. W ten sposób zostaje też formalnie zdefiniowana siła tarcia [10].

Technika funkcji Greena zastosowana w celu znalezienia równań ruchu pozwala na ich sformułowanie w takiej postaci, w której podukłady są opisane przez niezależne równania ruchu, przy czym wzajemny wpływ podukładów jest uwzględniony w formie warunków brzegowych o dynamicznej charakterystyce umożliwiającej zmianę warunków na skutek i podczas zachodzącego procesu [12, 13]. Rozwiązania wymagają więc obliczeń samo-uzgodnionych dla obu podukładów. Metoda wskazuje jednakże na możliwość takiej interpretacji dla otrzymanej formalnie konstrukcji, która usprawiedliwia przyjmowane zazwyczaj przejrzyste i proste modelowanie obu podukładów w sposób niezależny, natomiast uwzględnia ich wzajemne oddziaływanie za pomocą efektywnego potencjału powierzchniowego.

Ruch elementu poruszającego się ciała zachodzi więc pod działaniem sił zachowawczych określonych przez efektywny potencjał powierzchniowy, w zasadzie periodyczny, choć o zaburzonej periodyczności ze względu na chropowatość powierzchni. W tym ostatnim przypadku efektywny potencjał powierzchniowy może być przyjęty w postaci rozwinięcia fourierowskiego względem funkcji periodycznych opisujących potencjał powierzchniowy idealnej struktury o różnych okresach jej powtarzalności w obszarze dwu-wymiarowej powierzchni. Zbiór współczynników rozwinięcia stanowi wtedy parametryzację potencjału, wybraną w taki sposób, aby kształt potencjału pozostawał optymalny względem charakterystyki konkretnej próbki. Zakłada się przy tym zwykle, że potencjał powierzchniowy odzwierciedla topografię powierzchni, na przykład, obserwowaną w skaningowym mikroskopie tunelowym.

Opis oddziaływań reprezentatywnego elementu poruszającego się ciała z innymi jego elementami stanowi zagadnienie niezależnego rozważenia własności drugiego z podukładów. Z punktu widzenia opisu tarcia wnosi to dodatkowy przyczynek do efektywnej siły wypadkowej występującej w równaniu ruchu opisywanego elementu. Modelowanie w tym przypadku obejmuje zazwyczaj sprzężenie oscylatorów harmoniczych, aczkolwiek zastosowanie przybliżenia oscylatorów pseudo-harmoniczych nie zmieniającego formalnej postaci równań, wnosi w przybliżony, lecz bardzo wygodny sposób przyczynek do współczynników równań, który jest równoważny oddziaływaniom anharmonicznym odzwierciedlającym rzeczywisty kształt potencjału międzyatomowego. W szczególnych przypadkach potencjał ten jest przyjmowany w postaci potencjału Lenarda-Jonesa, zmodyfikowanego potencjału van der Waalsa bądź potencjału Morse'a, który jest szczególnie wygodny w praktycznych obliczeniach efektów anharmoniczych [14].

Podstawowe równanie ruchu dla opisu zjawiska tarcia jest więc, w dobrym przybliżeniu, równaniem dla tłumionego oscylatora harmonicznego o efektywnej stałej siłowej uwzględniającej wpływ efektów anharmoniczych i znajdującego się pod działaniem siły zewnętrznej o składowej stochastycznej oraz składowej odpowiedzialnej za oddziaływanie poruszającego się ciała z podłożem. Taka też forma tego równania jest przyjmowana w praktycznych obliczeniach. Potencjał powierzchniowy bywa ustalony jako liniowa kombinacja periodycznych funkcji trygonometrycznych lub złożenia paraboli centrowanych na węzłach sieci oraz zszywanych w obszarze międzywęzłowym, co odpowiada funkcji o silnej nieliniowości, która jest przyczyną występowania tarcia.

Interesująca wydaje się propozycja przedstawienia postaci równania ruchu dla opisu tarcia na poziomie modelu Zwanziga [15], gdzie równanie opisujące trajektorię jednego z atomów znajdujących się w liniowym łańcuchu oscylatorów harmoniczych jest wyprowadzone poprzez eliminację wszystkich współrzędnych z wyjątkiem współrzędnej rozpatrywanego atomu. Ten sposób postępowania pozwala na pełne określenie potencjału powierzchniowego na drodze konkurencyjnej do wspomnianego ujęcia w technice funkcji Greena [12].

4. UWAGI O ZASTOSOWANIACH

Podstawowa charakterystyka zjawiska tarcia obejmuje przede wszystkim siłę tarcia lub raczej współczynnik tarcia, jeśli przyjąć, że średnia wartość siły tarcia jest proporcjonalna do prędkości przesuujących się względem siebie ciał. Skuteczniej jednak można charakteryzować tarcie na podstawie fourierowskiej analizy kształtu sygnału, szerokości połówkowej linii widmowych, zachowania się średniego kwadratu amplitudy wychylenia atomów z ich położeń równowagi, chropowatości powierzchni; są to jednocześnie przesłanki dla pełnego opisu procesu rozpraszania energii. Odpowiednia charakterystyka zjawiska pozwala na wybór odpowiednich technik eksperymentalnych w badaniach podstawowych oraz na określenie obszaru zastosowania rozwijanych w tym zakresie modeli i metod teoretycznych do problemów technicznych. Nie ulega bowiem wątpliwości, że zjawisko tarcia na poziomie atomowym odgrywa istotną rolę w technice [16], szczególnego zaś znaczenia nabiera w kontekście wszelkiego rodzaju aparatury produkowanej w procesie postępującej miniaturyzacji.

Zadaniem współczesnej nauki o tarcu jest dążenie do sterowania wytwarzaniem układów o kontrolowanym zachowaniu się ich własności, w tym także współczynnika

tarcia. Oznacza to eliminację tarcia, jego zmniejszenie, lecz również jego zwiększenie w pewnych warunkach pracy, w licznych zaś przypadkach ustalenie jego jednorodnej wartości na dostatecznie dużym obszarze powierzchni kontaktów i styków. W skali nanometrycznej szereg zagadnień wymaga, ponadto, uwypuklenia [17, 18, 19], które dopiero na tym poziomie stają się widoczne. Są to własności, dla przykładu, siły wiązań molekularnych, niesprężystej deformacji struktury oraz dekorowanie powierzchni w procesie domieszkowania lub przypadkowych zanieczyszczeń. Stąd też podstawowe badania zjawiska tarcia stają się częścią problematyki reologii i tribologii bardzo cienkich warstw różnorodnych związków organicznych, stanowiących smary przemysłowe. Badania te angażują współczesne metody fizyczne wykorzystujące mikroskopię sił atomowych, skaningową mikroskopię tunelową, dyfuzyjne rozpraszanie niskoenergetycznych elektronów oraz liczne ich modyfikacje przystosowujące do ukierunkowanych pomiarów w zakresie poznania i wykorzystania mechanizmów tarcia.

Pomiary sił tarcia wskazują na ich zależność od chropowatości powierzchni oraz jej pokrycia warstwą smaru, następnie, od nacisku, temperatury, względnej wilgotności oraz występowania warstwy zwilżonej bądź adsorbowanej na powierzchni. Okazuje się, że siły przylegania oraz siły tarcia są w pewien sposób skorelowane, przy czym prawdopodobny mechanizm tarcia powierzchniowego wydaje się być bardziej związanym z histerezą adhezji względem przyłożonego obciążenia niż samym efektem przylegania. Przytoczone właściwości tarcia ilustrują możliwości ich wykorzystania przy projektowaniu odpowiednich warunków narastania obciążeń lub optymalnej temperatury pracy maszyn, podczas których tarcie, a także związany z nim proces dyssypacji energii, zachowa przewidywany przebieg.

Odkrycie silnie nieregularnego zachowania się tarcia suchego o wysokich, ostrych maksimach współczynnika tarcia w obszarze bardzo małych prędkości oświetliło mechanizm dużych progów tarcia spoczynkowego [20]. Wyjaśnienie zaś występujących osobliwości poprzez związek z periodycznością potencjału powierzchniowego pozwala na ich usunięcie w praktyce poprzez kontrolowaną dekorację powierzchni. Podobne w swej wymowie zastosowań praktycznych wydaje się zjawisko migracji defektów, które zgromadzone wzdłuż pewnych linii stwarzają niebezpieczeństwo zmęczenia materiałowego. Eliminacja szarpnięć i pęknięć w skali makroskopowej odbywa się więc poprzez odpowiednie zabezpieczenia pozwalające na kontrolowane sterowanie procesem tarcia w skali nanometrycznej.

Wydaje się, że warto wśród zastosowań podkreślić jeszcze aspekt użycia przykładu zjawiska tarcia dla ilustracji fundamentalnych teorii dyssypacji energii. W tym zakresie szczególnie interesujące wydają się próby uwzględnienia sił dyssypatywnych w mechanice hamiltonowskiej określonej na zdeformowanej przestrzeni fazowej.

Oczywiście, przedstawiony model tarcia powierzchniowego jest jednym z najprostszych, oddającym jednakże wszystkie najważniejsze cechy charakterystyczne zjawiska. Istnieje wiele jego udokładnień i rozszerzeń. Podstawowa konstrukcja wymaga też dalszego jej rozwoju, choć stanowi już teorię, która pozwala na zrozumienie działania wielu różnych mechanizmów oraz przewidywanie innych efektów, często niedostępnych jeszcze dla doświadczenia i praktyki.

Podziękowanie

Przedstawiony przegląd, szczególnie jego oryginalne fragmenty, powstał i został uporządkowany na podstawie wykładów seminaryjnych wygłoszonych przez autora artykułu w Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systemes, URA CNRS 855, ENISE, St. Etienne w ramach programu TEMPRA sponsorowanego przez Region Rhône-Alpes. Uczestnikom tych seminariów: Profesorowi Jaques Rousseau, Profesorowi Wiesławowi Rakowskiemu, dr. Tadeuszowi Balcerzakowi oraz dr. Grzegorzowi Wiatrowskiemu pragnę serdecznie podziękować za liczne i owocne dyskusje, które niewątpliwie przyczyniły się do powstania także niniejszego artykułu. Niniejszy tekst pozostaje komplementarny względem referatu wygłoszonego podczas XX Jesiennej Szkoły Tribologicznej w Spale'95 [20].

LITERATURA

- [1] Siegal R. W.: *J. Phys. Chem. Solids* 55 (1994) 1097.
- [2] Singer I. L.: *J. Vac. Sci. Technol. A* 12 (1994) 2605.
- [3] Zasada I., Wojtczak L.: *Bull. Soc. Sci. Lettres Łódź, Sér. Rech. Deform.*, XVIII (1995) 93.
- [4] Yurke B.: *Am. J. Phys.*, 54 (1986) 1133.
- [5] Harris E.: *Phys. Rev.*, B42 (1990) 3685.
- [6] Rowlands G.: *Phys. Stat. Solidi (b)* 107 (1981) 157.
- [7] Janowicz M.: *Open Systems and Information Dynamics*, 2 (1993) 13.
- [8] Wiatrowski G.: *Bull. Soc. Sci. Lettres Łódź, Sér. Rech. Deform.*, XVIII (1995) 79.
- [9] Helman J. S., Baltensperger W., Hołyst J. A.: *Phys. Rev.*, B49 (1994) 3831.
- [10] Sokoloff J. B.: *Phys. Rev.*, B42 (1990) 760; *J. Appl. Phys.*, 72 (1992) 1262.
- [11] Frenkel Y. I.: Kontorova T., *Zh. Exp. Teor. Fiz.*, 8 (1938) 1340.
- [12] Bell B., Madhukar A.: *Phys. Rev.*, B14 (1976) 4281.
- [13] Kierul J., Wojtczak L.: *Acta Phys. Hung.*, 65 (1989) 25.
- [14] Wiatrowski G., Wojtczak L.: *Bull. Soc. Sci. Lettres Łódź, Sér. Rech. Deform.*, XVIII (1995) 57.
- [15] Zwanzig R.W.: *J. Chem. Phys.*, 32 (1960) 1173.
- [16] Singer I.L. in: *Dissipative Processes in Tribology*, Eds. D. Dowson et al., Elsevier Science B.V., (1994) s.2.
- [17] Yoshizawa H., You-Lung Chen, Israelachvili J.: *Wear*, 168 (1993) 161.
- [18] Streator J. L. in: *Dissipative Processes in Tribology*, Eds. D. Dowson et al., Elsevier Science B.V., (1994) s.173.
- [19] Wiatrowski G., L. Wojtczak in: *Surface Morphology*, Eds. J. Rousseau, L. Wojtczak, ENISE, 1995 (w opracowaniu redakcyjnym).
- [20] Wiatrowski G., Wojtczak L., Mathia T.: *Materiały Konferencyjne XX Jesiennej szkoły Tribologicznej, Tribologia a Inżynieria Powierzchni, Spała (1995)*, s.19.

FRICION MODELLING ON SOLID SURFACES

Summary

Friction modelling on nanophase structures consists in determining the damping coefficient of the coupled oscillators which characterize the sliding bodies stimulated to vibrations by means of interatomic interaction on rough surfaces. The friction determined in this case by the damping coefficient is a manifestation of the dissipation of energy into the medium characterized by physical fields connected with the surface properties. The friction force, which is macroscopically proportional to the sliding bodies velocity, causes stick-slips in the case of very slow movement.

WPLYW CIENKICH WARSTW SMARU MINERALNEGO NA WŁASNOŚCI POWIERZCHNI METALI I CERAMIKI

Danuta Samatowicz

Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej, Politechnika Gdańska
ul. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk

W pracy przedstawiono wyniki badań tarcia wewnętrznego $Q^{-1}(T)$ i modułu sprężystości $G(T)$ przeprowadzone techniką wahadła skrętnego. Badano czyste materiały - stal, platynę, pallad i ceramikę $Al_2O_3 \cdot ZrO_2$ oraz te same materiały pokryte cienką warstwą smaru LT4S na bazie oleju mineralnego z 3% grafitu. Dla próbek metali z cienką warstwą smaru występuje bardzo złożone widmo tarcia a dla ceramiki głównie jeden pik. Dla wszystkich próbek wysokość obserwowanych pików jest proporcjonalna do zmian modułu sprężystości G . Przedstawiono wstępną hipotezę wyjaśniającą obserwowane efekty, uwzględniając zmiany w badanych materiałach związane z zeszkleniem warstwy smaru i dyfuzją wodoru do warstwy wierzchniej metalu.

Słowa kluczowe: tłumienie, moduł sprężystości, smar własności tribologiczne.

1. WSTĘP

Od kilkunastu lat pojawiają się w literaturze doniesienia o badaniach wpływu cienkiej warstwy organicznej na własności powierzchni ciał stałych, przede wszystkim metali. Podstawowe badania prowadzono metodą tarcia wewnętrznego, w zakresie niskich częstości. Metoda polega na pomiarze różnicy faz między naprężeniem a odkształceniem podczas działania na ciało stałe zmiennych w czasie naprężeń. W praktyce pozwala to najczęściej na określenie logarytmicznego dekrementu tłumienia δ , ewentualnie współczynnika Q^{-1} , dającego straty energii przypadające na jedno drganie.

Są to straty obserwowane w materiale wówczas, gdy jest on całkowicie izolowany od otoczenia. Badania takie pozwalają przede wszystkim na dokładny opis wielu procesów relaksacyjnych w ciałach stałych, występujących w określonej skali częstotliwości i temperatury, a związanych z dużymi stratami energii drgań ciała.

Stwierdzono, że obecność warstwy organicznej - oleju, węglowodoru, ciekłego kryształu czy polimeru bardzo silnie wpływa na procesy tłumienia drgań w metalu i jednocześnie znacznie zmienia jego moduł sprężystości [1, 2, 3, 4]. Powstaje złożone widmo tarcia wewnętrznego w funkcji temperatury, a największe piki obserwuje się w temperaturach przejść fazowych materiału warstwy. Badania przeprowadzone dla różnych metali i ceramiki wykazały, że kształt i wysokość pików zależy zarówno od właściwości warstwy organicznej, jak i od rodzaju podłoża.

Pełny opis obserwowanych oddziaływań wymaga jeszcze poznania wielu zagadnień fizyko-chemii powierzchni i dobrego zdefiniowania warstwy granicznej. W obecnej pracy podjęto próbę podsumowania ostatnich badań stali i ceramiki pokrytych warstwą smaru ŁT4S z różnymi domieszkami [5,6] oraz kilku innych metali pokrytych warstwą smaru ŁT4S z 3% grafitu.

2. METODYKA BADAŃ I ZASTOSOWANE MATERIAŁY

Do badań zastosowano proste wahadło skrętne [4]. Częstotliwość drgań pomiarowych wynosiła dla metali ok. 10 Hz., dla ceramiki ok. 40 Hz. Tarcie wewnętrzne Q^{-1} , związane z tłumieniem drgań swobodnych, wyznaczano z logarytmicznego dekrementu tłumienia δ , jako:

$$Q^{-1} = \delta / \pi ,$$

gdzie:

$$\delta = (1/n) \cdot \ln(A_1/A_{n+1});$$

n - liczba amplitud;

A_1, A_{n+1} - wielkości pierwszej i ostatniej amplitudy.

Równocześnie z pomiarem tłumienia rejestrowano częstotliwość f drgań próbki dla określenia modułu sprężystości G [$f^2 \sim G$]. Obie wielkości wyznaczano w sposób ciągły w funkcji temperatury, od temperatur azotowych tj. od ok. 140 K do 370 K, przy prędkości grzania 1 K / min. Stosowana amplituda deformacji była rzędu 10^{-6} .

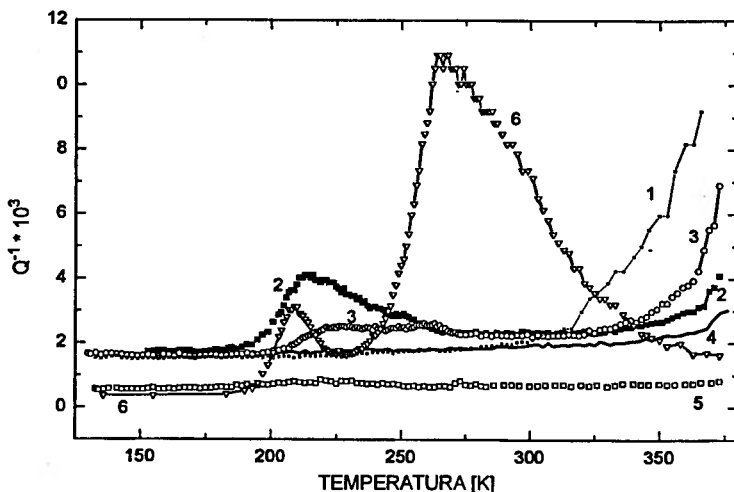
Próbki stalowe zastosowane do badań miały kształt drutu o długości 45 mm i średnicy 0,8 mm. Stal, z której wykonano próbki, zawierała następujące domieszki: C [0,30-0,40%], Mn[0,50-0,80%], Si[0,17-0,37%]. Pozostałe próbki metalowe miały zbliżone wymiary. Warstwa Ni o grubości 0,06 mm była nałożona elektrolitycznie. Próbki ceramiki Al_2O_3/ZrO_2 miały kształt pręcików o długości 32 mm i przekroju kwadratowym o boku 2 mm. Wszystkie próbki były montowane w stalowych uchwytach. Do próbek ceramicznych oprócz mechanicznego unieruchomienia zastosowano specjalny klej wysokotemperaturowy Saureisen Zement nr 8 (Saureisen Cements Company USA). Przed każdym pomiarem próbki były czyszczone mechanicznie i chemicznie (do stali stosowano roztwór kwasu azotowego, a następnie alkohol, do pozostałych głównie alkohol). Przed każdym pomiarem tła (próbka nie pokryta smarem) próbki były wygrzewane ok. 1/2 godziny w temperaturze 670 K, w próżni 10^{-3} Tr. Po takiej obróbce wstępnej mierzono tarcie wewnętrzne i moduł G czystych próbek. W widmie tarcia wewnętrznego czystych próbek w badanym zakresie temperatury nie występują żadne piki (znikomo małe na badanej platynie). Następnie pokrywano próbkę smarem w temperaturze pokojowej. Dla zapewnienia dobrego kontaktu podłoża z warstwą smaru próbkę podgrzewano w aparaturze pomiarowej do 330 K. Po wolnym schłodzeniu całego układu do 140 K wykonywano właściwe pomiary tarcia wewnętrznego i modułu sprężystości G podczas wolnego grzania (1 K/min.) w próżni 10^{-2} Tr. Utrzymywanie niskiej próżni podczas pomiarów było konieczne, aby nie spowodować odparowania warstwy. Zważenia próbki przed nałożeniem smaru i po nałożeniu oszacowano grubość warstwy smaru na ceramice na ok. 50 μm , na metalach ok. 15 μm .

Oprócz stali i ceramiki jako podłoża zastosowano stal z warstwą Ni, platynę i pallad. Stosowano smar ŁT4S z 3% domieszką grafitu. Bazą smaru ŁT4S jest olej mineralny, a zagęszczaczem hydroksystearynian litu. Smar wyprodukowano w Instytucie Technologii Nafty w Krakowie.

3. WYNIKI POMIARÓW I DYSKUSJA

W tribologii, jednym z ważnych, a dotychczas nie rozwiązanych, problemów jest poznanie wpływu smarów na własności warstwy wierzchniej. Warstwę taką stanowi najczęściej określona stal, ewentualnie coraz częściej ceramika. Do rozwiązania tego zagadnienia istotne jest poznanie własności sprężystych i niesprężystych materiału stanowiącego warstwę wierzchnią. Wielkości te są zależne od temperatury, częstotliwości, zmęczenia materiału, naprężeń itp. Określenie tych wielkości w postaci charakterystyk $G(T)$ i $Q^{-1}(T)$ może przynieść cenne informacje dotyczące dyfuzji w ciałach stałych, czy ruchu dyslokacji. Znaczenie badań metodą tarcia wewnętrznego zdecydowanie wzrasta, gdy chodzi o precyzyjne wyznaczenie własności elementów o niewielkich rozmiarach.

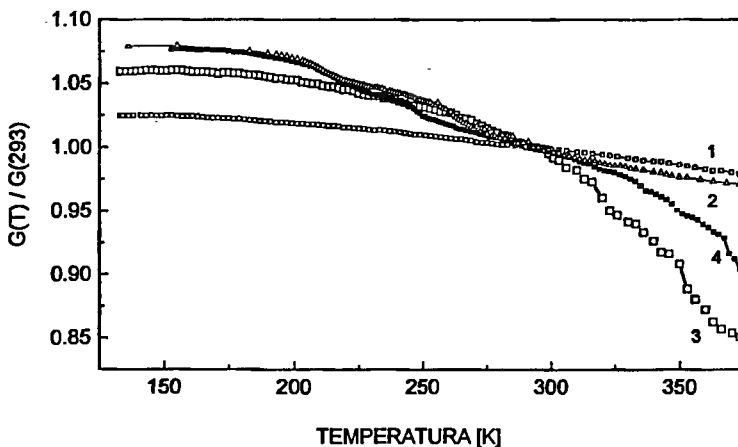
Jak zaznaczono wcześniej zarówno próbka stalowa, jak i ceramiczna, oczyszczone i wygrzane przed właściwym pomiarem, wykazują bardzo małe tłumienie. Można przyjąć, że tłumienie stali jest charakterystyczne dla podobnych, nieodkształconych stali o rozwiniętej strukturze dyslokacyjnej, opisywanych wcześniej w literaturze. W widmie tarcia wewnętrznego $Q^{-1}(T)$ badanych próbek, w zakresie temperatur 140 - 370 K nie występują żadne piki - rys. 1 (krzywe 1 i 5). Zależności modułu sprężystości $G(T)$ wykazują nieznaczny spadek modułu wraz z temperaturą - rys. 2 (krzywe 1 i 3).



Rys. 1. Temperaturowe zależności tłumienia Q^{-1} ceramiki (1 - czysta, 2 - po nałożeniu smaru ŁT4S + 3% grafitu, 3 - po wygrzaniu ze smarem do temperatury 573 K, 4 - po kolejnym wygrzaniu 673 K) i stali (5 - czysta, 6 - pokryta smarem ŁT4S + 3% grafitu)

Przy założeniu addytywności oddziaływań podłoża - warstwa tak znikoma ilość smaru na powierzchni próbki nie powinna mieć wpływu na własności sprężyste i niesprężyste

stali i ceramiki. Rezultaty badań zupełnie przeczą takiemu założeniu. Na charakterystykach modułu sprężystości $G(T)$ próbek stalowych pokrytych warstwą smaru ŁT4S z 3 % domieszką grafitu możemy wyodrębnić dwa silne obszary wzrostu modułu ok. 210 K i 260 K - rys. 2 (krzywa 2). W niskich temperaturach wartość modułu sprężystości wzrasta aż o 6 %, a w temperaturach dodatnich do 370 K utrzymuje się wzrost do 2 %.



Rys. 2. Temperaturowe zależności modułu względnego $G(T)/G(273)$ dla stali (1 - czysta stal, 2 - stal pokryta smarem ŁT4S + 3 % grafitu) i ceramiki (3 - czysta stal, 4 - ceramika pokryta smarem ŁT4S + 3 % grafitu)

W widmie tarcia wewnętrznego tych próbek $Q^{-1}(T)$ w temperaturach gdzie widoczne są skoki modułu, pojawiają się dwa bardzo wyraźne maksima - rys. 1 (krzywa 6). Wzrost modułu dla ceramiki $Al_2O_3 \cdot ZrO_2$ pokrytej warstwą smaru ŁT4S z 3 % grafitu nie jest tak gwałtowny jak dla stali, a przede wszystkim jego maksymalna wartość to tylko 2 - 3 % - rys. 2 (krzywa 4). Wzrost ten występuje tylko w obszarze najniższych temperatur, w okolicy 210 K. Jeśli porównamy charakterystyki $G(T)$ i $Q(T)$ stali i ceramiki, to możemy zauważyć podstawową przyczynę słabego wzrostu modułu ceramiki po pokryciu smarem. W widmie $Q^{-1}(T)$ ceramiki występuje tylko jeden niskotemperaturowy pik ok. 210 K o silnie poszerzonym prawym zboczach - rys. 1 (krzywa 2). Przy pokryciu ceramiki smarem nie występuje proces odpowiedzialny za pojawienie się wysokiego piku na stali z warstwą smaru, w temperaturze ok. 260 K, a poszerzenie prawego zbocza przy piku niskotemperaturowym można uznać za szczytkową formę tego procesu.

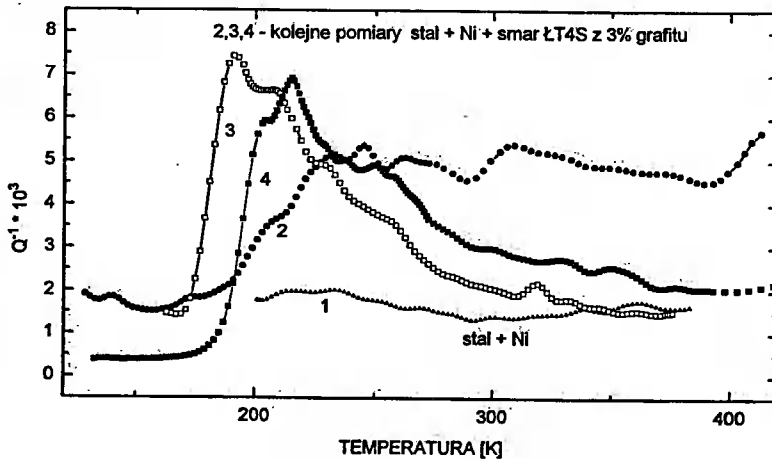
Podobny charakter mają widma $Q^{-1}(T)$ i $G(T)$ dla stali i ceramiki z warstwą smaru ŁT4S bez modyfikatora i z takimi modyfikatorami jak MoS_2 , EP lub toluen [5]. Pierwszy pik na stali nie zmienia swojego położenia ani wysokości dla wszystkich modyfikatorów. Natomiast drugi reaguje na te zmiany zarówno zmianą wysokości, jak i niewielką, kilkunastostopniową zmianą położenia na skali temperatur. Najwyższy pik $11 \cdot 10^{-3}$ występuje dla modyfikatora grafitowego, najniższy $4 \cdot 10^{-3}$ dla EP (dialkilditiofosforan cynku - Acorox 880).

Na podstawie wcześniej przeprowadzonych badań z olejami mineralnymi [7] i wstępnych pomiarów DSC stosowanych tutaj smarów [5] można przyjąć, że temperatura, w której obserwuje się pierwszy pik niskotemperaturowy, związana jest z bazą oleju mineralnego, wspólną dla wszystkich smarów. W tym obszarze temperatur występują charakterystyczne dla procesu szklenia zmiany ciepła właściwego rzędu 0,3-0,4 J/(g·K).

Temperatura występowania pików w widmie $Q^{-1}(T)$ - 210 K odpowiadałaby przejściu smaru ze stanu plastycznego w stan stały. Takiemu przejściu mógłby odpowiadać 2–3 % wzrost modułu sprężystości G , a więc obserwowane zmiany można by przypisać procesowi szklenia zachodzącemu w warstwie smaru.

Na obecnym etapie badań wyjaśnienie procesów odpowiedzialnych za silne tłumienie i ok. 5 % wzrost modułu na stali w wyższych temperaturach wydaje się bardzo trudne. Wysoki pik w widmie $Q^{-1}(T)$ występujący na stali z warstwą smaru ŁT4S z różnymi domieszkami ok. 260 K ma silnie rozciągnięte prawe zbocze. Świadczy to o kilku współzależnych procesach, odpowiedzialnych za wysokie tłumienie i silny wzrost modułu, aż do temperatur pokojowych. Zmiany w wysokości i położeniu tego pików związane z rodzajem modyfikatora powierzchniowo czynnego świadczą o procesach mających miejsce w warstwie granicznej. I tylko w warstwie granicznej na stali, nie na ceramice.

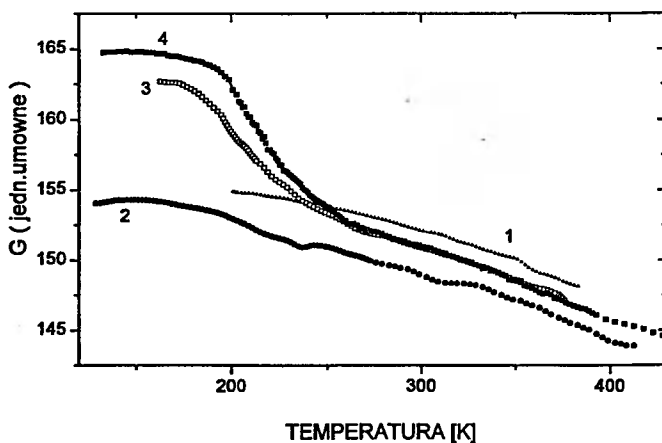
Ostatnie wyniki badań, dotyczące poniklowanej stali, platyny i palladu pokrytych warstwą smaru ŁT4S z 3 % grafitu - rys. 3, 5, 7 świadczą o zależności tych procesów od rodzaju podłoża i najprawdopodobniej od stanu warstwy wierzchniej próbki. Dla wszystkich wymienionych metali pokrytych warstwą smaru zdjęte widma $Q^{-1}(T)$ mają zbliżony kształt do charakterystyki $Q^{-1}(T)$ dla stali. Jednakże temperatury występowania pików nieco się różnią, tak jak i ich wysokości. Np. pierwszy pik dla poniklowanej stali z warstwą smaru jest ponad dwukrotnie wyższy niż na stali - rys. 3 (krzywa 4), a na palladzie z warstwą smaru najwyższy pik pojawia się już w temperaturze 225 K, czyli ok. 30 K niżej niż na stali. Widma $Q^{-1}(T)$ dla poniklowanej stali i palladu są bardziej złożone niż na stali (3 i 4 piki). Pojawiającym się pikom towarzyszy wzrost modułu sprężystości - rys. 4, 6, 8. Procentowy wzrost modułu sprężystości $\Delta G/G$ dla poniklowanej stali wynosi ok. 6,5 %, a dla Pt i Pd ponad 4 %.



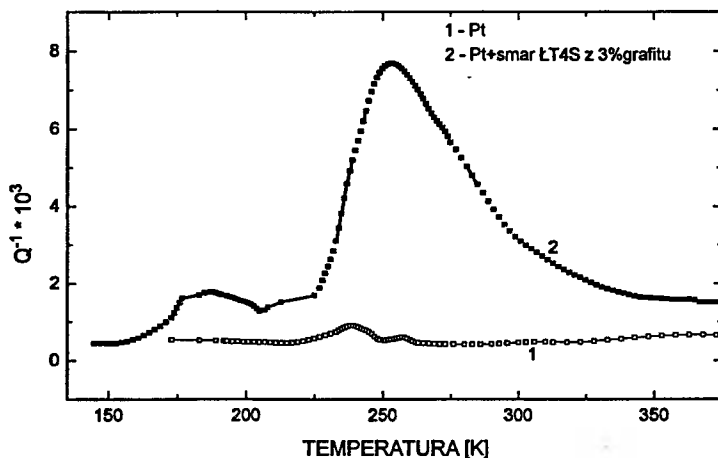
Rys. 3. Temperaturowe zależności tłumienia Q^{-1} stali z warstwą Ni (1 - czysta próbka, 2, 3, 4 - kolejne pomiary po nałożeniu warstwy smaru ŁT4S + 3 % grafitu)

Przy badaniach poniklowanej stali i palladu pokrytych warstwą ŁT4S z 3 % grafitu zauważono ciekawe zależności czasowe. Pierwsze widma $Q^{-1}(T)$ i $G(T)$ zdejmowano po 24 godzinach od momentu nałożenia warstwy smaru; następne w odstępach jednodniowych. Dla ceramiki, stali i platyny kolejne widma były powtarzalne. Dla poniklowanej

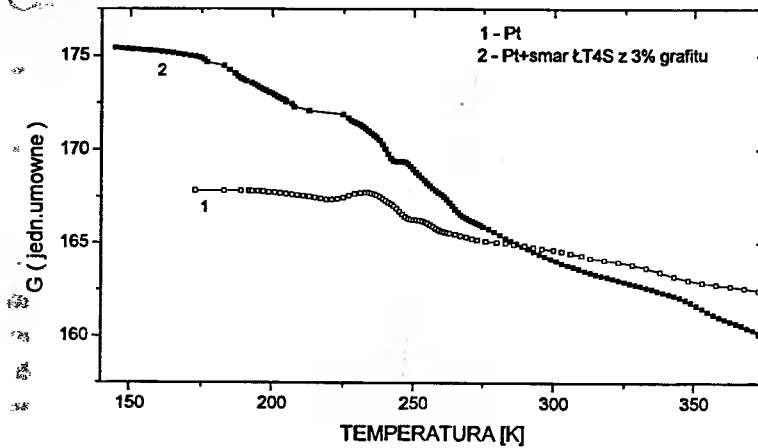
stali powtarzalne było dopiero czwarte widmo, a dla palladu trzecie. W pierwszym widmie $Q^{-1}(T)$ poniklowanej stali ze smarem nie można było wyróżnić żadnych pików, a jedynie obszar wysokiego tłumienia od 225 K do 400 K - rys. 3 (krzywa 2). W całym zakresie temperatur nastąpiło silne obniżenie modułu sprężystości G - rys. 4 (krzywa 2). Przy trzecim i czwartym pomiarze moduł systematycznie wzrasta - rys. 4 (krzywa 3 i 4), a w widmie $Q^{-1}(T)$ kształtują się wyraźne piki. W widmie $Q^{-1}(T)$ palladu niewielkie piki są widoczne już przy pierwszym pomiarze - rys. 7 (krzywa 2), ale powstaniu tych pików nie towarzyszy wzrost modułu sprężystości w całym obszarze niskich temperatur. Moduł wzrasta w okolicy najwyższego piku tj. w 225 K - rys. 8 (krzywa 2).



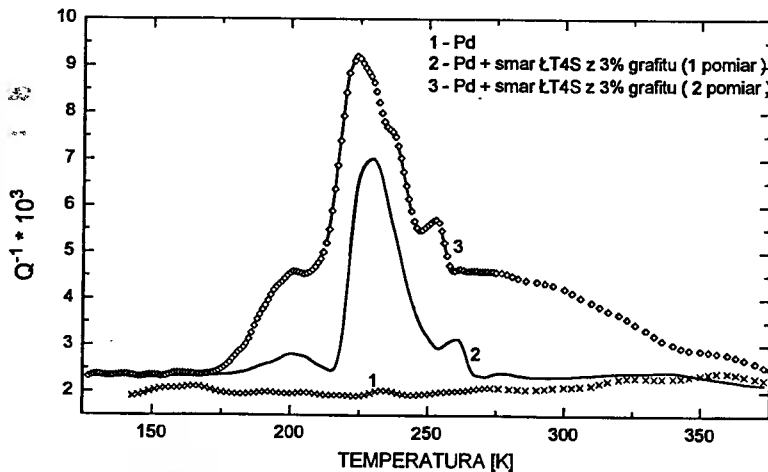
Rys. 4. Temperaturowe zależności modułu G (jedn. umowne) dla stali z warstwą Ni (1 - czysta próbka, 2, 3, 4 - kolejne pomiary po pokryciu próbki warstwą smaru LT4S + 3% grafitu)



Rys. 5. Temperaturowe zależności tłumienia Q^{-1} platyny czystej i pokrytej smarem LT4S + 3% grafitu



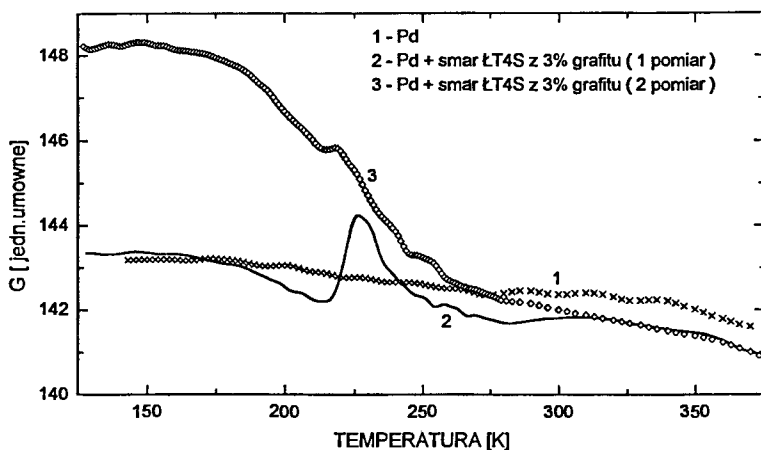
Rys. 6. Temperaturowe zależności modułu sprężystości G (jedn. umowne) platyny czystej i pokrytej smarem ŁT4S + 3 % grafitu



Rys. 7. Temperaturowe zależności tłumienia Q^{-1} palladu czystego (krzywa 1 - przed nałożeniem smaru) i pokrytego smarem ŁT4S + 3 % grafitu (2 - pierwszy pomiar, 3 - drugi pomiar)

W obu przypadkach można mówić o intensywnych zmianach zachodzących w warstwie wierzchniej metalu, i to zmianach zachodzących w odpowiednio długim czasie. Efekt wzrostu modułu na palladzie - rys. 8 (krzywa 2) najprawdopodobniej związany jest z trwałym kotwiczeniem dyslokacji na defektach, ewentualnie oddziaływaniem dyslokacji z atomami domieszek. W naszym przypadku dla badanych metali można spodziewać się oddziaływania dyslokacji nie z atomami domieszek znajdujących się w czystych metalach, co z atomami mogącymi dyfundować od warstwy smaru. Jedy- nym możliwym procesem zachodzącym na powierzchni, podczas którego mogłyby być uwalniane obce atomy, wydaje się być dysocjacyjna chemisorpcja węglowodorów. Pod-

czas takiego procesu dochodzi do rozrywania wiązań C - H i związania odszczepionego atomu wodoru z powierzchniowymi atomami metalu [8]. Pallad jest znanym katalizatorem metalicznym, na którym powstaje wiele kompleksów adsorpcyjnych z jednoczesną redukcją wodoru do metalu.



Rys. 8. Temperaturowe zależności modułu sprężystości G (jedn. umowne) palladu czy-stego (krzywa 1) i pokrytego smarem ŁT4S + 3 % grafitu (2 - pierwszy pomiar, 3 - drugi pomiar)

Wodór w metalach może występować w formie atomowej i zdysocjowanej (ekranowany proton), może łatwo dyfundować zajmując luki oktaedryczne (np. Pd lub Ni), ewentualnie na różnorodny sposób oddziaływać z dyslokacjami. Wszystkie efekty związane z oddziaływaniem wodoru międzywęzłowego z dyslokacjami powodują silne odkształcenia sieciowe (np. w α -Fe do 13 %) [9].

Hipotezę, o silnym wpływie wodoru i warstwy granicznej powstałej w wyniku dysocjacyjnej chemisorpcji węglowodorów z oleju mineralnego, potwierdza wpływ domieszek powierzchniowo czynnych w opisanych wcześniej badaniach metodą tarcia wewnętrznego na stali. Dodatkowym potwierdzeniem będzie to, że takich procesów nie obserwuje się na Au i brązie cynowym, pokrytych smarem ŁT4S z 3 % grafitu. Na obu metalach piki w widmie $Q^{-1}(T)$ są jeszcze mniejsze niż na ceramice. Metale te nie są też zdolne do dysocjacyjnej adsorpcji wodoru [8]. Należy też zauważyć, że w temperaturach największych zmian w widmie $Q^{-1}(T)$ i $G(T)$ na stali z warstwą smaru, pojawia się pik wodorowy w stalach nasyconych wodorem elektrolitycznie [9, 10].

Na zakończenie warto zauważyć, że obserwowane metodą tarcia wewnętrznego piki i związane z nimi zmiany modułu sprężystości zanikają w procesie 1/2 godzinowego wygrzewania w temperaturze 670 K. Stopniowe zmniejszenie można zaobserwować już w niższych temperaturach - rys. 1, 2. W temperaturze 670 K zachodzi rozkład i odparowanie smaru, a jednocześnie i desorpcja wodoru z metalu nawodorowanego elektrolitycznie [10].

LITERATURA

- [1] Chomka W., Denga E.: J. Physique, C9. no 12, T44, 505-510, 1983.
- [2] Denga E., Augustyniak B.: Mat. Sci. Forum. vol.119-121, 331-336, 1993.
- [3] Samatowicz D.: J. Physique, C8. no 12, T48, 525-529, 1987.
- [4] Brostow W., Samatowicz D.: Pol. Eng. Sci., vol. 33, no 10, 581-586, 1993.
- [5] Samatowicz D., Neyman A., Haponiuk J., Bednarczyk D.: Akustyka molekularna i kwantowa. T15, 137-142, 1994.
- [6] Samatowicz D., Olszewski O., Stolarski T. A.: Studies into the physical properties of a ceramic material with deposited film of lubricant. Cer. International, w druku.
- [7] Chomka W., Pstrokoński M., Denga E.: Relaksacje niesprężyste i opóźnienia magnetyczne w ciałach stałych. Uniw. Śląski, Katowice, T 413, 91-96, 1981.
- [8] Grzybowska-Świerkosz B.: Elementy katalizy heterogenicznej. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1993.
- [9] Zieliński A.: Wpływ wodoru na tarcie wewnętrzne wybranych metali. Prace Naukowe Wyższej Szkoły Morskiej w Gdyni, 1989.
- [10] Guangyi Li: J. Alloys and Compounds, 211/212, 241-244, 1994.

STUDIES INTO PHYSICAL PROPERTIES OF METALS AND
CERAMIC MATERIAL WITH DEPOSITED FILM OF LUBRICANT

Summary

The internal friction and shear modulus of steel, ceramics $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, platinum and palladium covered by lithium based grease loaded with 3 % by weight of graphite were measured using the simple torsion pendulum technique. In all cases the complex spectrum of internal friction $Q^{-1}(T)$ at the temperature range 160 K - 370 K was observed for metals. This complexity disappear after annealing the sample at the temperature about 670 K. At least two peaks were observed on metals covered with grease film and only one peak for ceramics. For all samples the peak height is proportional to the change of modulus of specimen.

The possible interpretation of the observed effects has been presented - such as glass transition and created chemisorption layer with reduction of hydrogen to metal.

FIZYKA POWIERZCHNI - STRUKTURY FRAKTALNE

Ewa Dobierzewska-Mozrzyms, Piotr Biegański
Miron Newelski, Emilia Pieciul

Instytut Fizyki, Politechnika Wrocławska
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

W opracowaniu przedstawiono wybrane przykłady mikroskopowych struktur fraktalnych. Są nimi defekty występujące na powierzchniach realnych kryształów badane metodą dekorowania oraz struktury nieciągłych warstw metali na podłożach dielektrycznych. Do ich opisu stosuje się geometrię fraktalną, wybrane jej elementy zostały również przedstawione. Wyrazem fraktalności układów złożonych ze zróżnicowanych elementów jest stosowność prawa hiperbolicznego (np. prawa Zipfa) do ich opisu. W niniejszej pracy prawo to zostało zastosowane poraz pierwszy do opisu nieciągłych warstw metali.

Słowa kluczowe: powierzchnia kryształów, cienkie warstwy, fraktale.

*Referat dedykuję Panu Docentowi Mikołajowi Rozwadowskiemu
Ewa Dobierzewska-Mozrzyms*

1. WPROWADZENIE

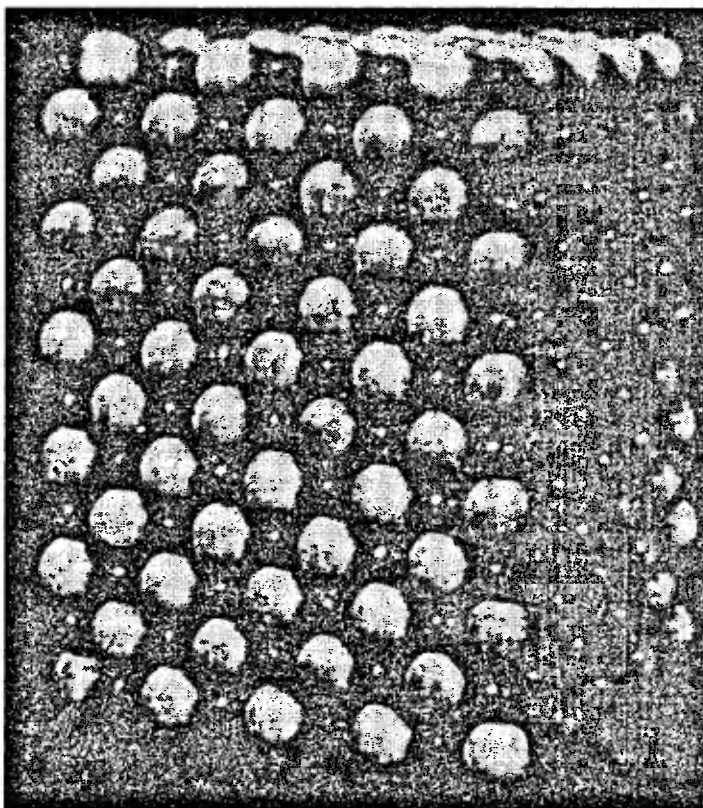
W otaczającym nas świecie zarówno w skali mikroskopowej, jak i makroskopowej powstają samorzutnie obiekty i układy o złożonych, nieregularnych formach. Przykładami mogą być przedstawione w niniejszej pracy struktury defektów powstających na powierzchniach realnych kryształów czy też struktury nieciągłych warstw metali na podłożach dielektrycznych. Do opisu takich form i układów jest niewystarczająca geometria euklidesowa, w związku z czym powstała konieczność stworzenia innej geometrii – geometrii fraktalnej.

W pracy przedstawiono pewne elementy tej geometrii oraz charakterystyczne cechy obiektów fraktalnych, takie jak ułamkowy wymiar czy samopodobieństwo. Wyrazem fraktalnej struktury samorzutnie powstających układów jest uniwersalne prawo hiperboliczne. Zostało ono zastosowane do opisu nieciągłych warstw metali na podłożach dielektrycznych.

2. POWIERZCHNIE KRYSZTAŁÓW REALNYCH

W idealnych trójwymiarowych kryształach węzły sieci są ułożone w ściśle określony sposób. W zależności od kształtu komórki elementarnej, będącej elementem struktury sieci, wyróżnia się 7 układów krystalograficznych. Najwyższą symetrię posiada komórka układu regularnego, najniższą układu trójskośnego.

Przecinając trójwymiarowy kryształ płaszczyzną określoną wskaźnikami Millera (hkl) otrzymuje się powierzchnię kryształu, na której węzły sieci ułożone są w określonym porządku, co ilustruje rys. 1 przedstawiający regularny rozkład jonów na powierzchni chlorku sodu.

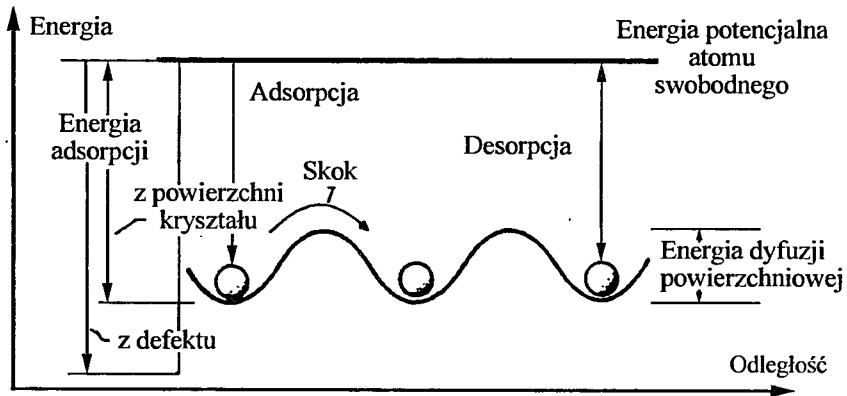


Rys. 1. Kulkowy model kryształu chlorku sodu

Powstaje pytanie jak zbudowana jest powierzchnia realnego kryształu tzn. takiego, który powstaje w warunkach laboratoryjnych lub w przyrodzie. Powierzchnie takich kryształów łupanych w powietrzu lub w próżni wykazują liczne defekty, takie jak wyjścia dyslokacji, schodki, niskokątowe granice ziaren (ściany wycinalne), adatomy, wcięcia, luki [1].

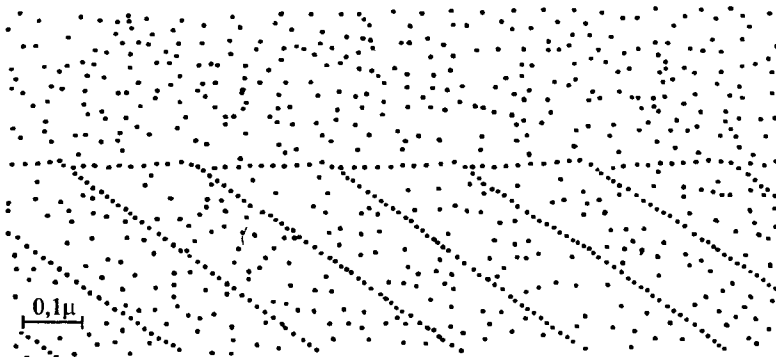
Informacji o mikrostrukturze powierzchni mogą dostarczyć badania realizowane za pomocą nowoczesnych urządzeń posiadających zdolność rozdzielczą w skali atomowej. Do urządzeń takich można zaliczyć między innymi: mikroskop polowy, mikroskop jonowy, skaningowy mikroskop tunelowy.

Bardzo czułą i stosunkowo prostą metodą badania defektów powierzchni jest metoda dekorowania. Badaną powierzchnię pokrywa się w próżni cienką warstwą metalu lub półprzewodnika. Warunki naparowania i grubość warstwy muszą być tak dobrane, aby jej struktura była ziarnista i nieciągła. Fizyczną podstawę metody dekorowania przedstawia diagram energetyczny pokazany na rysunku 2.



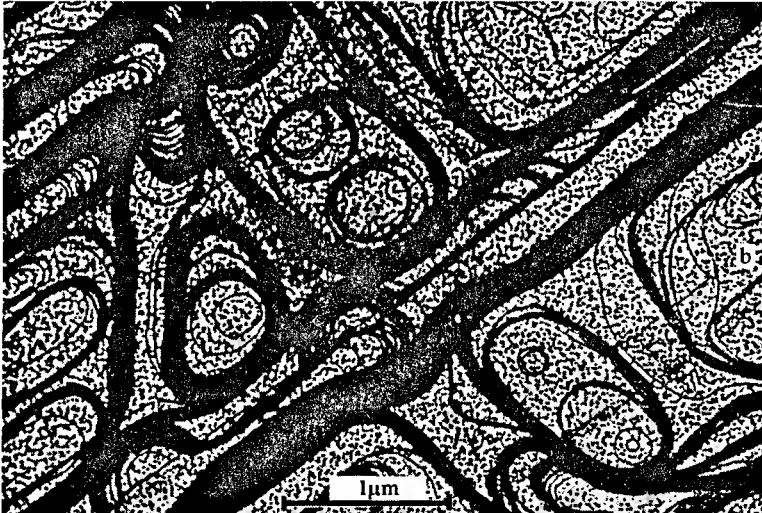
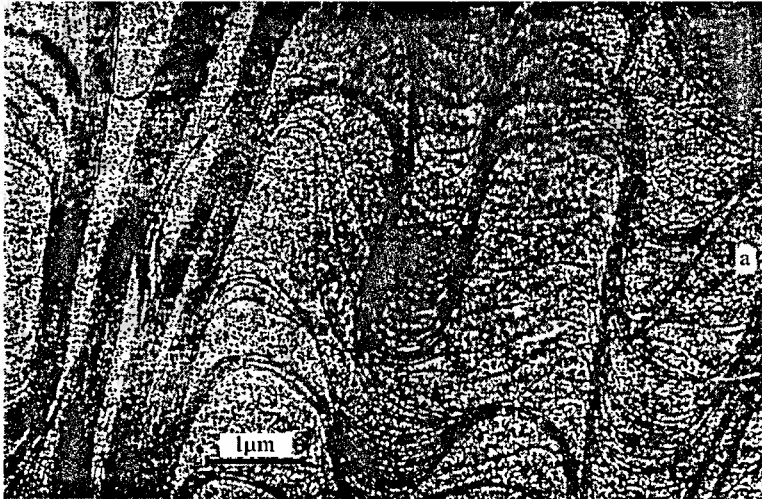
Rys. 2. Diagram energetyczny adatomu na powierzchni kryształu

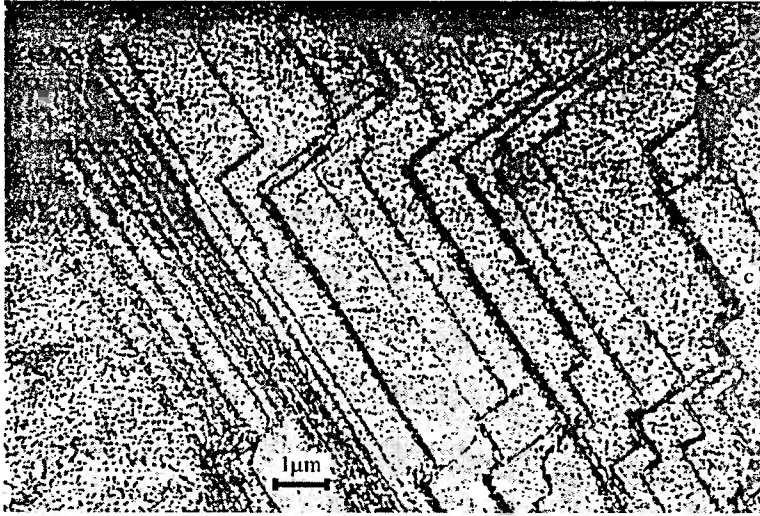
Podczas osiadania adatomu metalu na powierzchni kryształu wydziela się energia adsorpcji. Na miejscach zdefektowanych energia ta jest większa niż na powierzchni idealnego kryształu, dlatego gęstość nukleacji na defektach jest większa. Aby dekorująca warstwa mogła odwzorować defekty, należy stworzyć warunki zapewniające adatomom metalu dostatecznie dużą ruchliwość na powierzchni podłoża. Energia zaadsorbowanego atomu powinna być mniejsza od energii desorpcji i większa od energii dyfuzji powierzchniowej (rys. 2). Można to osiągnąć przez odpowiednie dobranie temperatury podłoża [2]. Migrujące na powierzchni adatomy osiadają przede wszystkim na miejscach zdefektowanych, takich jak schodki, niskokątowe granice ziaren, zanieczyszczenia, gdyż odpowiada im większa energia adsorpcji. Z energetycznego punktu widzenia nukleacja na defektach jest procesem najbardziej prawdopodobnym. Różne gęstości nukleacji w warstwie dekorującej odtwarzają obszary o zaburzonej i idealnej strukturze powierzchni. Po naporowaniu na warstwę dekorującą warstwy węgla i rozpuszczeniu podłoża z kryształu NaCl lub KCl można obserwować strukturę powierzchni za pomocą mikroskopu elektronowego. Zdolność rozdzielcza metody dekorowania pozwala rozróżnić szczegóły w skali atomowej. Rysunek 3 przedstawia powierzchnię NaCl dekorowaną złotem [3].



Rys. 3. Struktura powierzchni NaCl dekorowanej złotem (według H. Bethge, Third European Regional Conference of Electron Microscopy, 1964, vol. A, s. 263-264 [3])

Najmniejsza gęstość nukleacji odpowiada obszarom niezdefektowanym, większa - niskokątowej granicy ziaren, największa odwzorowuje istniejące na powierzchni schodki. Jak widać, opisana wyżej metoda jest na tyle czuła, że pozwala rozróżniać rodzaje defektów. Inne przykłady dekorowania powierzchni kryształów NaCl i KCl złotem oraz germanem w różnych warunkach fizycznych przedstawiają rysunki 4 (a, b, c), [4, 5, 6].





Rys. 4. Przykłady dekorowanych powierzchni kryształów: a) powierzchnia NaCl dekorowana złotem w temperaturze 400 °C, b) powierzchnia NaCl dekorowana germanem w temperaturze 300 °C, c) powierzchnia NaCl wygrzana w próżni w temperaturze 350 °C i dekorowana złotem

Defekty powierzchniowe można również obserwować w ciągłej warstwie np. stopu żelazo-nikiel naparowanej na kryształ chlorku sodu lub chlorku potasu. Na skutek różnicy współczynników rozszerzalności liniowej warstwy stopu i podłoża powstają - podczas ogrzewania i chłodzenia takiego układu naprężenia i deformacje, które przybierają kształty nieregularnych pofałdowań, widocznych na rys. 5 (a, b, c) [7].





Rys. 5. Struktury defektów w warstwach stopu żelazo-nikiel naporowanych na podłoża z NaCl:

- a) odwzorowane w strukturze warstwy schodki na podłożu NaCl,
- b) odwzorowane krople wody na powierzchni warstwy,
- c) powierzchniowe nierówności w warstwie

Jak widać z przytoczonych przykładów, powstające samorzutnie na powierzchni kryształów zdefektowane obszary przybierają skomplikowane i fantazyjne formy.

3. UKŁADY NIEJEDNORODNE METAL-DIELEKTRYK

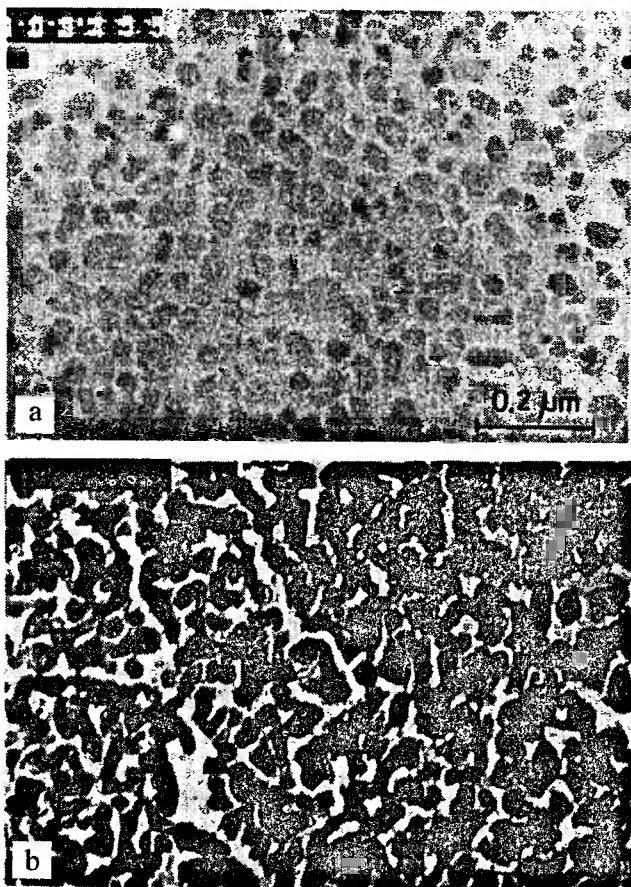
W ostatnich dziesięcioleciach podejmowane są w wielu ośrodkach naukowych na świecie badania dwu- i trójwymiarowych układów niejednorodnych złożonych z metalu i dielektryka. Własności fizyczne takich układów, w szczególności optyczne i elektryczne, zależą od zawartości fazy metalicznej a także od ich struktury. Są one interesujące z poznawczego punktu widzenia a także ze względu na możliwości aplikacyjne. Zmieniając bowiem ich strukturę oraz zawartość fazy metalicznej można w zamierzony sposób zmieniać właściwości fizyczne takich układów.

Przykładami struktur niejednorodnych są warstwy aluminium i miedzi przedstawione na rysunkach 6 (a, b) i 7 (a, b, c) [8, 9]. Na podstawie zdjęć z mikroskopu elektronowego można określić parametr strukturalny - współczynnik pokrycia p , zdefiniowany jako stosunek powierzchni metalu do powierzchni warstwy. Dla trójwymiarowych układów (cermetów) wprowadza się współczynnik wypełnienia q będący stosunkiem objętości metalu do objętości warstwy.

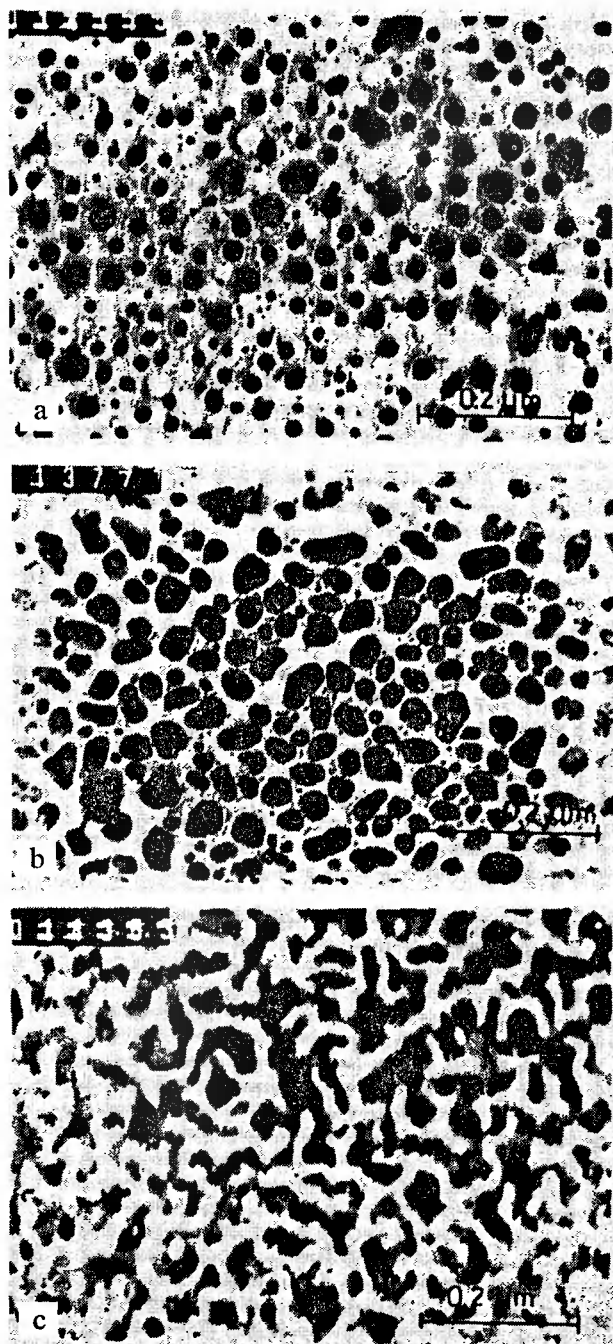
Jak widać na zdjęciach, warstwom o mniejszym współczynniku pokrycia odpowiadają regularne co do wielkości i kształtu wyspy (rys. 6a i 7a), ze wzrostem p wyspy różnicują się, a następnie łączą ze sobą. Dla określonej wartości $p=p_c$ połączone wyspy

metalów tworzą ścieżkę łączącą brzegi warstwy, zachodzi wówczas przejście od fazy dielektrycznej do metalicznej (próg perkolacji, rys. 6b i 7c). W pobliżu progu perkolacji kształty wysp przybierają nieregularne i złożone formy. Można wyodrębnić trzy zakresy współczynników pokrycia (wypełnienia), którym odpowiadają różne własności fizyczne. Zmianę charakteru własności optycznych ilustruje rysunek 8, na którym przedstawiono zależność transmisji od długości fali dla warstw miedzi o różnym współczynniku wypełnienia.

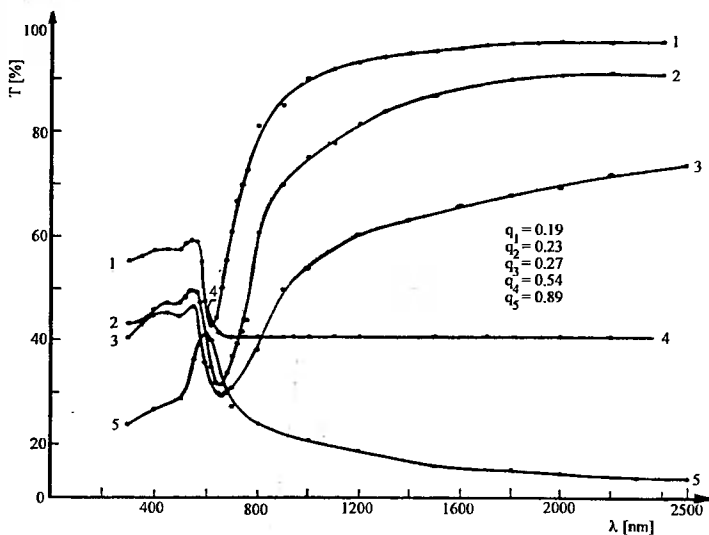
Gdy $q < q_c$ transmisja w podczerwieni rośnie, w progu perkolacji $q \approx q_c$ transmisja jest achromatyczna, nie zależy od długości fali, gdy $q > q_c$ warstwa wykazuje charakter metaliczny, transmisja maleje ze wzrostem długości fali [10]. Podobnie można wyodrębnić trzy obszary własności elektrycznych. Na rysunku 9 przedstawiono \lg rezystancji w zależności od współczynnika wypełnienia dla warstw Al. Gdy $q < 0,51$ układ niejednorodny wykazuje wysoką rezystancję, typową jak dla dielektryka, w progu perkolacji ($q \approx 0,51$) obserwuje się gwałtowny jej spadek, dla $q > 0,51$ układ osiąga rezystancję typową jak dla fazy metalicznej przy uwzględnieniu efektów rozmiarowych, tj. rozpraszania elektronów przewodnictwa na powierzchniach warstwy i granicach ziaren [11].



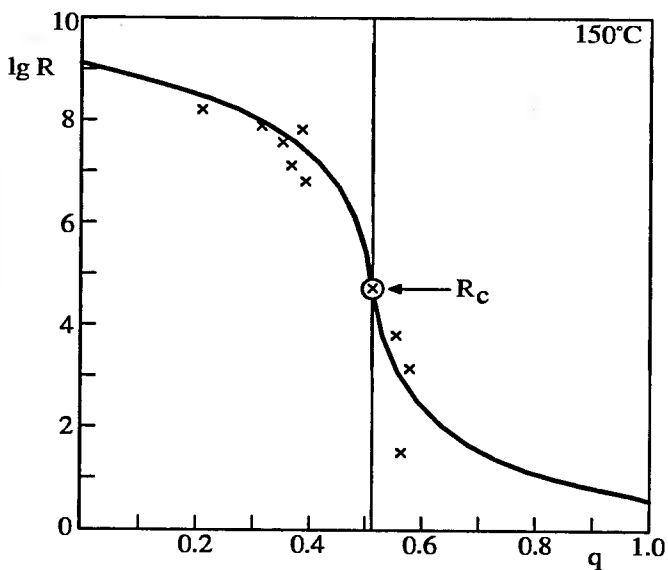
Rys. 6. Mikrostruktury warstw Al o różnych współczynnikach wypełnienia: a) $q=0,31$, b) $q=0,43$



Rys. 7. Mikrostruktury warstw Cu o różnych współczynnikach pokrycia:
a) $p = 0,33$, b) $p = 0,48$, c) $p = 0,63$



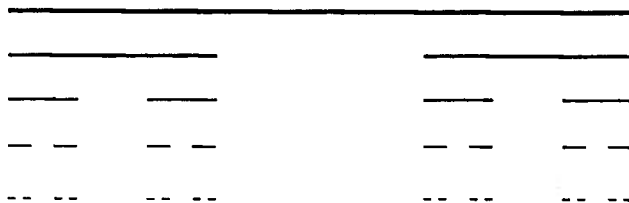
Rys. 8. Zależność współczynnika transmisji od długości fali dla warstw Cu o różnych współczynnikach wypełnienia



Rys. 9. Zależność $\lg(R)$ (rezystancji) od współczynnika wypełnienia dla warstw Al w temperaturze $t=150$ °C.

4. ELEMENTY GEOMETRII FRAKTALNEJ

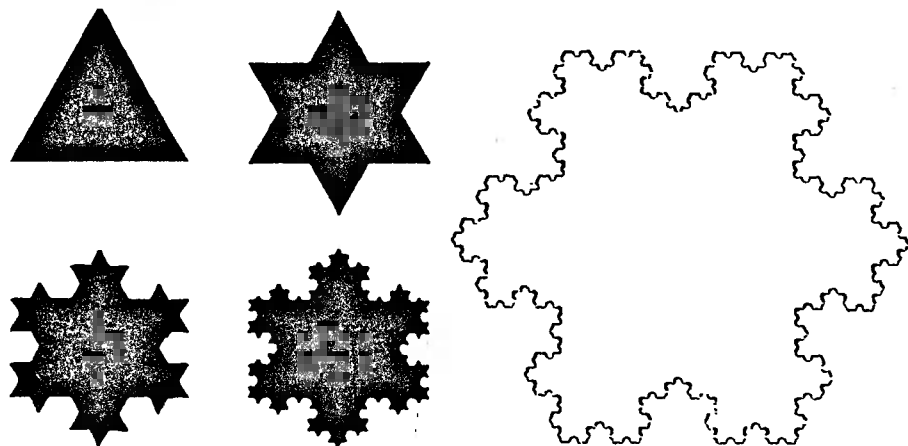
Przedstawione zdjęcia wykazują, że tworzące się samorzutnie na powierzchni kryształów zdefektowane obszary przybierają nieregularne i skomplikowane formy. Podobnie nieregularne i złożone kształty mają wyspy metalu osadzanego w próżni na powierzchni dielektryka. Złożone formy przybierają inne obiekty mikroskopowe, jak również makroskopowe i kosmiczne. Przykładami mogą być płatki śniegu, mikroorganizmy, kontury lądów, rzeki wraz z dopływami, błyskawice, chmury, mgławice i galaktyki. Euklidesowa geometria prostych, regularnych figur i brył nie jest w stanie opisać powstających w przyrodzie struktur. W roku 1982 Benoit Mandelbrot opublikował książkę „The fractal geometry of nature”, w której sformułował podstawy geometrii fraktalnej [12]. Słowo fraktal pochodzi od łacińskich słów; frangere, fractus - dzielić, złamany. Niektóre matematyczne obiekty fraktalne były znane od około stu lat [13]. Pod koniec ubiegłego wieku niemiecki matematyk Georg Cantor opisał zbiór znany jako zbiór Cantora. Jego konstrukcja jest następująca; jednostkowy odcinek dzielimy na trzy równe części i usuwamy część środkową. Następnie każdy z dwóch odcinków dzielimy na trzy równe części i usuwamy części środkowe. Postępując według podanego przepisu otrzymujemy zbiór Cantora. W każdym kroku (iteracji) odcinek dzielony jest na trzy części (skala $s=3$), liczba elementów - odcinków po usunięciu środkowego, pozostaje $n=2$. Zbiór Cantora po czterech iteracjach przedstawia rys. 10.



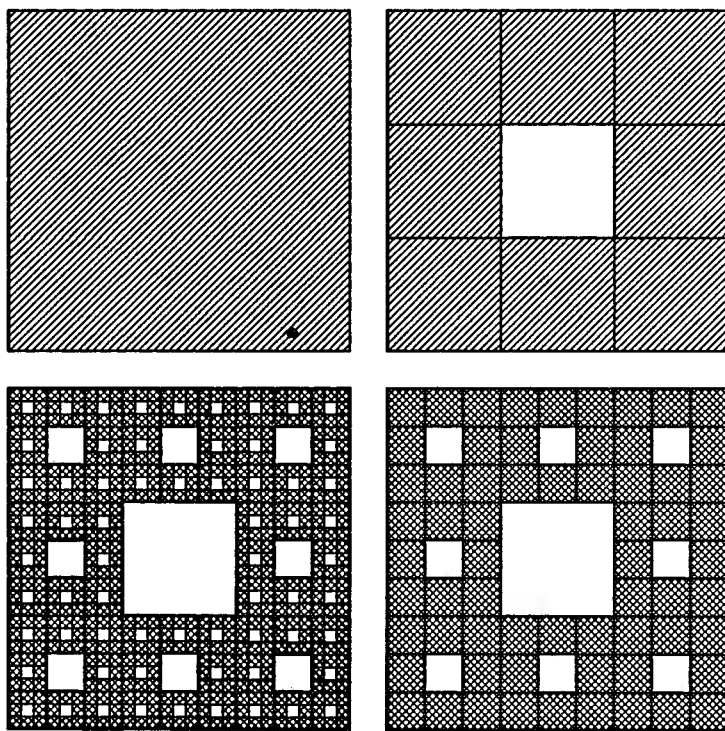
Rys. 10. Zbiór Cantora po czterech iteracjach

Innym fraktalem jest płatek opisany 1904 r. przez Helge von Kocha. Punktem wyjścia jest trójkąt równoboczny; każdy z jego boków dzielimy na trzy równe części. Zamiast środkowego odcinka wstawiane są dwa o takiej samej długości. W tym przypadku skala $s=3$, zgodnie z przyjętym przepisem liczba elementów w każdym kroku $n=4$. Sposób tworzenia zbioru Koch oraz rezultat po jednej z dalszych iteracji przedstawia rys. 11.

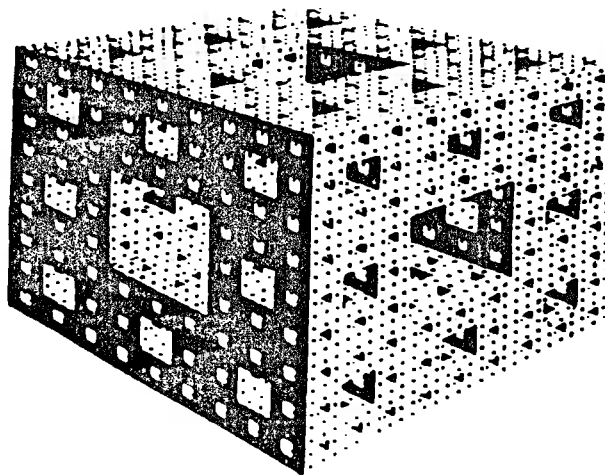
Przykładem innego zbioru może być dywan Sierpińskiego. Wyjściową figurą jest kwadrat, którego boki dzieli się na trzy równe części, skala $s=3$. Z powstałych dziewięciu kwadratów usuwany jest środkowy, liczba powstałych elementów $n=8$. Czynność tę powtarza się w następnych krokach. Ilustrację konstrukcji dywanu Sierpińskiego przedstawia rysunek 12, jego trójwymiarowym odpowiednikiem jest kostka Mergera pokazana na rysunku 13. Aby określić wymiar omówionych figur i brył rozpatrzmy wymiar w najprostszych przypadkach, a mianowicie w przypadku odcinka, kwadratu i sześcianu. Odcinek, bok kwadratu i sześcianu dzielimy na dwie równe części, w tych trzech przypadkach skala wynosi 2.



Rys. 11. Ilustracja konstrukcji płatka Kocha



Rys. 12. Konstrukcja dywanu Sierpińskiego



Rys.13. Kostka Mengera

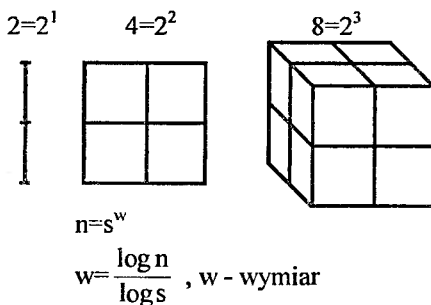
Liczba elementów dla odcinka $n=2$, dla kwadratu $n=4$, dla sześcianu $n=8$. Pomiedzy liczbą elementów i skalą zachodzi następująca relacja [13]:

$$n=s^w, \quad \text{stad} \quad w=\log(n)/\log(s),$$

gdzie w oznacza wymiar w znaczeniu euklidesowym. Dla odcinka $w=1$ ($2=2^1$), dla kwadratu $w=2$ ($4=2^2$), dla sześcianu $w=3$ ($8=2^3$) (rys. 14). Wymiary euklidesowe regularnych figur i brył są liczbami całkowitymi. Stosując podany wzór otrzymamy dla rozpatrywanych fraktali następujące wymiary:

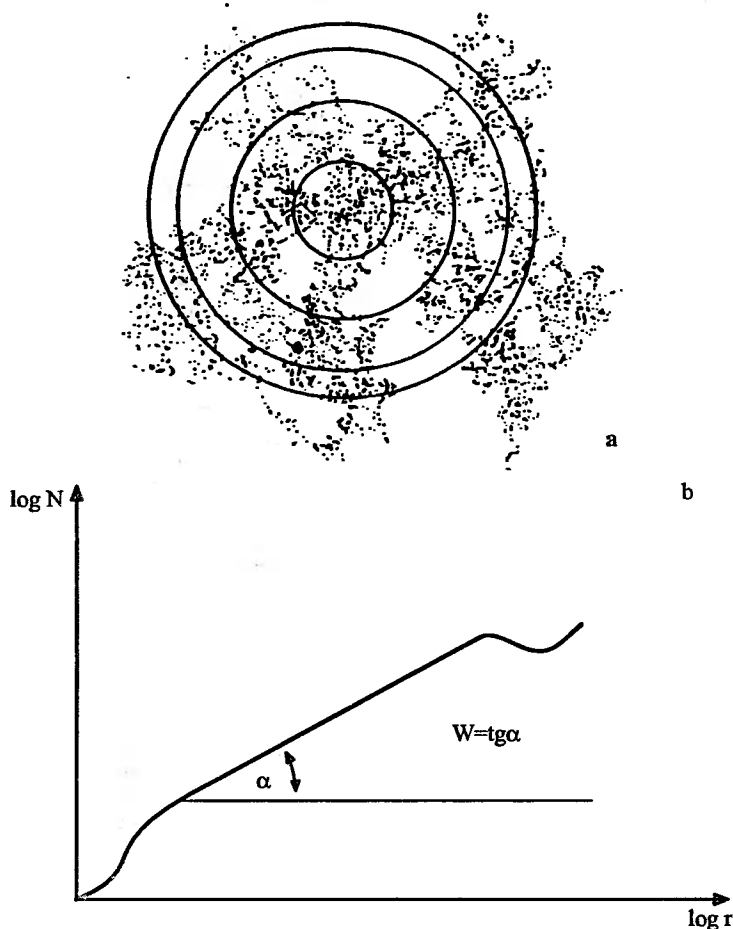
- 1) dla zbioru Cantora $w=\log(2)/\log(3)=0.6309$
- 2) dla płatka Kocha $w=\log(4)/\log(3)=1.2618$
- 3) dla dywanu Sierpińskiego $w=\log(8)/\log(3)=1.8928$

Ich wspólną cechą jest ułamkowy wymiar. Określenie jego w przypadku regularnych zbiorów, dla których podany jest przepis kolejnych iteracji, nie nastęrcza trudności. W przyrodzie jednak, i to zarówno w mikro- jak i w makroświecie, istnieją obiekty o nieciągłej i nieregularnej strukturze. Znanych jest kilka metod wyznaczania wymiaru fraktalnego takich układów. Często stosowaną w przypadku płaskich lub przestrzennych obiektów jest metoda koncentrycznych kół lub sfer.

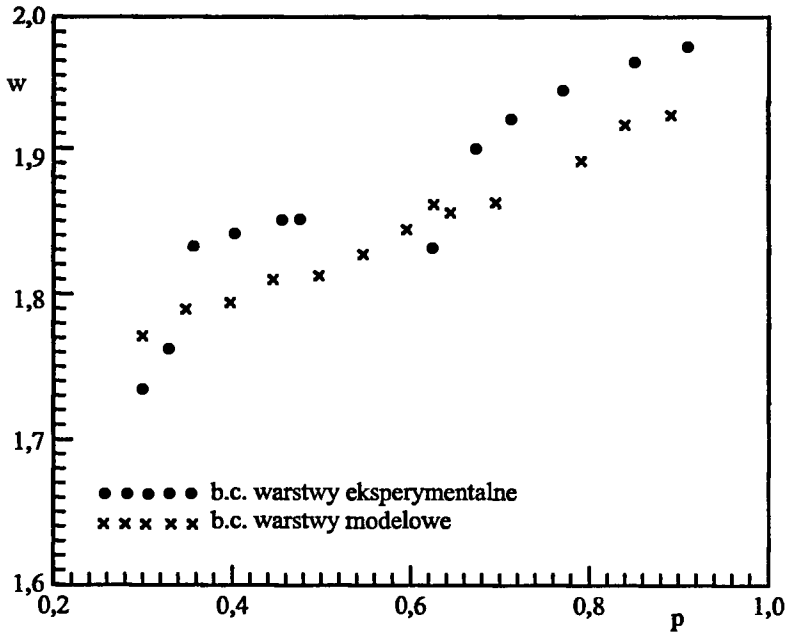


Rys.14. Określenie wymiaru w przypadku odcinka, kwadratu i sześcianu

Jeżeli punkty fizyczne leżą na prostej i są równomiernie rozłożone, masa ich jest proporcjonalna do odległości $\{M(r) \sim r\}$. W przypadku równomiernego rozłożenia punktów na płaszczyźnie ich masa będzie proporcjonalna do powierzchni $\{M(r) \sim r^2\}$, w przestrzeni trójwymiarowej $\{M(r) \sim r^3\}$. Gdy rozkład punktów jest nieregularny, ich masa $M(r) \sim r^w$, gdzie w oznacza wymiar fraktalny. W celu wyznaczenia tego wymiaru należy pokryć strukturę układem koncentrycznych kół (sfer) o różnych promieniach (rys. 15a) i następnie zliczyć punkty wewnątrz każdego okręgu. Liczba punktów N w zależności od promienia r jest przedstawiona w skali podwójnie logarytmicznej (rys. 15b). Tangens kąta nachylenia prostoliniowej części wykresu określa wymiar danego układu [13,14]. Istnieje relacja pomiędzy wartością określającą wymiar a strukturą. W przypadku np. warstw nieciągłych im mniejszy jest współczynnik pokrycia, tym mniejszy jest wymiar fraktalny (rys. 16) [15].



Rys. 15. Określenie wymiaru fraktalnego układów nieregularnych:
 a) struktura pokryta układem kół o różnych promieniach (r), środek okręgów pokrywa się ze środkiem masy,
 b) podwójnie logarytmiczna zależność liczby punktów wewnątrz okręgów od ich promieni



Rys. 16. Zależność wymiaru fraktalnego, wyznaczonego metodą box-counting (b.c.), od współczynnika pokrycia dla warstw Cu

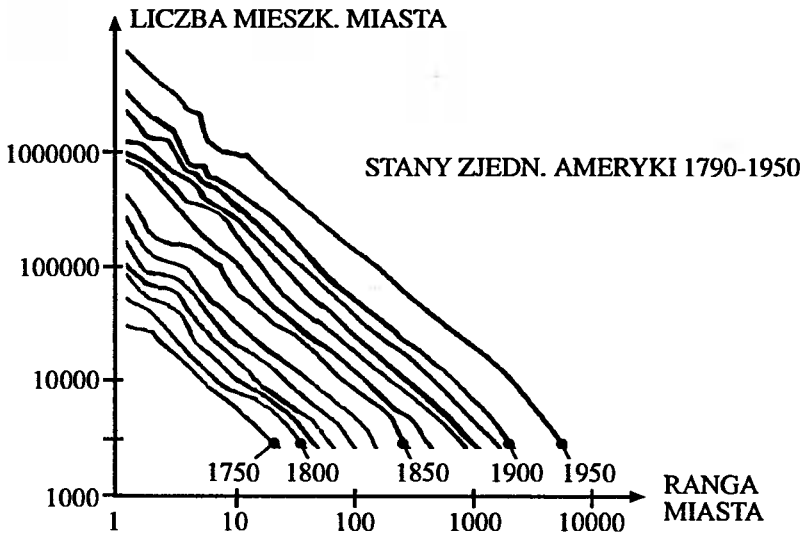
Cechą fraktali jest samopodobieństwo, szczególnie widoczne w przypadku zbiorów matematycznych. Gdy realizujemy kolejne iteracje według określonego przepisu, obiekt otrzymany w następnym kroku, jest podobny do tych, które powstały w poprzednich etapach np. zbiór Cantora, płatek Kocha, dywan Sierpińskiego. W przypadku fraktali nieregularnych można mówić o samopodobieństwie w sensie statystycznym.

Rozpatrzmy zbiór złożony z wielu zróżnicowanych elementów. Takim zbiorem mogą być miasta w wybranym kraju, określone słowa w utworze literackim, czy też wyspy metalu w nieciągłej warstwie. Jeżeli elementy danego zbioru opiszemy za pomocą odpowiedniej zmiennej x i określimy ich kolejność (rangę k) według malejącej zmiennej x , to otrzymana relacja będzie wyrażała hiperboliczne, uniwersalne prawo w postaci [16,17]:

$$x \sim 1/k$$

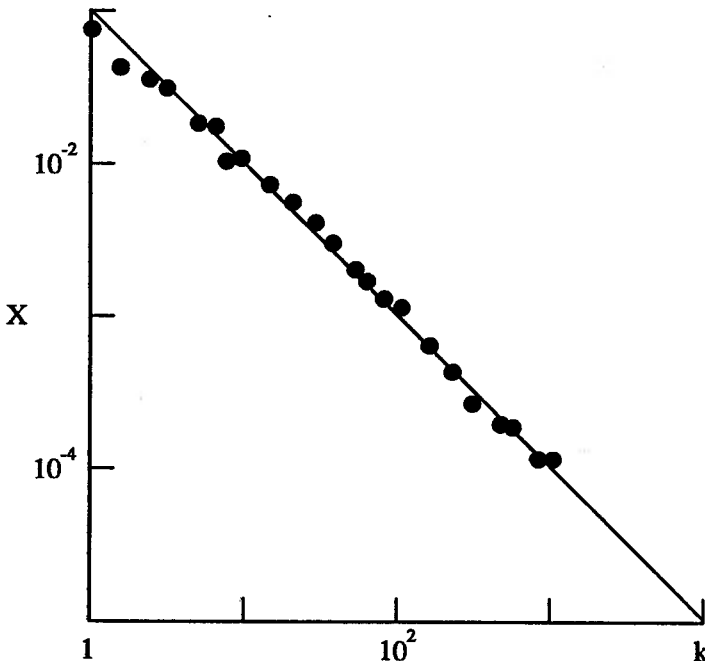
Gdy miasta danego kraju uszeregujemy według liczby ich mieszkańców, wówczas zależność liczby mieszkańców od rangi (kolejności) wyrażona w skali podwójnie logarytmicznej jest prostoliniowa. W tym przypadku zmienną x jest liczba mieszkańców miasta, miastu o największej liczbie mieszkańców odpowiada ranga 1.

Wyniki dla miast Ameryki Północnej z okresu ostatnich dwóch wieków przedstawia rysunek 17. Długości odcinków odpowiadają w poszczególnych latach zróżnicowaniu miast ze względu na liczbę mieszkańców. Jak widać, największe zróżnicowanie miało miejsce w roku 1950 [18].



Rys. 17. Zależność liczby mieszkańców miast Ameryki Północnej od rangi dla określonych lat

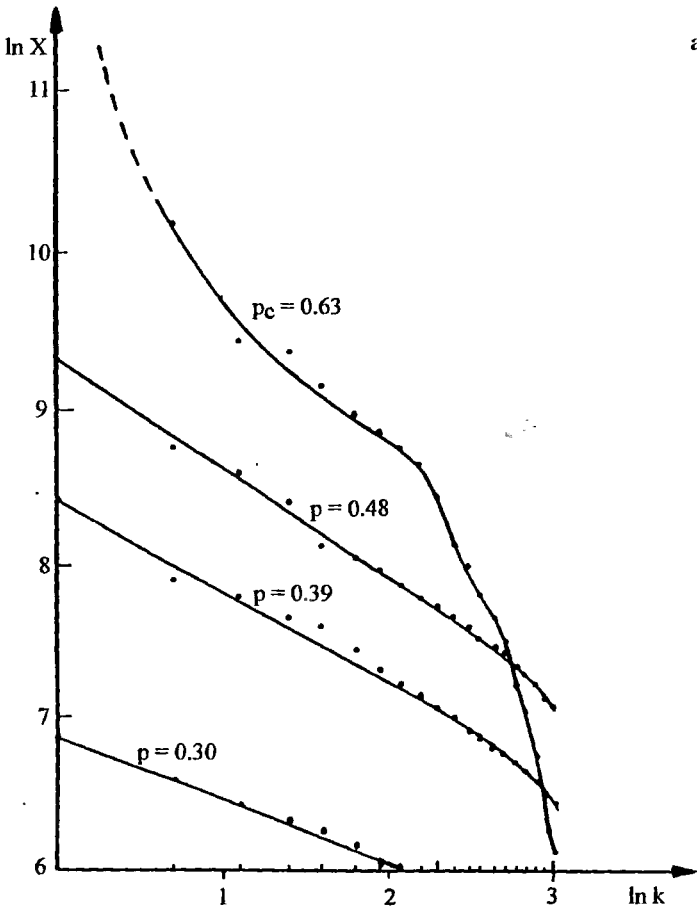
Można również powiązać rangę słowa k z częstością x jego występowania w utworze literackim, przy czym słowa są porządkowane według malejącej częstości. Słowo, które w danym utworze najczęściej występuje ma rangę 1. Zależność x od k w skali podwójnie logarymicznej jest prostoliniową, co przedstawia rys. 18 [13].

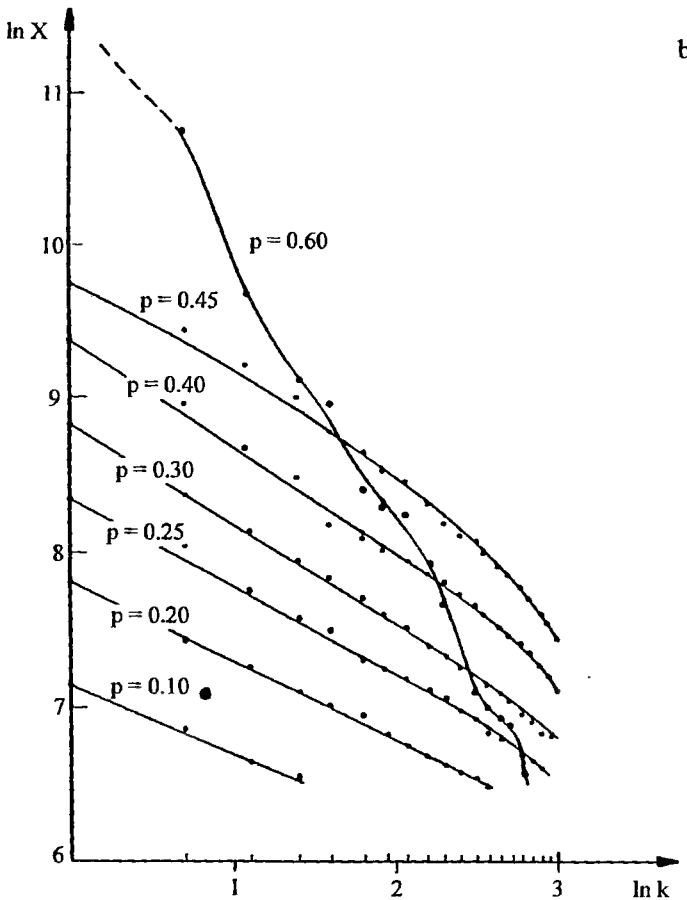


Rys. 18. Zależność częstości występowania słów w utworze literackim od ich rangi

W podobny sposób można uszeregować wyspy w nieciągłej warstwie według ich powierzchni. W tym przypadku zmienną x jest pole wyspy. Rangę 1 mają wyspy o największym polu powierzchni, mniejszym przypisuje się odpowiednio wyższe rangi. W przedstawiony sposób uszeregowano wyspy w warstwach o różnych współczynnikach pokrycia.

Wyniki dla warstw otrzymanych eksperymentalnie oraz otrzymanych za pomocą symulacji komputerowych pokazano na rysunkach 19 a i b. Zależność x od k przedstawiona w skali podwójnie logarytmicznej jest liniowa, przy czym długość odcinka charakteryzuje stopień zróżnicowania wysp, widoczny również na zdjęciach z mikroskopu elektronowego (rys. 7 a, b, c). Wyższym współczynnikom pokrycia odpowiadają dłuższe odcinki przechodzące w coraz krótsze dla małych wartości p , gdy zróżnicowanie jest nieznaczne. W progu perkolacji (p_c), któremu odpowiada przejście fazowe zachodzi odstępstwo od hiperbolicznego prawa. Wydaje się interesujące, że w tak różnych dziedzinach występują analogiczne prawidłowości, są one związane z fraktalną strukturą układów samorzutnie tworzących się w mikro- lub makroświecie.





Rys. 19. Zależność pól wysp od ich rangi w skali podwójnie logarytmicznej:
a) dla warstw eksperymentalnych, b) dla warstw modelowych

Praca finansowana z działalności statutowej. Nr zlecenia 34153-4.

LITERATURA

- [1] Oudar J.: La chimie des surfaces, 1973, Presses Universitaires de France.
- [2] Leaver K. D., Chapman B. N.: Thin Films, 1971, Wykeham Publications (London) LTD, London and Winchester.
- [3] Bethge H.: Third European Regional Conference of Electron Microscopy, 1964, vol A, Prog, s. 263.
- [4] Sella C., Conjeaud P., Trillat J. J.: Proc. Fourth Intern. Conf. on Electron Microscopy, 1958, Berlin, vol 1, s. 508.
- [5] Pinsker Z. G. (red.): Monokrystaliczeskije plenki, 1966, Mir, Moskwa, s. 244-245.

- [6] Bassett G. A.: *Ibidem*, s. 512.
- [7] Yelon A., Voegeli O.: *Monokrystaliczeskije plenki*, 1966, Mir, Moskwa, s. 360-361.
- [8] Dobierzewska-Mozrzyimas E., Radosz A., Biegański P.: *Appl. Optics*, 1985, vol. 24, No 5, s. 727.
- [9] Biegański P., Dobierzewska-Mozrzyimas E.: *Int. J. Electronics*, 1991, vol. 70, No 3, s. 499.
- [10] Dobierzewska-Mozrzyimas E., Biegański P.: *Appl. Optics*, 1993, vol. 32, No 13, s. 2345.
- [11] E. Dobierzewska-Mozrzyimas, P. Biegański, *Surf. Science*, 1988, 200, s. 417.
- [12] Mandelbrot B. B.: *The fractal geometry of nature*, 1982, San Francisco.
- [13] Takayasu H.: *Fractal in the physical sciences*, 1990, Manchester University Press, Manchester and New York.
- [14] Niklasson G. A., Yatsuya S., Granqvist C. G.: *Sol. State Comm.* 1986, vol. 59, No 8, s. 579.
- [15] Biegański P., Dobierzewska-Mozrzyimas E., Newelski M., Pieciul E.: *Vacuum*, 1994, vol. 46, No 5/6, s. 513.
- [16] Nicolis J. S.: *Proceedings of the Conference on Synergetics, Order and Chaos*, 1988, Ward Scientific, Singapore, New Jersey, London, Hong Kong.
- [17] Schroeder M.: *Fractals, Chaos, Power Laws*, 1991, Freeman and Co., New York.
- [18] Zipser T.: *Symmetries in Arts and Human Sciences*, 1993, Leopoldinum Press, University of Wrocław, Wrocław.

SURFACES PHYSICS - FRACTAL STRUCTURES

Summary

Some problems of surface physics and relates aspects are presented in this paper. It also describes the physical foundations of a decoration method which enables the examination of defects on the surfaces of a real crystals. Micrographs form an electron microscope show the structures of surface defects which take irregular, complicated forms. Similary complex, discontinuous and irregular are other natural objects and systems, which occur both in the microcosm and macrocosm. The description of such objects requires a non-Euclidean geometry.

Some elements of fractal geometry and the methods for determining the fractal dimension of irregular structures are presented. The examples of mathematical sets and complex structures occuring in nature illustrate the fractal objects.

The hyperbolic law is used to describe the structure of discontinuous metal films, and applied to the case of copper films on quartz-glass substrates. To this purpose the rank of an island is connected with its area, for the films with different coverage coefficients. Applied hyperbolic law is a special case of the fractal distribution. It makes possible to distinguish the films corresponding with different physical properties.

ZASTOSOWANIE METODY FLUKTUACJI PRĄDÓW TERMOEMISJI JONOWEJ DO BADAŃ NIEKTÓRYCH EFEKTÓW NA POWIERZCHNI CIAŁA STAŁEGO

Longin Gładyszewski

Instytut Fizyki, Uniwersytet im. Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie
Pl. M. Curie-Skłodowskiej 1, 20-031 Lublin

W pracy przedstawiono wyniki badań termoemisji jonowej metali alkalicznych i niektórych pierwiastków grupy ziem rzadkich oraz przedstawiono metodę badania procesów zachodzących na powierzchni metali polegającą na pomiarze statystycznych parametrów fluktuacji natężenia prądów jonowych.

Słowa kluczowe: desorpcja, dyfuzja, fluktuacje, jonizacja, termoemisja.

1. WSTĘP

Praca zawiera wyniki badań statystycznych właściwości fluktuacji prądów termoemisji jonowej metali alkalicznych i niektórych pierwiastków grupy ziem rzadkich, desorbowanych termicznie z powierzchni wolframu, renu lub tantalu.

Opisano w niej również sposób wykorzystania tych badań do poznania procesów zachodzących na powierzchni, takich jak: adsorpcja i termiczna desorpcja, dyfuzja powierzchniowa, proces wyróżnienia izotopowego występujący podczas dyfuzji powierzchniowej i inne.

Wyznaczone fizyczne parametry tych procesów (energije desorpcji jonowej i atomowej, energie aktywacji dyfuzji powierzchniowej) dla kompletu pięciu pierwiastków metali alkalicznych (Li, Na, K, Rb, Cs) pozwoliły na wyciągnięcie wniosków dotyczących przebiegu zależności energii od np. promieni jonowych. Do powiązania funkcją tych wielkości zastosowano potencjał obrazowy Sidjakina i Jenningsa uzyskując parametry tych zależności. Stosowano również prosty potencjał obrazowy, skorygowany na efekt ekranowania przez elektrony przewodnictwa metalu i efekty kwantowe, uzyskując dobre dopasowanie oraz parametry tego dopasowania.

Rozpatrując bilans energetyczny dla zamkniętego cyklu adsorpcji atomowej i termicznej desorpcji jonowej metali alkalicznych, wyznaczono, nie mierzoną do chwili obecnej (z wyjątkiem Cs) energię przejścia atom-jon w stanie zaadsorbowania, określając stopień jonizacji atomów na powierzchni, jeszcze przed procesem desorpcji.

Z wyliczonej z bilansu energetycznego energii przejścia atom-jon na powierzchni wynika, że w stanie adsorpcji na wolfranie, jedynie atomy cezu adsorbują się jako jony, natomiast dla potasu i rubidu w znacznym stopniu to jony. W przypadku litu i sodu procent stanów jonowych jest niewielki, zależny naturalnie silnie od temperatury.

Pomiary przeprowadzono za pomocą dwu aparatów: magnetycznego spektrometru mas z ciśnieniem gazów resztkowych 10^{-7} Tr oraz za pomocą specjalnej komory próżniowej ($p = 10^{-9}$ Tr) bez analizy masowej. Aparatury te były wyposażone w konstruowane przez autora elektroniczne układy pomiarowe, takie jak: szerokopasmowy wzmacniacz elektrometryczny, spektrometr fourierowski do badań funkcji spektralnej gęstości mocy, złożony z bloków "Camac" układ do analizy rozkładów chwilowych wartości amplitud fluktuacji.

Pomysł badania właściwości fluktuacji prądów termoemisji jonowej powstał podczas pomiarów natężeń prądów jonowych przy analizach izotopowych, wykonywanych za pomocą magnetycznego spektrometru mas, kiedy obserwowano charakterystyczne niestabilności prądu, powstające zwykle pod koniec wielogodzinnej pracy termoemisyjnego źródła jonów, gdy znaczna część badanej próbki, uprzednio naniesionej na powierzchnie emitera jonów uległa odparowaniu. Pierwsze pomiary tej niestabilnej, fluktuującej termoemisji jonowej przeprowadził autor jeszcze w roku 1976, referując potem wyniki badań podczas seminarium Zakładu Fizyki Jądrowej.

Badania gaussowskich fluktuacji prądów termoemisji jonowej były stymulowane przez prace prof. dr. hab. Ryszarda Męciewskiego i Jego zespołu (Wrocław), (cytuje kilka prac podstawowych, wybranych z wielu: [1, 2] i prace doc. dr. hab. Christiana Kleinta z Lipska, np. [3, 4]). Prace te dotyczyły fluktuacji prądów polowej emisji elektronowej i zastosowania metody szumów polowej emisji elektronowej do badań procesów zachodzących na powierzchni emitera polowego mikroskopu elektronowego.

2. ZJAWISKO JONIZACJI POWIERZCHNIOWEJ. STRUKTURA STOSOWANYCH WOLFRAMOWYCH EMITERÓW JONÓW

Jeśli na rozgrzaną powierzchnią metalu o pracy wyjścia $e\Phi$ skierujemy niewielki strumień atomów obojętnych o potencjale jonizacji V , wtedy po krótkim czasie życia w stanie adsorpcji na powierzchni, nastąpi termiczna desorpcja atomów i jonów. Mierzony metodami elektronicznymi strumień jonów posiada gęstość natężenia prądu wyrażaną poprzez znany wzór Sahy-Langmuira:

$$i_0 = e n \{1 + (1/A) \exp[e(V - \Phi) / kT]\}^{-1}. \quad (1)$$

Dla większości pierwiastków, jonizowanych na wolframie mamy do czynienia z sytuacją: $V > \Phi$ co upraszcza ostatnią zależność:

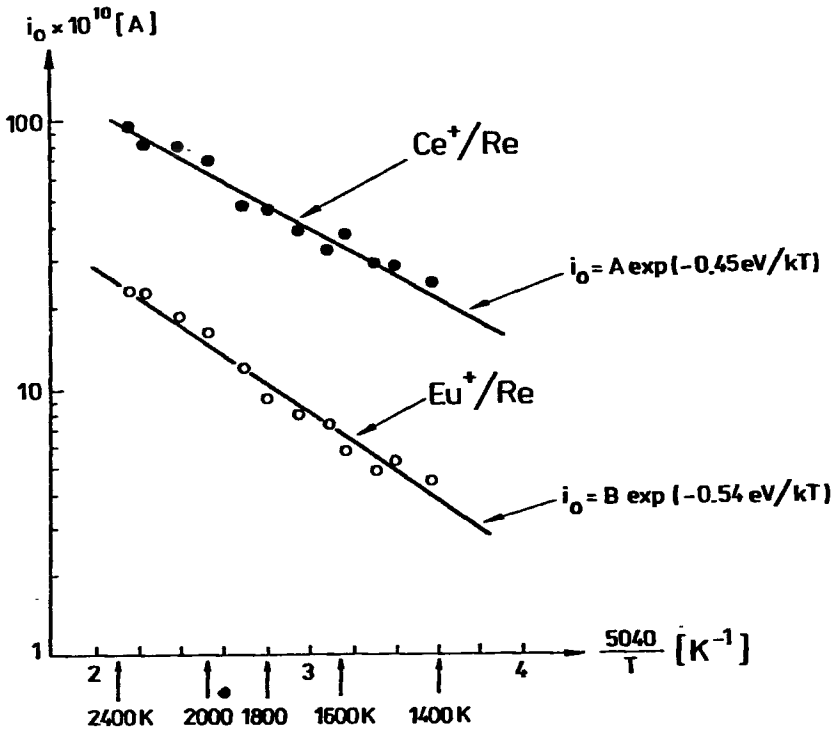
$$i_0 = e n A \exp[e(\Phi - V)]. \quad (2)$$

W powyższych wzorach n to liczba atomów padających na emiter w jednostce czasu, A to stała zależna od wielkości tzw. wag statystycznych stanu jonowego i atomowego, $e\Phi$ - praca wyjścia elektronu z powierzchni metalu-emitera jonów, V - potencjał jonizacji atomów, T - temperatura emitera, k - stała Boltzmanna.

Metoda jonizacji powierzchniowej może być zastosowana do wyznaczenia pracy wyjścia elektronu. W tym celu należy skierować na tę powierzchnie niewielki strumień atomów o znanym potencjale jonizacji oraz za pomocą procedury najmniejszych kwadratów wpisać prostą między pomiarowe punkty eksperymentalne:

$$\log(i_0 / B) = 5040 (\Phi - V) / T. \quad (3)$$

Podczas badania jonizacji atomów litu ($V = 5,39 \text{ V}$) uzyskano $e\Phi = 4,60 \pm 0,05 \text{ eV}$. Dla przypadku jonizacji europu ($V = 5,65 \text{ V}$) uzyskujemy $e\Phi = 4,62 \text{ eV}$.



Dodatkowo, za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego uzyskano rentgenogramy stosowanych taśm wolframowych. Stwierdzono teksturę (100) z kilkakrotnie mniejszym udziałem płaszczyzn (110) [5].

3. O FLUKTUACJACH PRĄDÓW TERMOEMISJI JONOWEJ. STOSOWANY MODEL GENERACJI SZUMÓW

Badane fluktuacje (szумы) zaliczane są do tzw. szumów nadmiarowych („excess noise”) zwanych też szumami „typu $1/f$ ” oraz do tzw. szumów rekombinacyjnych.

W pracy stosowano model „dyfuzyjno-desorpcyjny”, w którym przyjęto za fakt oczywisty, że w krótkim czasie τ życia atomu w stanie adsorpcji na powierzchni metalicznego emitera jonów, atom lub jon dokonuje licznych aktów migracji, zanim ulegnie desorpcji. Wybrany w układzie pomiarowym poprzez zastosowanie wąskich szczelin, niewielki „obszar obserwacji” emitera (strumień jonów niesie informacje o emisji z tego obszaru) emituje fluktuujący, wraz ze zmianą lokalnej pracy wyjścia, strumień jonów.

Analizując ten model [6] uzyskano wyrażenie na średni kwadrat fluktuacji natężenia prądu jonowego:

$$\langle di^2 \rangle = i_0^2 (\pi e \mu / \epsilon k T l)^2 n D \tau_0, \quad (4)$$

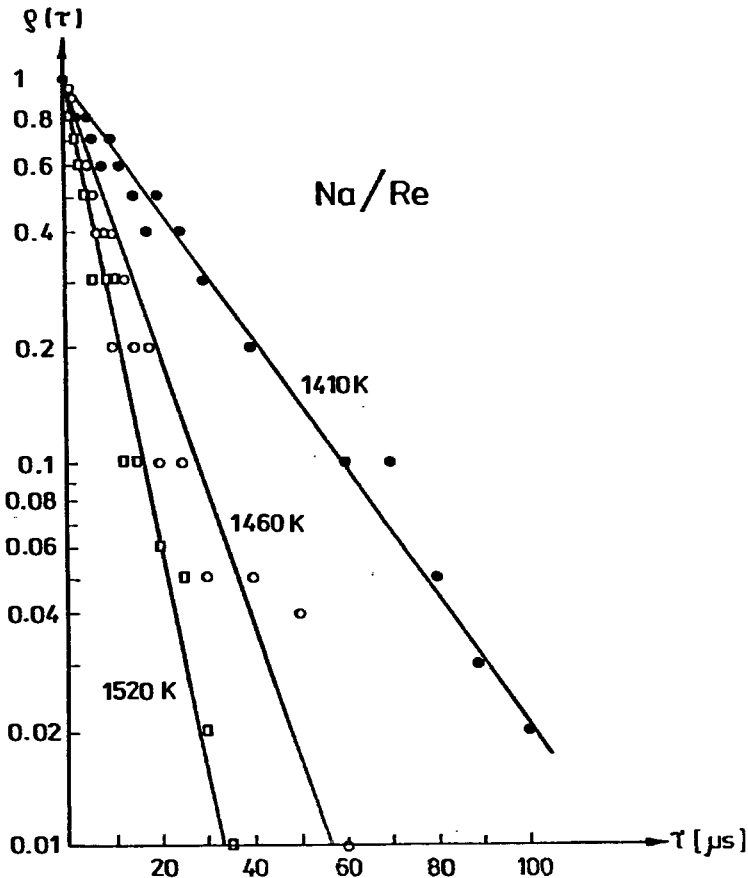
gdzie:

- i_0 - średnie natężenie prądu jonowego czyli składowa stała;
- μ - moment dipolowy zaadsorbowanego atomu;
- l - maksymalna długość drogi dyfuzji określona geometrią szczelin źródła;
- n - koncentracja zaadsorbowanych atomów;
- D - współczynnik dyfuzji powierzchniowej;
- τ_0 - średni czas życia atomów na powierzchni metalu.

Do badania statystycznych właściwości fluktuacji stosowano zamiennie dwie funkcje statystyczne:

- 1) funkcję autokorelacji $R(\tau) = \langle i(t) \cdot i(t+\tau) \rangle$, (τ - czas opóźnienia korelatora);
- 2) funkcję widmowej gęstości mocy $S(f) = \langle di^2 \rangle / df$, tutaj df to bardzo wąski przedział częstości stosowanego analizatora fourierowskiego.

Obie funkcje powiązane są ze sobą transformatą Fouriera, dlatego dysponując jedną z tych funkcji wyznaczonych eksperymentalnie, można uzyskać poprzez tę transformatę jednoznacznie drugą funkcję. Decyzja o wyborze jednej z tych funkcji do badań zależy od wyposażenia laboratorium lub od upodobań eksperymentatora. W naszym laboratorium posiadamy możliwość wyznaczenia funkcji $R(\tau)$ za pomocą korelatora typu NSA-1000 lub funkcji $S(f)$ stosując nanowoltomierz selektywny typu „237”.



Eksperymentalnie wyznaczone funkcje autokorelacji [7] bardzo dobrze aproksymowały się poprzez funkcje eksponencjalnego zaniku:

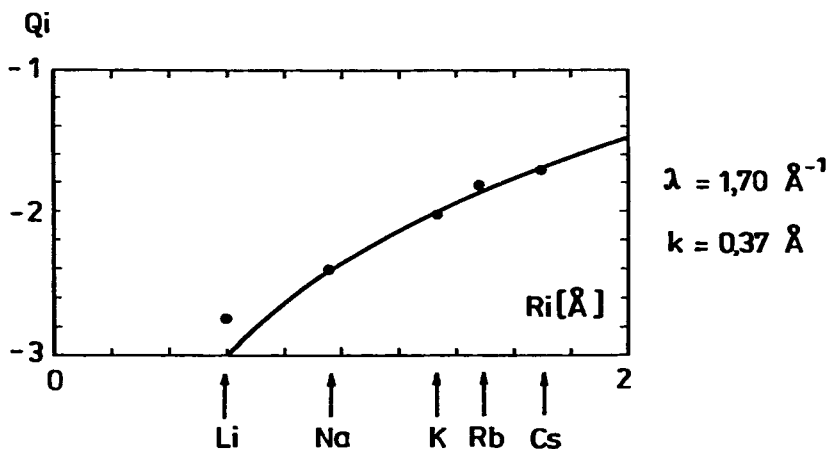
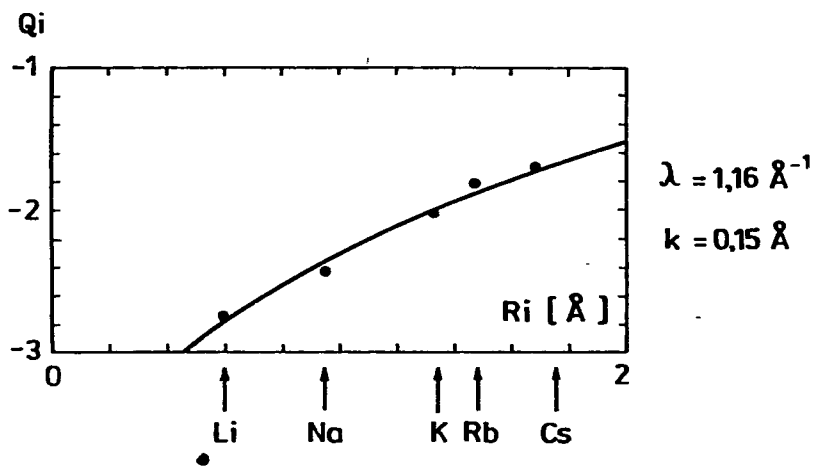
$$R(\tau) = \langle di^2 \rangle \exp(\tau / \tau_0), \quad (5)$$

a funkcje widmowe, uzyskiwane podczas eksperymentu miały postać tzw. funkcji Lorentza [8]:

$$S(f) = S_0 / [1 + (\omega\tau_0)^2]. \quad (6)$$

gdzie:

S_0 - asymptotyczna wartość funkcji $S(f)$ dla $f \rightarrow 0$.



4. JONOWE ENERGIE DESORPCJI. APROKSYMACJE ZA POMOCĄ POTENCJAŁÓW OBRAZOWYCH

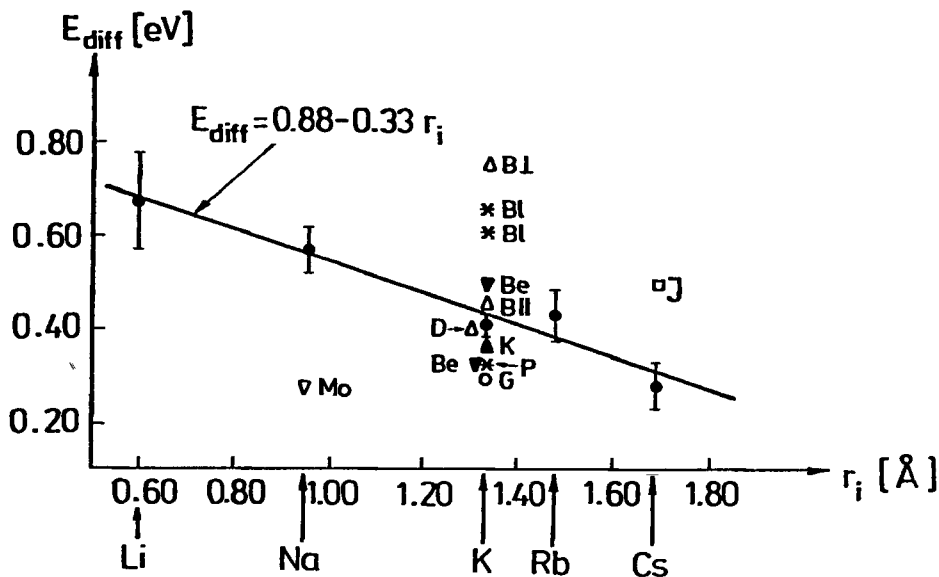
Komputerowo aproksymowane wykładnicze funkcje autokorelacji pozwalały w prosty sposób uzyskać wartość średniego czasu życia atomów na powierzchni wolframu, renu lub tantalu. W przypadku silnie jonizujących się atomów K, Rb i Cs są to zatem średnie czasy życia jonów.

Stosując w swych badaniach funkcje widmowej gęstości mocy $S(f)$ również mamy możliwość wyznaczenia wartości τ_0 . Ze wzoru (6) łatwo zauważyć, że przy wartości $\omega\tau_0 = 1$ następuje spadek spektralnej gęstości mocy z wartości S_0 przy bardzo małych częstościach do wartości $S_0/2$ przy częstości $f^* = \tau_0/2\pi$.

Z zależności termicznej $\tau_0 = a \exp(Q_i/kT)$ wyznaczono energię desorpcji jonowej Q_i .

Komplet pięciu tych wartości, wyznaczonych dla Li, Na, K, Rb i Cs umożliwił dokonanie próby wpisania tych wartości do krzywych potencjałów oddziaływania jon-metal.

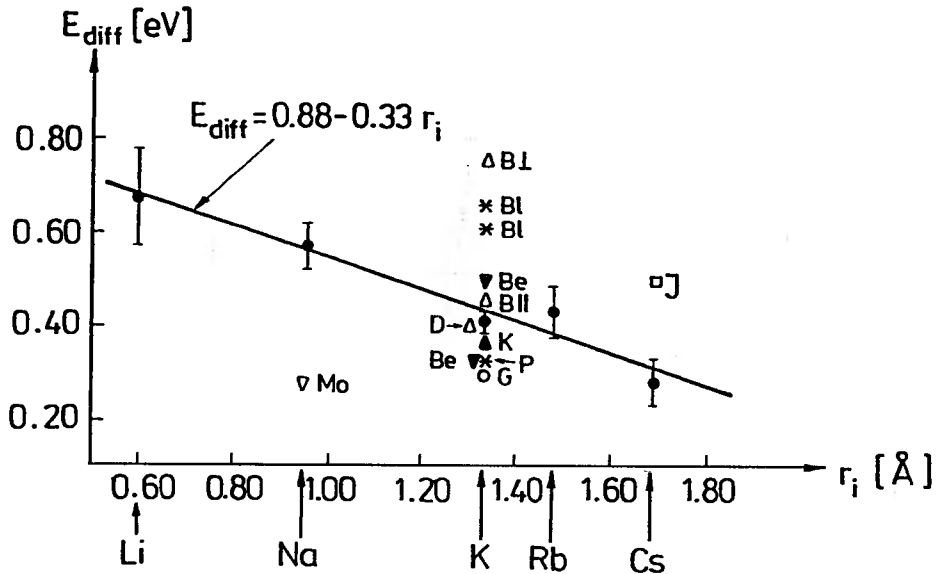
Na poniższym rysunku przedstawiono takie wpisanie potencjału Jenningsa między punkty pomiarowe [9].



5. ENERGIA DYFUZJI POWIERZCHNIOWEJ

Z opracowanego modelu generacji szumów można skorzystać przy wyznaczaniu energii aktywacji na dyfuzję powierzchniową. W tym celu wyznaczano tzw. „normalizowany średni kwadrat fluktuacji” w zależności od temperatury. Nachylenie prostoliniowych odcinków tych funkcji stanowiło wprost wartość energii dyfuzji.

Rysunek przedstawia zbiorcze rezultaty pomiarów, porównane z wynikami innych autorów. Należy tutaj dodać, że zauważalne, duże rozrzuty wyników nie są spowodowane dużymi błędami pomiarowymi. Różnice w wynikach pochodzą we wszystkich przypadkach z różnych obiektów badań: autor badał materiały polikrystaliczne, inni autorzy, subtelnymi metodami polowej mikroskopii elektronowej badali konkretne płaszczyzny krystalograficzne.



6. OSZACOWANIE STOPNIA JONIZACJI W STANIE ADSORPCJI

Powszechnie stosowane w spektrometrii mas metody wyznaczania stopnia jonizacji atomów i molekuł prowadzą do jego wartości dla strumienia jonów, już po procesie desorpcji. Zupełnie inny rodzaj trudności pojawia się przy próbie wyznaczenia tego parametru dla zaadsorbowanego atomu, jeszcze przed desorpcją.

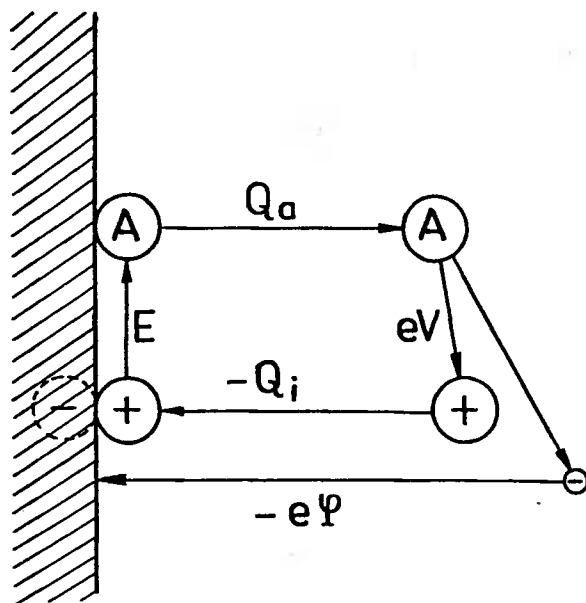
Autor niniejszej pracy podjął taką próbę [12] stosując znany z publikacji [13] bilans energetyczny, zapisany dla zamkniętego cyklu desorpcji atomu, jonizacji atomu w próżni, adsorpcji powstałego jonu i jego elektronu przez metal i wreszcie przejścia zaadsorbowanego jonu w stan atomowy.

Ten bilans energetyczny można zapisać następująco:

$$(Q_a - Q_i) + e(V - \Phi) + E = 0, \quad (7)$$

gdzie:

E - energia aktywacji jonizacji w stanie adsorpcji.



Stosując uzupełniające metody [14] w celu wyznaczenia wartości energii desorpcji atomowej Q_a uzyskano z równania (7) dla atomów Li, Na, K, Rb i Cs odpowiednie wartości energii E :

$$-0,93 \text{ eV}, -0,40 \text{ eV}, +0,22 \text{ eV}, +0,30 \text{ eV}, +0,52 \text{ eV} . \quad (8)$$

Warto w tym miejscu zauważyć, że ujemne wartości E oznaczają, że atomy Li i Na adsorbują się na powierzchni wolframu w dominującym stanie atomowym, w przeciwieństwie do atomów K, Rb i Cs, dla których stopień jonizacji α jest znaczny:

$$\alpha = 1/2 \exp(E / kT) . \quad (9)$$

7. FUNKCJE ROZKŁADU PRAWDOPODOBIENSTWA WYSTĄPIENIA FLUKTUACJI O DANEJ WIELKOŚCI, CZYLI ROZKŁADY CHWILOWYCH WARTOŚCI AMPLITUD FLUKTUACJI

Ostrożność w eksperymentach nakazuje, by podczas badań właściwości statystycznych fluktuacji prądów termoemisji jonowej dokonać również pomiaru rozkładu chwilowych wartości amplitud fluktuacji. Zwykle w złożonych procesach fizycznych mamy do czynienia z rozkładem gaussowskim; gwarantuje to tzw. „centralne twierdzenie graniczne”. Znane są jednak przypadki procesów fluktuacyjnych, w których rozkłady nie są gaussowskie.

W naszych eksperymentach napotkaliśmy na zjawisko tzw. „impulsowej termoemisji jonowej” domieszek potasu i sodu, dla którego rozkłady amplitud znacznie odbiegały od rozkładu Gaussa [15, 16, 17].

8. WNIOSKI KOŃCOWE

Warto zwrócić uwagę na pewien fundamentalny fakt: w wielu eksperymentach fizycznych dokonuje się pomiaru natężeń prądów elektronowych, jonowych, prądu przewodnictwa elektronowego i dziurowego w półprzewodnikach; zmierzona wielkość to ze statystycznego punktu widzenia jedynie jeden z parametrów statystycznych - wartość średnia.

Rozszerzenie badań o inne parametry i funkcje statystyczne, takie jak: spektralna gęstość mocy $S(f)$ lub funkcja autokorelacji $R(\tau)$, rozkład gęstości prawdopodobieństwa i momenty tego rozkładu - może dostarczyć wielu nowych informacji o procesach towarzyszących emisji elektronów, jonów bądź towarzyszących przepływowi prądu elektronowego lub dziurowego przez złącza półprzewodnikowe.

LITERATURA

- [1] Męclewski R.: Acta Universitatis Wratislaviensis, vol. X, nr 147, Wrocław 1971.
- [2] Męclewski R., Kleint Ch., Błaszczyszyn R.: Surface Sci. 52 (1975) 365.
- [3] Kleint Ch.: Ann der Physik, B 10 (1963) 295.
- [4] Kleint Ch.: Surface Sci., 25 (1971) 394; 25 (1971) 411.
- [5] Gładyszewski L., Gładyszewski G.: Surface Sci. 247 (1991) 274.
- [6] Gładyszewski L.: Surface Sci. 200 (1988) 386.
- [7] Gładyszewski L.: Surface Sci. 213 (1989) 481.
- [8] Gładyszewski L.: Annales UMCS, sect. AAA 42 (1987) 47.
- [9] Jones R.O., Jennings P.J., Jepsen O.: Phys.Rev. B 29 (1984) 6474; Jennings P.J., Jones P.O., Phys.Rev. B 37 (1988) 6113.
- [10] Gładyszewski L.: Vacuum 46 (1995) 407.
- [11] Gładyszewski L.: Annales UMCS, sect. AAA 46/47 (1991/92) 93.
- [12] Gładyszewski L.: Communicat. of the Department of Chemistry Bulgarian Academy of Sciences Vol. 22, No 3/4 (1989) 435.
- [13] Rasor N.S., Warner C.: Journal of Appl. Phys. 35 (1964) 2589.
- [14] Gładyszewski L.: Vacuum 45 (1994) 289.
- [15] Minturn R.E., Datz E.H., Taylor E.H.: Journal of Appl. Phys. 31 (1964) 1377.
- [16] Gładyszewski L.: Annales UMCS, sect.AAA 33 (1978) 71.
- [17] Gładyszewski L.: Acta Universitatis Wratislaviensis Vol.31, No 471 (1979) 121.

THE METHOD OF ION THERMOEMISSION CURRENT FLUCTUATIONS APPLIED FOR STUDYING SOME EFFECTS ON METAL SURFACES

Summary

This work concerns research on fluctuations of the ion thermoemission currents of the alkali and rare earth atoms emitted from the tungsten, rhenium and tantalum surfaces. The autocorrelation functions and their temperature dependence are discussed in terms of the surface diffusion noise model at adsorption-desorption equilibrium.

ANALIZA PROCESÓW DYFUZJI NA POWIERZCHNIACH GRANICZNYCH CIAŁ STAŁYCH METODAMI SPEKTROSKOPII ELEKTRONOWEJ

Antoni Bukaluk

Instytut Matematyki i Fizyki, Akademia Techniczno-Rolnicza
ul. Prof. S. Kaliskiego 7, 85-791 Bydgoszcz

W pracy omówiono podstawowe mechanizmy dyfuzji na powierzchniach granicznych ciał stałych, wpływ poszczególnych mechanizmów na własności fizyko-chemiczne analizowanych struktur oraz sposoby wyznaczania współczynników dyfuzji. Szczególną uwagę zwrócono na przydatność metod spektroskopii elektronowej, w tym spektroskopii elektronów Augera (Auger electron spectroscopy - AES), w określaniu współczynników dyfuzji oraz innych parametrów wpływających na transport masy w cienkich warstwach ciał stałych.

Słowa kluczowe: dyfuzja, spektroskopia elektronowa, spektroskopia elektronów Augera.

1. WSTĘP

Dyfuzja jest jednym z najbardziej rozpowszechnionych procesów transportu w ciele stałym. Pojawia się samorzutnie wszędzie tam, gdzie występują przestrzenne różnice koncentracji atomów. Ze względu na fakt, iż szczególnie duży gradient koncentracji występuje w kryształach zawierających defekty strukturalne (atomy domieszkowe, luki, atomy międzywęzłowe, dyslokacje, granice ziaren, granice faz, swobodne powierzchnie itd.), obecność tego rodzaju defektów w znaczący sposób wpływa na szybkość i charakter procesu dyfuzji.

Zjawisko dyfuzji w istotny sposób wpływa na wiele własności fizycznych ciał stałych, takich jak opór elektryczny, adhezja, własności katalityczne. Szczególnie dużą rolę w modyfikacji własności elektrycznych, mechanicznych, optycznych i wielu innych odgrywają procesy dyfuzji zachodzące w strukturach o niewielkich rozmiarach fizycznych. Ze względu na znaczenie tego rodzaju struktur, zwanych cienkimi warstwami, we współczesnej technologii, badaniom mechanizmów dyfuzji w takich układach poświęca się ostatnio wiele uwagi. Niniejsza praca stanowi krótkie omówienie najważniejszych mechanizmów dyfuzji oraz sposobów określenia parametrów dyfuzji w obszarze granic rozdziału cienkich warstw w oparciu o technikę spektroskopii elektronów Augera.

2. DYFUZJA OBJĘTOŚCIOWA

Ciała stałe ze względu na ich strukturę możemy podzielić na ciała amorficzne i kryształy. Wśród tych drugich doskonałą strukturę periodyczną zachowują monokryształy, natomiast większość ciał stałych stanowią polikryształy, składające się z krystalitów o różnym kształcie i wzajemnej orientacji. Rodzaj struktury ma wpływ na obserwowany rodzaj mechanizmów dyfuzji. Do najważniejszych mechanizmów dyfuzji występujących w ciałach stałych można zaliczyć: dyfuzję objętościową, dyfuzję powierzchniową i w przypadku ciał stałych o budowie polikrystalicznej dyfuzję międzyziarnową.

Dyfuzja objętościowa, zachodząca wewnątrz ciała stałego, należy do najważniejszych mechanizmów dyfuzji zarówno w kryształach, jak i ciałach amorficznych. Szczególnie intensywnie proces dyfuzji zachodzi w obszarach o dużym gradiencie koncentracji: na granicy dwóch różnych materiałów, granicy dwóch krystalitów w polikryształach, granicy faz. Do wyznaczenia współczynników dyfuzji w każdym wymienionym przypadku stosowane są metody, które pozwalają monitorować zmiany składu chemicznego z głębokością. Znakomitym narzędziem do tego celu okazała się technika sporządzania profilu składu chemicznego przy wykorzystaniu spektroskopii elektronów Augera. Polega ona na usuwaniu kolejnych warstw materiału wiązką jonów gazu szlachetnego z jednoczesną analizą ich składu za pomocą spektroskopii elektronów Augera. W zależności od wzajemnej relacji pomiędzy współczynnikiem dyfuzji a koncentracją dyfundującego składnika, stosuje się różne metody służące do wyznaczania współczynnika dyfuzji na granicy dwóch ośrodków. Należą do nich najczęściej stosowane: metoda gradientu centralnego, metoda wzrostu stężenia w plateau profilu składu chemicznego, metoda zmiany amplitudy koncentracji w strukturze wielowarstwowej i metoda Boltzmann-Matano.

Metoda gradientu centralnego znajduje zastosowanie w przypadku, gdy współczynnik dyfuzji nie zależy od koncentracji dyfundujących składników (granica rozdziału materiałów polikrystalicznych, materiały wykazujące mieszalność w pełnym zakresie stężeń). Profil koncentracji na granicy rozdziału dwóch składników może być wówczas opisany za pomocą równania [1]:

$$c(z,t) = (1/2) \operatorname{erfc} [z/2(Dt)^{1/2}], \quad (1)$$

gdzie:

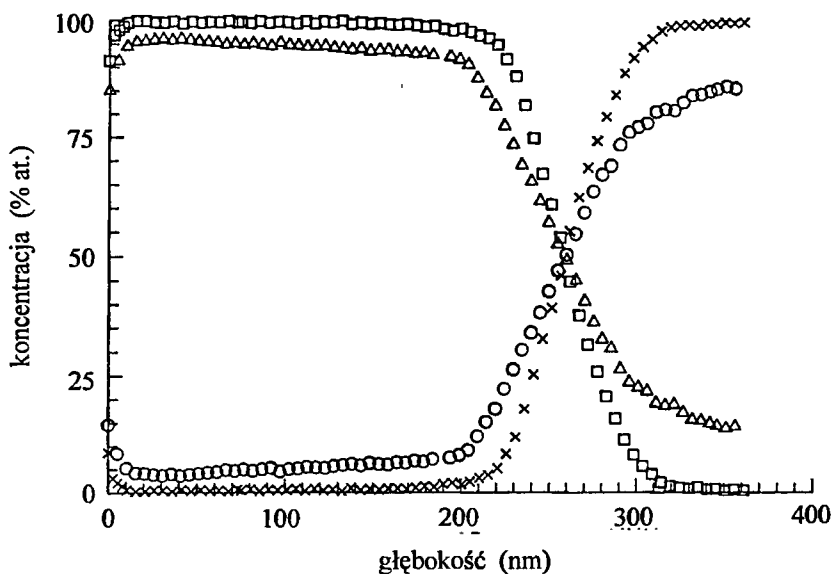
- erfc – uzupełniająca funkcja błędu;
- z – odległość liczona od granicy rozdziału.

Rysunek 1 przedstawia typowe profile składu chemicznego struktury dwuskładnikowej Pd-Ag, składającej się z warstwy Ag o grubości 260 nm, naporowanej próżniowo na polikrystaliczne podłoże Pd. Profile sporządzono dla struktury nie poddanej wygrzewaniu i wygrzewanej przez 10 godz. w temperaturze 423 K. Zauważalną cechą profili jest fakt, iż zmienia się ich nachylenie w pobliżu granicy oddzielającej dwa składniki. Zmianę nachylenia wykorzystuje się do wyznaczania współczynnika dyfuzji wzajemnej w oparciu o metodę gradientu centralnego. Przy spełnieniu założeń, że szybkość usuwania materiału podczas rozpylania jonowego jest stała, dyfuzja wzdłuż granic ziaren jest do pominięcia na granicy rozdziału warstw, współczynnik dyfuzji wzajemnej nie zależy od koncentracji dyfundujących składników oraz stosowana metoda analizy ilościowej nie zniekształca profilu, współczynnik dyfuzji wzajemnej można wyznaczyć w oparciu

o nachylenie G_t profilu próbki wygrzewanej w czasie t i nachylenie G_0 próbki nie poddanej wygrzewaniu [2,3]:

$$D = (1/4\pi G_0^2 t) [(G_0/G_t)^2 - 1]. \quad (2)$$

Dla próbki o przebiegu profilu przedstawionym na rysunku 1, wygrzewanej przez 10 godz. w 423 K, na podstawie równania (2) uzyskano wartość $D = (2.3 \pm 0.8) \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.



Rys. 1. Profile składu chemicznego naparowanej próżniowo na podłożu palladu warstwy srebra o grubości 260 nm: □ - Ag, × - Pd - dla próbki nie poddanej wygrzewaniu, Δ - Ag, O - Pd - dla próbki wygrzewanej przez 10 godz. w 423 K

Przedstawiona metoda gradientu centralnego posiada swoje ograniczenia. Z jednej strony nie może być stosowana przy niespełnieniu jej założeń, z drugiej poszerzenie profilu próbki wskutek zmian topografii powierzchni, spowodowanych oddziaływaniem niskoenergetycznych jonów z próbką, może sprawić, że metoda nie będzie mogła być zastosowana z powodu braku wyraźnej różnicy pomiędzy profilem próbki wygrzewanej a nie poddanej wygrzewaniu.

Na podstawie tego samego profilu, przedstawionego na rysunku 1, współczynnik dyfuzji wzajemnej można wyznaczyć w oparciu o inną metodę, polegającą na wykorzystaniu wzrostu stężenia dyfundującego składnika w minimum plateau profilu składu chemicznego [3, 4]. Przy założeniu, że ziarna mają strukturę kolumn o przekroju $d \times d$, grubość warstwy L jest w przybliżeniu równa rozmiarowi ziarna d oraz rozmiar ziarna d jest znacznie większy od drogi dyfuzji \sqrt{Dt} , średnia koncentracja dyfundującego składnika wewnątrz warstwy może być opisana za pomocą równania [3,4]:

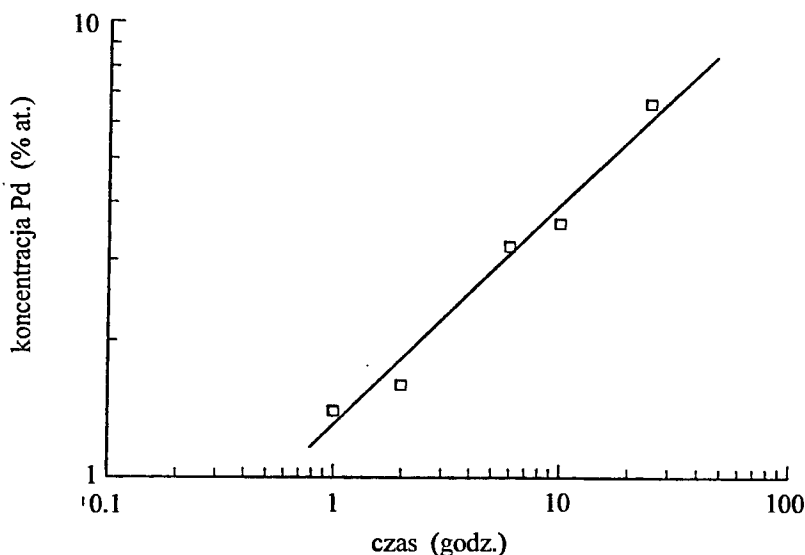
$$c = c_0 \{ [8(Dt)^{1/2}/\pi^{1/2}d] + (1 - [8(Dt)^{1/2}/\pi^{1/2}d]) \operatorname{erfc}[z/2(Dt)^{1/2}] \}. \quad (3)$$

W równaniu (3) drugi składnik odpowiedzialny jest za dyfuzję na granicy rozdziału warstw (zależność typu erfc), natomiast pierwszy opisuje proces dyfuzji wzajemnej w głębi warstwy. Przekształcając pierwszy składnik otrzymujemy:

$$D = (\pi d^2 / 64t)(c/c_0)^2 \quad (4)$$

Na podstawie (4) możemy określić współczynnik dyfuzji wzajemnej D w głębi warstwy, znając rozmiar ziarna d , czas dyfuzji t , średnie stężenie w minimum obszaru plateau profilu c i stężenie na granicy rozdziału c_0 .

Rysunek 2 przedstawia zależność średniego stężenia Pd w głębi warstwy Ag dla próbki, której profil przedstawiony jest na rysunku 1. Linia prostą przedstawiono zależność typu $t^{1/2}$. Na podstawie przedstawionych danych wyznaczono współczynnik dyfuzji wzajemnej $D(423\text{ K}) = (7.1 \pm 1.3) \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Otrzymana wartość jest mniejsza od uzyskanej w tej samej temperaturze za pomocą metody gradientu centralnego. Głównym powodem tej różnicy jest większe zdefektowanie obszaru w pobliżu granicy rozdziału warstw.



Rys. 2. Zmiana koncentracji palladu we wnętrzu warstwy Ag o grubości 260 nm dla próbki wygrzewanej w 423 K

Przedstawione wyżej metody wyznaczania współczynnika dyfuzji wzajemnej posiadają pewne ograniczenia stosowalności. W odniesieniu do metody gradientu centralnego jest to przede wszystkim poszerzenie profilu na granicy rozdziału warstw będące wynikiem chropowatości powierzchni i granicy rozdziału, a także własności techniki "sputtering" [1,5]. W przypadku metody "plateau rise" głównym ograniczeniem metody jest szybkie osiągnięcie stanu "nasylenia" nawet przy stosunkowo krótkich czasach dyfuzji [1,5]. Wyznaczenie współczynnika dyfuzji wzajemnej wymaga wówczas zastosowania innej metody. Metodą zapewniającą większą elastyczność i możliwość zastosowania w stosunkowo dużym zakresie temperatur jest metoda polegająca na wyznaczeniu współczynnika dyfuzji wzajemnej na podstawie zmian amplitudy koncentracji dyfundującego składnika w strukturze wielowarstwowej [6-9].

Profil koncentracji wygrzewanej dyfuzyjnie struktury wielowarstwowej ABABAB..., składającej się z (n-1) warstw składnika A i n warstw składnika B o grubości H/2 każda, oraz z dwóch warstw składnika A o grubości H/4, położonych przy powierzchni i przy podłożu, można przedstawić w postaci szeregu Fouriera [6-9]:

$$c(z,t) = (1/2) + \sum_{m=1}^{\infty} (2/\pi m) \exp[-(2\pi m/H)^2 Dt] \sin(2\pi m z/H), \quad (5)$$

gdzie:

- z – głębokość;
- t – czas grzania;
- D – współczynnik dyfuzji wzajemnej;
- m = 1,3,5, ...

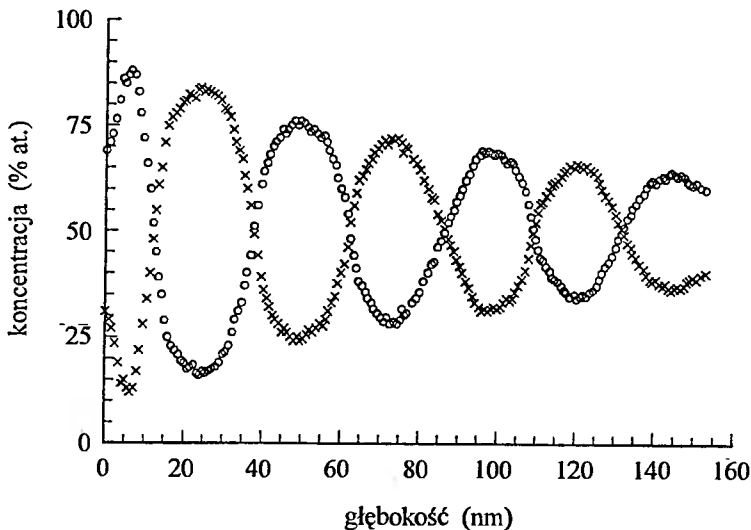
Dla czasów dyfuzji t i wartości współczynników dyfuzji D spotykanych praktycznie w cienkich warstwach można zaniedbać dalsze wyrazy szeregu Fouriera (5) i przedstawić amplitudę rozkładu sinusoidalnego w postaci:

$$(1/2)(2c_{\max} - 1) = (2/\pi) \exp[-(2\pi/H)^2 Dt], \quad (6)$$

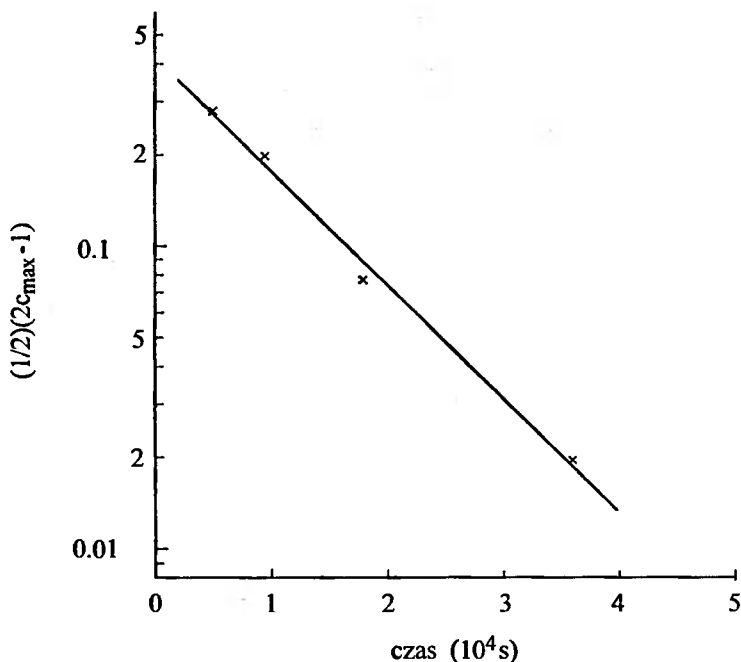
gdzie:

c_{\max} – stężenie dyfundującego składnika B wewnątrz warstwy B.

Rysunek 3 przedstawia przykładowy profil sporządzony dla próbki Pd-Ag składającej się z 3 warstw Pd i 2 warstw Ag o grubości 24 nm każda oraz dwóch skrajnych warstw Au o grubości 12 nm, wygrzewanej w temperaturze 423 K. Na rys. 4 przedstawiono z kolei lewą stronę równania (6) w funkcji czasu t. Liniowość przebiegu świadczy o zachowaniu założeń modelu. Wyznaczony na podstawie nachylenia prostej na rysunku 4 współczynnik dyfuzji wzajemnej wynosi $D=(1.8\pm 0.6)\times 10^{-16} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$.



Rys. 3. Profil składu chemicznego struktury wielowarstwowej Pd-Ag, składającej się z 3 warstw Pd i 2 warstw Ag o grubości 24 nm oraz dwóch skrajnych warstw Au o grubości 12 nm, poddanej wygrzewaniu przez 1 godz. w 423 K



Rys. 4. Zmiana amplitudy koncentracji palladu w strukturze wielowarstwowej Pd-Ag wygrzewanej w 423 K

Wszystkie wyżej wymienione metody, wykorzystujące technikę spektroskopii elektronów Augera, znajdowały zastosowanie w przypadku, gdy dyfundujące składniki A i B wykazują mieszalność w całym zakresie stężeń. Dość często założenie to nie jest spełnione i do wyznaczenia współczynnika dyfuzji wzajemnej należy użyć innej metody. Metodą, w której zastosowanie może znaleźć technika AES, jest metoda Boltzmanna-Matano [10,11].

Wspólną cechą profili składu chemicznego próbki zawierającej składniki, które nie wykazują mieszalności w całym zakresie stężeń, jest fakt, iż zależność koncentracji w funkcji głębokości nie może być przedstawiona za pomocą funkcji typu erfc (1). Rozwiązanie równania stanowiącego sformułowanie II prawa dyfuzji Ficka: $\delta c/\delta t = \delta/\delta z (D \delta c/\delta z)$ przyjmuje wówczas postać [12,13]:

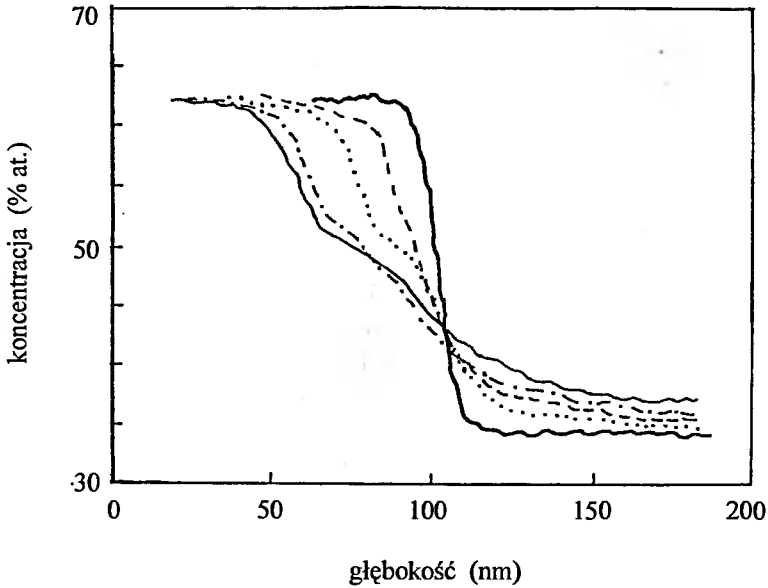
$$D(c') = - (1/2t)(\delta z/\delta c)_{c=c'} \int_c^{c'} z dc. \quad (7)$$

Nachylenie $(\delta z/\delta c)_{c=c'}$ i całka w równaniu (7) mogą być określone z profilu składu chemicznego otrzymanego za pomocą techniki spektroskopii elektronów Augera, połączonej z usuwaniem materiału próbki techniką sputteringu.

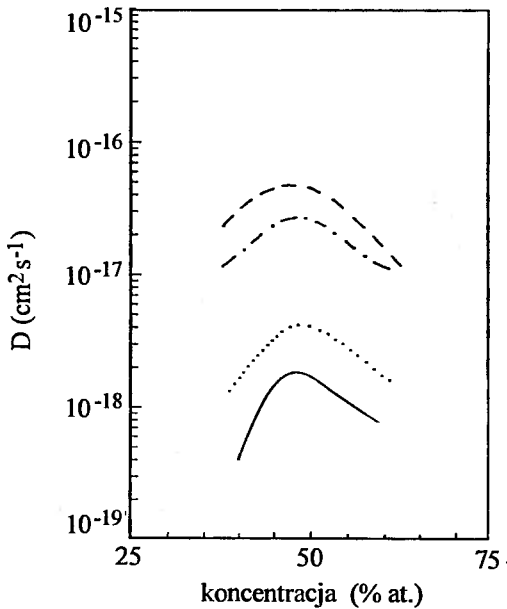
Przykład zastosowania metody Boltzmanna-Matano do opisu dyfuzji wzajemnej w elektrochemicznych warstwach Ni-P przedstawiają rysunki 5 i 6.

Rysunek 5 przedstawia ewolucję profili składu chemicznego próbki Ni₃₈P₆₂/Ni₆₆P₃₄ zachodzącą wskutek wygrzewania. Na podstawie tych profili, w oparciu o równanie (7),

zostały wyznaczone zmiany współczynnika dyfuzji D w funkcji koncentracji, przedstawione na rysunku 6.



Rys.5. Ewolucja zmiany koncentracji fosforu podczas wygrzewania próbki $\text{Ni}_{38}\text{P}_{62}/\text{Ni}_{66}\text{P}_{34}$: — - próbka nie poddana wygrzewaniu, --- - 20 godzin w 473K, ···· - 16 godzin w 498 K, ·-·- - 12 godzin w 523 K, -- - 8 godzin w 548 K



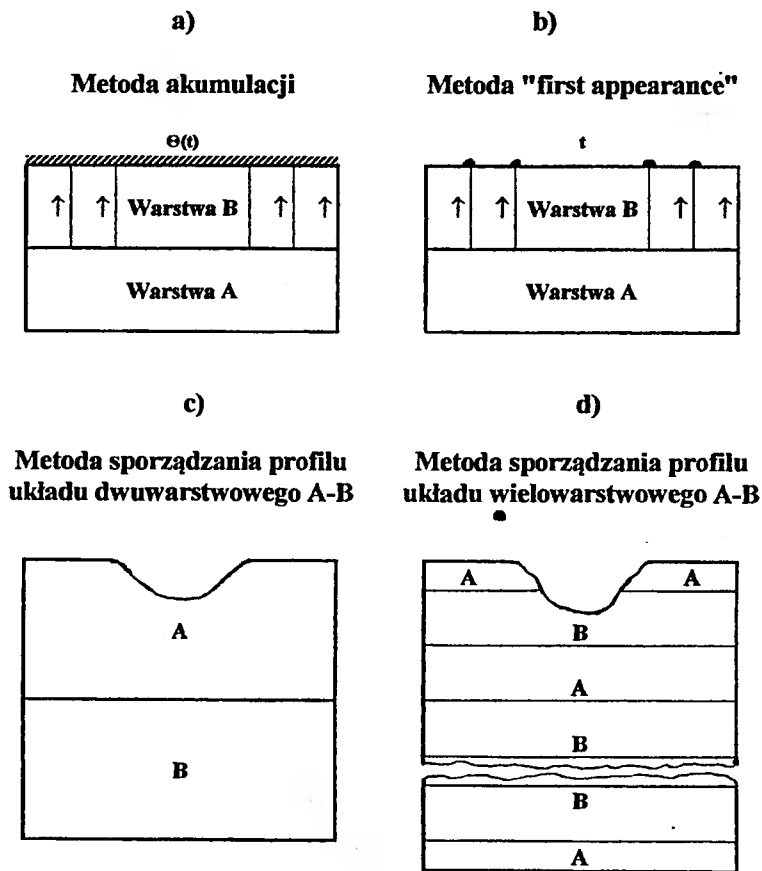
Rys. 6. Zmiana współczynnika dyfuzji fosforu w pobliżu granicy rozdziału warstw $\text{Ni}_{38}\text{P}_{62}/\text{Ni}_{66}\text{P}_{34}$: — - 473 K, ···· - 498 K, ·-·- - 523 K, -·-· - 548 K

3. DYFUZJA MIĘDZYZIARNOWA

Proces dyfuzji międzyziarnowej odbywa się w obszarze oddzielającym dwa przylegające do siebie krystality polikryształu, zwanym granicą ziaren. Geometrycznie granice ziaren stanowią niewielką część objętości kryształu. Proces transportu masy w tym obszarze zachodzi jednak niezwykle efektywnie i w wielu przypadkach jest dominującym mechanizmem dyfuzji. Z tego powodu badaniom procesu dyfuzji międzyziarnowej poświęca się wiele uwagi.

Istnieje wiele metod wyznaczania współczynnika dyfuzji międzyziarnowej, w tym również kilka wykorzystujących techniki spektroskopii elektronowej. Można przy tym wyróżnić dwie grupy metod: metody oparte na obserwacji dyfundującego składnika po jego przedyfundowaniu przez dany materiał oraz metody oparte na sporządzaniu profilu składu chemicznego. Schematyczne przedstawienie podstawowych metod stosowanych do analizy procesu dyfuzji międzyziarnowej zawiera rysunek 7.

Metody wyznaczania dyfuzyjności międzyziarnowej:



Rys. 7. Schematyczne przedstawienie metod wyznaczania współczynników dyfuzji międzyziarnowej

W pierwszej grupie większość spośród metod opiera się na formalizmie podobnym do formalizmu stosowanego przy obserwacji procesu dyfuzji gazu przez pory w cienkiej membranie [14]. Zakładając, że w chwili początkowej stężenie atomowe dyfundującego składnika na granicy podłoże-warstwa wierzchnia wynosi c_0 , a na powierzchni jest równe zeru, dyfuzja wewnątrz ziaren jest do pominięcia, granice ziaren mają jednakową szerokość δ i są prostopadłe do powierzchni, ziarna mają kształt kolumn o wymiarze $d \times d$ oraz że współczynnik dyfuzji międzyziarnowej D' nie zależy od czasu, koncentracji i położenia, ilość substancji Q , która przedyfundowała przez granice ziaren wierzchniej warstwy w czasie t , można przedstawić w sposób następujący [14]:

$$Q = Nc_0L [(D't/L^2) - (1/6) - (2/\pi^2) \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m/m^2 \exp(-m^2\pi^2 D't/L^2)], \quad (8)$$

gdzie:

N – gęstość nieobsadzonych miejsc na powierzchni,

L – grubość warstwy wierzchniej materiału.

W procesach dyfuzji w cienkich warstwach, w temperaturach niższych od $0.3 T_m$ (T_m jest temperaturą topnienia materiału warstwy), można z dobrym przybliżeniem zaniedbać sumę w wyrażeniu (8) i wyrażenie na ilość materiału Q przedstawić w postaci:

$$Q = (Nc_0 D'/L)(t - L^2/6D'). \quad (9)$$

W procesie dyfuzji w cienkich warstwach za miarę ilości materiału w niektórych przypadkach wygodnie jest przyjąć pokrycie powierzchni Θ . Wówczas, zgodnie z równaniem (9), zależność $\Theta(t)$ powinna być zależnością liniową. Stosując metody spektroskopii elektronowej, przede wszystkim spektroskopię elektronów Augera [15], istnieje możliwość wyznaczenia pokrycia Θ (rys. 7a). Na podstawie otrzymanej zależności $\Theta(t)$ możliwe jest z kolei wyznaczenie współczynnika dyfuzji międzyziarnowej D' [16]. Metoda nosi nazwę metody akumulacyjnej.

Pomiary dyfuzyjności międzyziarnowej można przeprowadzić również w oparciu o obserwację czasu pojawienia się pierwszej śladowej ilości dyfundującego składnika na analizowanej powierzchni próbki. Metoda nosi nazwę "first appearance" (rys. 7b). W tym przypadku suma w (8) nie może być pominięta, a wyrażenie (8) wygodnie jest przedstawić w innej formie, wprowadzając bezwymiarowe wielkości $q = Q/Nc_0L$ oraz $y = \sqrt{4D't/L}$:

$$q = (y^2/4) - (1/6) - (2/\pi^2) \sum_{m=1}^{\infty} [(-1)^m / m^2] \exp[-(m\pi y/2)^2]. \quad (10)$$

W procesie dyfuzji międzyziarnowej $y < 1$ i równanie (10) można wówczas zapisać w postaci szeregu [17,18]:

$$q = y^3 \pi^{-1/2} \exp(-y^2) [1 - (3y^2/2) + (5 \times 3y^4/4) - (7 \times 5 \times 3y^6/8) + \dots]. \quad (11)$$

Do pomiaru czasu pojawienia się pierwszej śladowej ilości dyfundującego składnika na powierzchni próbki wygodnie jest zastosować techniki analizy powierzchni (spektroskopia masowa jonów wtórnych - SIMS, spektroskopia jonów odbitych - ISS, spektroskopia rutherfordowskiego rozpraszania wstecznego - RBS, spektroskopia foto-

elektronowa - XPS, spektroskopia elektronów Augera - AES itd.). Ze względu na dużą czułość powierzchniową najczęściej stosowaną do tego celu techniką jest spektroskopia elektronów Augera. Pomiar polega na rejestrowaniu widm powierzchni podczas procesu dyfuzji do momentu pojawienia się w widmie elektronów Augera linii pochodzącej od składnika dyfundującego. W ten sposób można określić czas pojawienia się ("first appearance") danego składnika i w oparciu o dalszą analizę wyznaczyć współczynnik dyfuzji międzyziarnowej.

Oznaczając średnią drogę swobodną elektronów dla linii Augera odpowiadającej dyfundującemu pierwiastkowi jako λ_e , minimalną koncentrację możliwą do wykrycia techniką AES jako c_x oraz gęstość nieobsadzonych miejsc na powierzchni jako N , możemy określić gęstość powierzchniową atomów S możliwą do wykrycia techniką AES: $S=c_x\lambda_e N$. Ponieważ dla kolumnowych ziaren o przekroju kwadratowym $S=(2\delta/d)Q$, więc bezwymiarową ilość dyfundującego składnika można przedstawić w postaci: $q=c_x\lambda_e d/2c_0\delta L$. Zatem mając informacje o grubości warstwy L , rozmiarze ziarna d , szerokości granicy ziarna δ , średniej drodze swobodnej λ_e , progu wykrywalności c_x można wyznaczyć q , a następnie w oparciu o zależność (11) znaleźć y . Znając z pomiarów czas t pojawienia się śladowej ilości danego składnika na powierzchni i przekształcając wyrażenie na y otrzymamy: $D' = y^2 L^2 / 4t$.

Tabela 1 przedstawia dane dotyczące dyfuzji palladu przez cienkie warstwy srebra. Przedstawione są wartości czasu, po którym na powierzchni warstwy srebra stwierdzono obecność śladowych ilości palladu oraz wyznaczone w oparciu o przedstawioną wyżej metodę wartości współczynników dyfuzji D' .

Tabela 1

Wartości czasów przenikania palladu przez naporowane próżniowo cienkie warstwy srebra o grubości $0.54 \mu\text{m}$ oraz wartości współczynników dyfuzji międzyziarnowej w układzie Pd-Ag

Temperatura (K)	Czas (godz.)	D' (cm^2s^{-1})
393	52	2.0×10^{-15}
423	18	8.1×10^{-15}
473	1	9.2×10^{-14}

Analizę procesu dyfuzji międzyziarnowej można przeprowadzić także za pomocą technik opartych na sporządzaniu profilu składu chemicznego, zarówno w odniesieniu do układu dwuwarstwowego składników (rys. 7c), jak też układu wielowarstwowego (rys. 7d). W pierwszym przypadku możemy posłużyć się tymi samymi danymi, które wykorzystaliśmy do wyznaczenia współczynnika dyfuzji wzajemnej objętościowej metodą gradientu centralnego i wzrostu stężenia w obszarze plateau profilu (rys. 1). Stosując założenia Fishera-Whipple'a [19, 20], że granice ziaren stanowią obszar oddzielający dwa ziarna i mają kształt kolumn o wymiarze $\delta \times \delta$ oraz że współczynnik dyfuzji D' w tym obszarze spełnia warunek: $D' \gg D$ (D - współczynnik dyfuzji objętościowej), wyrażenie na współczynnik dyfuzji D' można zapisać w postaci [20]:

$$D'\delta = 0.661 (\delta \text{In}c/\delta z)^{6/5} \cdot 5/3 (4D/t)^{1/2} \quad (12)$$

Na podstawie nachylenia środkowej części profilu można wyznaczyć czynnik ($\delta \ln c / \delta z^{6/5}$) w równaniu (12). Biorąc pod uwagę wyznaczony w oparciu o metody gradientu centralnego lub wzrostu stężenia w obszarze plateau współczynnik dyfuzji objętościowej D , można z (12) wyznaczyć D' [3].

W niektórych sytuacjach istnieje również możliwość odseparowania dyfuzji wzdłuż granic ziaren od dyfuzji objętościowej w układzie wielowarstwowym [21]. Zasięg tej metody jest jednak ograniczony. Dokładna analiza numerycznych rozwiązań otrzymywanych przy użyciu tej metody wskazuje, iż gwarantuje ona uzyskanie wartości współczynników D i D' jedynie w przypadku, gdy ziarna układu wielowarstwowego mają ściśle określone, niewielkie rozmiary ($d=10\div 30$ nm), a ich przekrój jest kołowy. Sporządzenie układu o takiej strukturze ziaren determinuje jednak uzyskanie określonych wyników. Fakt, iż metoda znalazła do tej pory zastosowanie tylko w jednym przypadku (układ Cu-Ni [22]) oraz że wyniki uzyskane w ten sposób różnią się znacznie od wyników otrzymanych w innych pracach, wskazuje na słuszność tych zastrzeżeń.

4. PODSUMOWANIE

Przedstawione w pracy przykłady zastosowania spektroskopii elektronowej, a w szczególności spektroskopii elektronów Augera wskazują, że są to metody bardzo przydatne w badaniach dyfuzji w ciele stałym. W zależności od wybranego układu składników, występującego w nim mechanizmu dyfuzji, interesującego zakresu temperatur oraz struktury układu, można wybrać taką metodę badawczą, która umożliwi wyznaczenie współczynników dyfuzji w danym przypadku. Rozmaitość metod pozwala na przeprowadzenie pomiarów różnymi metodami, co z kolei daje gwarancję uzyskania powtarzalnych, wiarygodnych wyników.

LITERATURA

- [1] Baglin J. E. E., Poate J. M. w: *Thin Films: Interdiffusion and Reactions*, wyd. Poate J. M., Tu K. N., Mayer J. W., s. 305, Wiley, New York, 1978.
- [2] Hall P.M., Morabito J.M.: *Surface Sci.* 54, 79 (1976).
- [3] Bukaluk A.: *Surf. Interface Anal.* 5, 20 (1983).
- [4] Bukaluk A., Rozwadowski M.: *Vacuum* 46, 579 (1995).
- [5] Hofmann S., Sanz J. M. w: *Thin Film and Depth Profile Analysis*, wyd. H. Oechsner, s. 39, Springer-Verlag, Berlin, 1984.
- [6] Röhl W., Reill W.: *Thin Solid Films* 89, 221 (1982).
- [7] Pamler W.: *Appl. Phys.* A42, 219 (1987).
- [8] Bukaluk A., Bała W.: *Appl. Surf. Sci.* 45, 57 (1990).
- [9] Bukaluk A.: *Surf. Rev. Lett.* 2, 191 (1995).
- [10] Matano C.: *Japan. J. Phys.* 8, 109 (1933).
- [11] Meinel K., Klaua M., Ammer Ch.: *Bethge H., Phys. Stat. Sol. (a)* 109, 525 (1988).
- [12] Bukaluk A.: *Czech. J. Phys.* 43, 887 (1993).

- [13] Bukaluk A.: Surf. Interface Anal. 22, 18 (1994).
- [14] Crank P.: The Mathematics of Diffusion, s. 47, Clarendon Press, Oxford, 1956.
- [15] Bukaluk A., Siuda R., Rozwadowski M.: Acta Univ. Wratisl. 782, 37 (1984).
- [16] Bukaluk A., Rozwadowski M., Siuda R.: Appl. Phys. A34, 193 (1984).
- [17] Hall P. M., Morabito J. M.: Surface Sci. 59, 624 (1976).
- [18] Bukaluk A.: Surface Sci. 213, 464 (1989).
- [19] Whipple R. T. P.: Philos. Mag. 45, 1225 (1954).
- [20] Fisher J. C.: J. Appl. Phys. 22, 74 (1951).
- [21] Röhl K.: Habilitation Thesis, Univ. Regensburg, 1981.
- [22] Venos R., Pamler W., Hofmann H.: Thin Solid Films 162, 155 (1988).

ANALYSIS OF DIFFUSION PROCESSES OCCURRING AT THE SOLID STATE INTERFACES BY MEANS OF ELECTRON SPECTROSCOPY METHODS

Summary

The fundamental mechanisms of diffusion at the solid-solid interfaces have been presented. The influence of particular mechanisms on the physical and chemical properties of the analysed structures have been described. The methods of determination of diffusion coefficients have also been reported. Particular attention has been paid to the usefulness of the methods of electron spectroscopy, especially Auger electron spectroscopy (AES), for the determination of diffusion coefficients and other parameters influencing mass transport in thin solid films.

ZASTOSOWANIE ANALIZY GŁÓWNYCH SKŁADOWYCH I ANALIZY CZYNNIKOWEJ W SPEKTROSKOPII ELEKTRONÓW

Ryszard Siuda

Instytut Matematyki i Fizyki, Akademia Techniczno-Rolnicza
ul. Prof. S. Kaliskiego 7, 85-791 Bydgoszcz

W pracy przedstawiono zasady dwóch technik rachunkowych należących do wielowymiarowej analizy statystycznej, znanych jako analiza głównych składowych (AGS) i analiza czynnikowa (AC). Obie techniki od dawna znane były w chemometrii. W 1979 roku zastosowano je po raz pierwszy do spektroskopii elektronów Augera (AES). Od tego czasu znajdują coraz szersze zastosowanie nie tylko w AES, lecz i w innych rodzajach spektroskopii elektronowej. Praca przedstawia przykłady standardowych zastosowań obu technik w spektroskopii elektronowej, wskazuje pewne nowe możliwości zastosowań, omawia korzyści, jakie daje stosowanie tych technik.

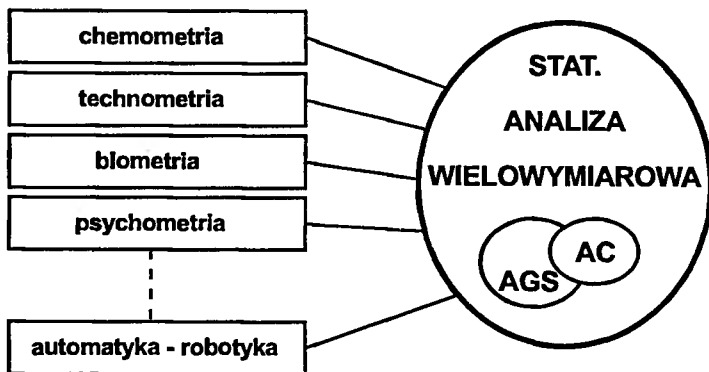
Słowa kluczowe: spektroskopia elektronów, analiza głównych składowych, analiza czynnikowa, chemometria.

1. WSTĘP

Analiza głównych składowych (AGS) i analiza czynnikowa (AC) są metodami wielowymiarowej analizy statystycznej [1-3] służącymi do badania struktury matematycznej, właściwości statystycznych i rekonstrukcji zbiorów obserwacji, o których można założyć, że poszczególne obserwacje zbioru są kombinacjami liniowymi pewnych bardziej podstawowych elementów. Do spektroskopii elektronów metody AGS i AC wprowadził Gaarenstroom [4] w 1979 roku. Gaarenstroom zaadaptował formalizm rozwijany i używany od dawna na użytek chemii w ramach chemometrii [3]. Chemometria - podobnie jak psychometria, biometria, ekonometria itd. - jest przykładem zastosowania ogólnych metod wybranych działów matematyki do specyficznych potrzeb związanych z interpretacją i planowaniem pomiarów w określonej dziedzinie nauk empirycznych. Te adaptacje matematyki stosowanej przyczyniły się łącznie do wyodrębnienia pewnego zestawu metod matematycznych szczególnie przydatnych przy opracowywaniu i interpretacji wyników obserwacji. Ten zestaw metod, wykorzystujących pojęcia i aparat statystyki, geometrii wielowymiarowej i algebry liniowej nazywa się wielowymiarową analizą statystyczną. Uogólnienia szczególnych technik rachunkowych wypracowanych w specyficznych zastosowaniach dokonane przez matematyków przenoszone są z kolei do tych zastosowań. Te wzajemne powiązania obrazuje schematycznie rysunek 1. AGS i AC stanowią tylko fragment wielowymiarowej analizy statystycznej.

W niniejszym opracowaniu przedstawione będą standardowe zastosowania AGS i AC w spektroskopii elektronów, a także wskazania dotyczące możliwości zastosowań

innych niż standardowe. Do spektroskopii elektronów zaliczamy spektroskopię elektronów Augera (AES - Auger electron spectroscopy), spektroskopię fotoelektronów (XPS - X-ray photoelectron spectroscopy), spektroskopię strat energetycznych elektronów (EELS - electron energy loss spectroscopy) i spektroskopię piku elastycznego elektronów (EPES - elastic peak electron spectroscopy).



Rys. 1. Schematyczna ilustracja wzajemnego związku między wielowymiarową analizą statystyczną a jej zastosowaniami w poszczególnych dyscyplinach nauk empirycznych. Rysunek podkreśla, że AGS i AC to tylko niektóre techniki używane w wielowymiarowej analizie statystycznej i że nie są one niezależne

Ponieważ AGS i AC nie są jeszcze powszechnie stosowane (mimo iż liczba publikacji z ich wykorzystaniem systematycznie rośnie), to przed omówieniem ich zastosowań podano krótkie przedstawienie zasad, na których się opierają.

2. ZASADY AGS I AC

Spośród cytowanych podręczników wielowymiarowej analizy statystycznej [1] książka Krzanowskiego może służyć jako dobre wprowadzenie. Można jednak zapoznać się tylko z AGS i AC [2,3], przy czym podręcznik Malinowskiego i Howery'ego [2] jest bardziej elementarny i najczęściej cytowany przez autorów prac ze spektroskopii elektronów. Na tym podręczniku oparte będzie poniższe przedstawienie zasad obu metod.

2.1. ANALIZA GŁÓWNYCH SKŁADOWYCH (AGS)

Na macierz obserwacji składają się ilościowe wyniki obserwacji (pomiarów) uporządkowane w postaci tablicy:

$$D = \left\{ d_{i,j} \right\} = \left. \begin{array}{cccc} & \text{n cech} & & \\ d_{1,1} & d_{1,2} & \dots & d_{1,n} \\ d_{2,1} & d_{2,2} & \dots & d_{2,n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ d_{m,1} & d_{m,2} & \dots & d_{m,n} \end{array} \right\} m \text{ obiektów,} \quad (1)$$

gdzie: wiersze stanowią poszczególne obserwacje (obiekty), zaś w kolumnach podaje się wartości cech, które wybrano do opisu obiektów.

W spektroskopii elektronów wierszami macierzy obserwacji (lub inaczej macierzy danych) są poszczególne widma jakiejś serii, zaś cechami są wartości natężeń mierzone przy określonych, wspólnych dla wszystkich widm, wartościach energii kinetycznej elektronów. Struktura takiej macierzy obserwacji jest liniowa, bo każde widmo jest kombinacją liniową elementów bardziej podstawowych (np. pewnej liczby linii widmowych).

Dla przejrzystości wywodu wskazane jest uporządkowanie terminologii. Elementy widma występujące w całym zakresie jego rejestracji, których kombinacje liniowe odtwarzają widmo nazywane będą składowymi. Czynniki natomiast będą nazywane takie składowe, które mają interpretację merytoryczną (np. fizyczną, chemiczną), czyli np. poszczególne linie widmowe. Zatem składowe związane są z opisem matematycznym widm, zaś czynniki z ich interpretacją, np. fizyczną.

Można więc napisać:

$$D = CB + E, \quad (2)$$

gdzie:

C – macierz współczynników (mogą nimi być np. stężenia poszczególnych składników mieszaniny lub stopu),

B – macierz złożona z pewnej liczby jakichś składowych albo czynników (np. linii widmowych odpowiadających poszczególnym składnikom mieszaniny, stopu itp.),

E – macierz, której wierszami są indywidualne dodatki do poszczególnych (niezaburzonych) wierszy zawierające wszelkie zaburzenia (błędy i szумы).

AGS polega na znalezieniu dla zespołu obserwacji (widm-wierszy macierzy danych) takiego zestawu składowych, który spełnia pewne warunki:

- składowe są ortogonalne;
- zestaw składowych jest zupełny;
- ciąg składowych jest hierarchiczny.

Pierwsza własność, ortogonalność, nie wymaga objaśnień. To, że zestaw składowych nazwano zupełnym oznacza, że można przez kombinację liniową tych składowych odtworzyć każdy z wierszy oryginalnej macierzy danych (z dokładnością do szumów, które mogą nie być odtwarzane w całości). Z kolei hierarchiczność zestawu składowych znaczy, że nie są one równoważne, lecz przeciwnie, że można im przypisać różne stopnie ważności. Numeracja składowych jest arbitralna, w związku z czym można to zrobić tak, że pierwsza składowa jest najważniejsza, druga ma wagę drugą z kolei pod względem znaczenia itd. Formalizm AGS dostarcza dla danej macierzy obserwacji zestawu składowych o wymienionych własnościach. Można charakter tych składowych określić tak, że pierwsza (zwana pierwszą główną składową - 1GS) jest skonstruowana jako wiersz średni dla wszystkich wierszy macierzy, druga (2GS) jest taką składową, która wnosi najważniejsze poprawki do 1GS w procesie indywidualizacji (odtworzenia) poszczególnych wierszy macierzy oryginalnej, 3GS jest następną w sensie ważności w tym procesie itd. Warto zauważyć, że opisana interpretacja odpowiada konstruowaniu obiektów (wierszy) drogą kolejnych przybliżeń. Formalizm AGS dostarcza nie tylko głównych składowych o wspomnianych własnościach, lecz także przypisuje tym składowym miary ich ważności. Ważność poszczególnych GS jest związana ze związanymi z nimi wartościami własnymi, które pojawiają się na pewnym etapie AGS. Można zatem AGS dla danej macierzy **D** przedstawić następująco:

$$D \Rightarrow \left\{ \left\{ \lambda_i \right\}, \left\{ b_{GS,i} \right\} = B_{GS}, i = 1, 2, \dots, m \right\}, \quad (3)$$

gdzie:

$\{\lambda_i\}$ – ciąg uporządkowany, tzn. niemalejący: $\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots \geq \lambda_m$;
 $b_{GS,i}$ – i-ta GS.

Jeśli użyć wszystkich GS, to można zrekonstruować oryginalną macierz danych dokładnie:

$$D = C_{GS} B_{GS}. \quad (4)$$

Dokładne odtworzenie macierzy obserwacji oznacza jednak rekonstrukcję nie tylko istotnej informacji, lecz także informacji związanej z zaburzeniami, czyli zbędnej, a nawet niepożądaney. Stąd wniosek, że korzystniej jest poprzestać na pewnej tylko liczbie k głównych składowych zamiast użyć wszystkich - m . Ta liczba k powinna być tak dobrana, aby zapewnić odtworzenie istotnej zmienności (informacji) zawartej w D . Wyznaczenie liczby k głównych składowych, która spełnia ten warunek w ogólnym przypadku, nie musi być proste [2]. W zagadnieniach spektroskopii, gdzie wiersze D są widmami, a interpretacja GS może być taka jak wyżej wspomniana, wartość k może być łatwiejsza do wyznaczenia, bo przyjmuje się k równe najwyższemu numerowi GS, w której obecne są nie tylko szумы, co można stwierdzić wizualnie. Zatem k zachowanych GS stanowi pewną bazę, B_{MGS} , której można użyć do zbudowania modelu głównych składowych (MGS) macierzy obserwacji:

$$D_{MGS} = C_{MGS} B_{MGS}. \quad (5)$$

Zastąpienie oryginalnej macierzy obserwacji D jej modelem D_{MGS} zbudowanym z GS jest korzystne, bo:

- udział zaburzeń jest mniejszy (tym mniejszy, im mniejszy jest stosunek k/m);
- mniej trzeba pamięci do przechowywania wyników;
- znana jest liczba niezależnych składowych obecnych w obserwacjach (tak pierwotnych, jak i w modelu).

2.2. ANALIZA CZYNNIKOWA (AC)

Wyznaczone za pomocą AGS główne składowe nie mają bezpośredniej interpretacji merytorycznej (fizycznej, chemicznej), a tylko formalną, matematyczną. Tymczasem przedmiotem zainteresowania jest interpretacja merytoryczna macierzy obserwacji. AGS macierzy obserwacji stanowi więc tylko pierwszy etap typowego zadania spektroskopii. W drugim etapie wyznacza się udział czynników (linii) w widmach, a stąd potem stężenia (koncentracje) substancji odpowiadających czynnikom.

Podstawową często informację dla drugiego etapu - liczbę liniowo niezależnych składowych w danej serii widm - otrzymujemy z AGS tej serii. Znajomość tej liczby jest wskazówką co do liczby ewentualnych czynników. Czynniki te, z matematycznego punktu widzenia, tworzą pewną bazę (praktycznie zawsze ukośnokątną) B_{MC} i umożliwiają stworzenie modelu czynników (MC). Tej bazy można użyć do utworzenia MC macierzy oryginalnej D , czyli:

$$D_{MC} = C_{MC} B_{MC}. \quad (6)$$

Przejście od MGS do MC jest możliwe za pomocą transformacji baz, czyli rotacji. Oznaczając macierz rotacji przez T , można napisać:

$$B_{MC} = T B_{MGS} \quad (7)$$

oraz

$$C_{MC} = C_{MGS} T^{-1} \quad (8)$$

Związki te sugerują możliwość zrealizowania analizy czynnikowej w dwu wariantach. W pierwszym, gdy znane są czynniki konstytuujące bazę czynników B_{MC} , można na podstawie ich znajomości oraz znajomości B_{MGS} wyznaczyć z (7) T , a następnie korzystając z (8) wyliczyć macierz współczynników C_{MC} . W drugim wariantcie, gdy znane są właśnie współczynniki w obu modelach, macierz transformacji wyznacza się z (8), a następnie z (7) wylicza się B_{MC} .

3. PRZYKŁADY ZASTOSOWAŃ

Omówione w poprzednim ustępie zasady AGS i AC rysują schemat standardowego zastosowania tych metod w spektroskopii w ogóle, w tym i w spektroskopii elektronów. Polega on na tym, że zestaw widm zarejestrowanych w warunkach, którym odpowiadają zmiany koncentracji składników (pierwiastków, związków chemicznych) poddaje się AGS. Dostaje się informację o liczbie niezależnych składowych i buduje się model GS (poprawiając przy okazji stosunek sygnału do szumu). Następnie, stosując jeden z dwóch wariantów AC, wyznaczamy udział składników związanych z poszczególnymi czynnikami. Ten schemat pasuje do zastosowań w AES [5-7,8,10], XPS [9,10] i EELS [8], a wydaje się, że po pewnych modyfikacjach mógłby być zastosowany także w EPES. W następnych punktach zilustrowane będą zastosowania tego schematu w wymienionych dziedzinach spektroskopii elektronów. Potem przedstawione zostaną także pewne niestandardowe możliwości zastosowania obu metod.

3.1. TYPOWE ZAGADNIENIA SPEKTROSKOPII

3.1.1. Spektroskopia elektronów Augera (AES)

Omówiony wyżej schemat przedstawił Gaarenstroom [4] w swoich pierwszych pracach o zastosowaniu AGS i AC w AES. Od tego czasu ten sam schemat stosowano wielokrotnie do różnych szczególnych przypadków [5-8]. Spośród tych prac dwie zasługują na szczególną uwagę. Pierwsza to praca [6], w której autorzy podali zwięzły, lecz wyczerpujący opis algorytmu AGS i AC, wystarczający do napisania własnego programu. W drugiej pracy, [7], wprowadzono do typowego postępowania modyfikację, pozwalającą odtworzyć kształt linii związanej ze składnikiem, który w stanie czystym w zestawie analizowanych widm nie występował. Jest to możliwość interesująca, która nierzadko zdarza się w praktyce, w związku z czym warto ten przykład przedstawić dokładniej.

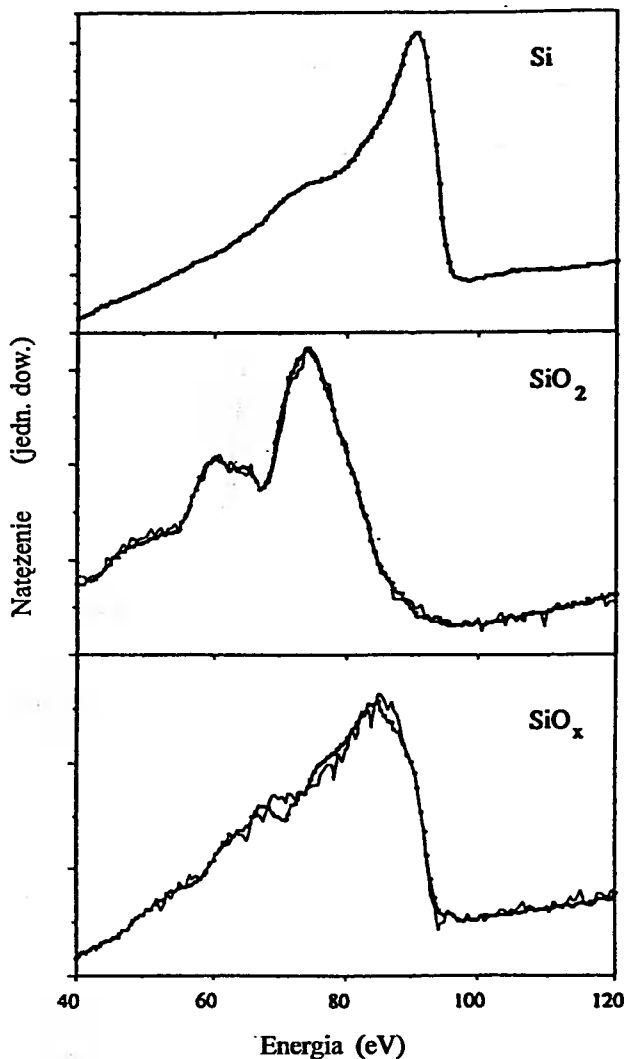
Profil stanów chemicznych krzemu w układzie SiO₂/Si

Przedmiotem analizy była utleniona powierzchnia krzemu. Z pomiarów elipsometrycznych oszacowano grubość warstwy utlenionej na 36 nm. Warstwę poddano procedurze prowadzącej do uzyskania profilu składu chemicznego, tzn. podczas trawienia jonowego próbki (jony Ar⁺, 2 keV) rejestrowano widma Augera w zakresie od 40 do

120 eV, co 0.5 eV, obejmującym linię Si $L_{23}VV$. Z całej serii 150 widm wybrano do analizy 49 widm, wśród których obecne były zarówno widma początkowe, jak i końcowe. O widmach końcowych było wiadomo, że odpowiadają czystemu podłożu krzemowemu. W wybranych widmach analizie poddano kształt linii krzemu, który wykazywał wyraźną ewolucję. AGS zastosowana do pełnego zestawu wyselekcjonowanych widm wykazała obecność 3 lub 4 głównych składowych. Autorzy zdecydowali się na wybór trzech GS, co zapewniło wystarczająco wysoki, bo równy 99.996 % stopień odtworzenia zmienności obecnej w zestawie widm. AGS zastosowana do serii 7 ostatnich z grupy wyselekcjonowanych widm wykazała istnienie dwóch GS (co odtwarzało 99.997% zmienności). Wśród tej serii widm było i takie (ostatnie), które odpowiadało czystemu krzemowi i mogłoby stanowić wzorzec jednego czynnika dla AC, gdyby znana była postać drugiego czynnika. Ponieważ tej postaci nie znano, to wybrano drugi wariant AC, w którym konieczna jest znajomość macierzy współczynników, a na jej podstawie wyznacza się macierz czynników (kształtów). Tę macierz współczynników zdołano wstępnie zestawzić śledząc zależności pomiędzy pewnymi cechami w sześciu widmach i porównując odtworzony na jej podstawie kształt linii czystego Si z kształtem znanym z pomiarów. Metodą prób i błędów, korygując różnice kształtu odtwarzanego, można było otrzymać wiarygodne dwa kształty (czynniki): jeden odpowiadający czystemu Si oraz drugi, który przypisano substechiometrycznemu stanowi oznaczonemu SiO_x . Znajomość tego kształtu umożliwiła wydobycie kształtu związanego z tlenkiem krzemu SiO_2 . Kształty linii Si związane z trzema wymienionymi stanami chemicznymi krzemu pokazuje rysunek 2. Dekompozycja linii Augera na składniki odpowiadające różnym stanom chemicznym pierwiastka umożliwia sporządzenie profilu stanów chemicznych w analizowanej warstwie. Rysunek 3 pokazuje taki profil wykonany dla omawianej powierzchni.

Analiza widm z nakładającymi się liniami i zwiększenie czułości detekcji

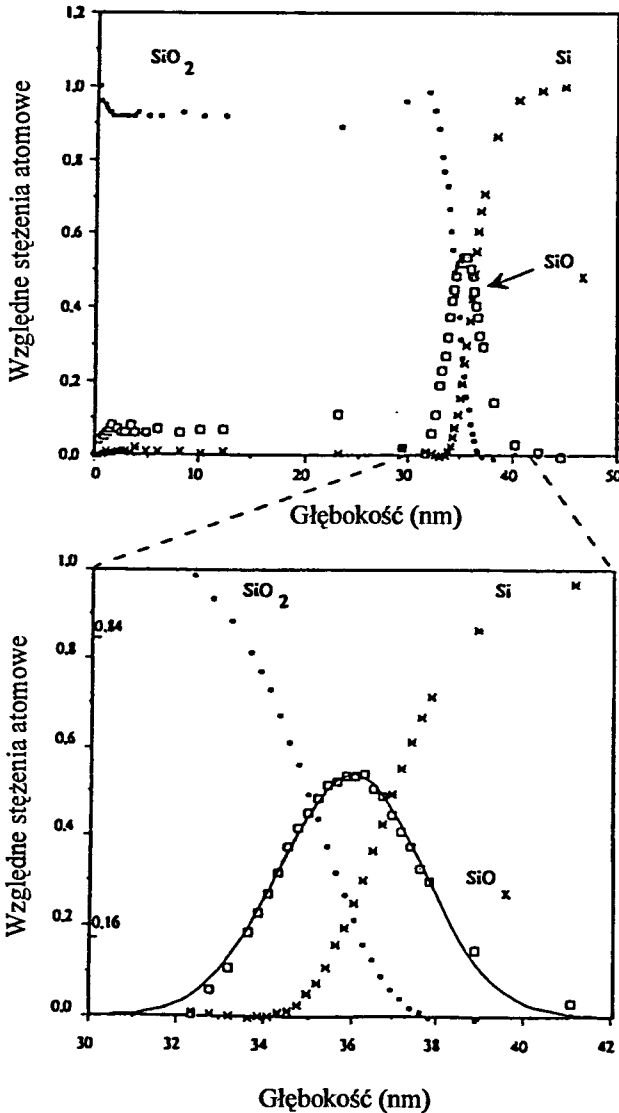
Jak już wspomniano, jedną z kłopotliwych sytuacji, które mogą się zdarzyć w analizie widm jest taka, gdy linie różnych pierwiastków się nakładają. Wtedy, zwłaszcza gdy udział jednej z nich jest mały, pojawia się problem ilościowego określenia jej wkładu do widma. Przykład takiej sytuacji stanowią widma Augera zarejestrowane podczas jonowego czyszczenia próbki Ag(110) [14]. Rysunek 4 przedstawia pierwsze, dwunaste i ostatnie widmo z serii 23 zarejestrowanych widm. Z porównania widm widać, że linia C przypada tam, gdzie występuje jedna z dwu niskoenergetycznych linii multipletu linii Ag. W związku z tym określenie udziału linii C poprzez pomiar wysokości linii w widmie jest mało dokładne, a nawet niemożliwe wtedy, gdy jej wkład jest mały, czyli pod koniec czyszczenia. Podobne problemy mogą wystąpić w wielu innych przypadkach, gdy np. badamy bardzo wczesne stadia formowania się cienkich warstw, przy badaniu adsorpcji lub segregacji do powierzchni rozcieńczonego składnika stopu. We wszystkich takich przypadkach wskazane jest zastosowanie AC, co zilustrujemy na przykładzie czyszczenia Ag(110).



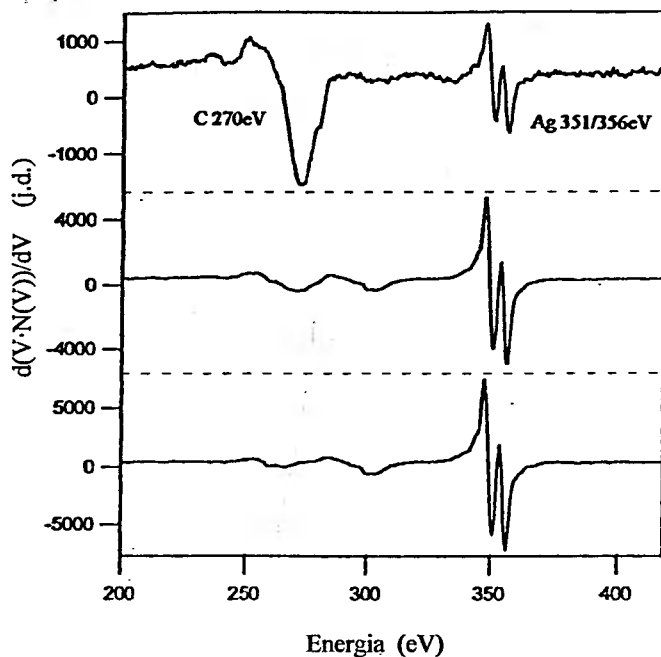
Rys. 2. Kształty linii Augera Si L₂₃ VV obecne w widmach zarejestrowanych podczas sporządzania profilu składu chemicznego układu SiO₂/Si. (M.Sarkar i wsp., poz. [7], reprodukowane za zgodą autorów i wydawnictwa)

AC w wariancie, gdy wylicza się macierz współczynników na podstawie uprzedniej znajomości macierzy czynników (kształtów linii samego C i czystego Ag), wymaga znajomości obu kształtów. Końcowe widma serii (trzy) po zastosowaniu do nich AGS wykazują obecność praktycznie jednej tylko GS, bo z 1GS związane jest 99.9997% zmienności. Tę 1GS przyjęto jako jeden z czynników. Drugi czynnik, związany z węglem, wyznaczono przez odjęcie pierwszego czynnika od pierwszego widma serii (po odpowiednim unormowaniu). Tak otrzymane czynniki pokazuje rysunek 5. Wyniki AC dla całej serii widm przedstawia tabela 1. Udział obu czynników jest podany w jednostkach dowolnych, które dobrano tak, żeby dla widma 1 dostać jedynki. Ogólnie systema-

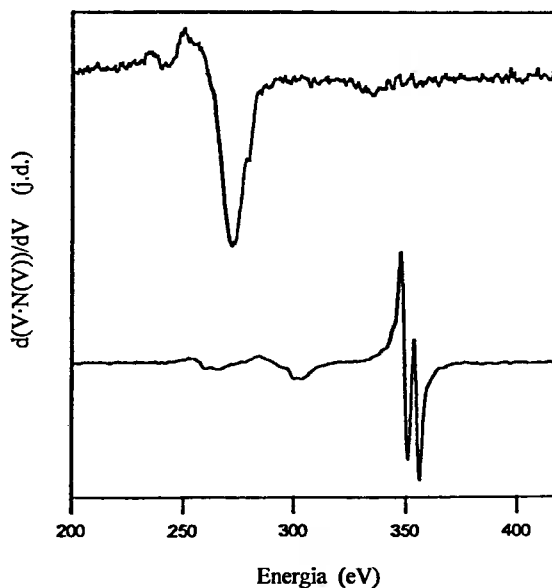
tyczne zmiany współczynników zaburzają niektóre widma (6 i 9), co prawdopodobnie spowodowane było niestabilnością natężenia prądu wiązki pierwotnej. Dla widm 21 i 22 udział C określają liczby ujemne, co jest efektem rachunkowym spowodowanym bardzo małym wkładem tej linii i skończoną dokładnością obliczeń. Amplituda wartości oscylacji wskazuje, że wartości udziału C są wyznaczone z dokładnością około ± 0.005 . Oznacza to, że próg detekcji wynosi ok. 0.005 tego udziału C, który jest widoczny w pierwszym widmie (por. rys. 4) i jest ok. siedmiokrotnie mniejszy od udziału w widmie 20.



Rys. 3. Profil składu i stanów chemicznych otrzymany z zastosowaniem AC do widm Augera zarejestrowanych podczas jonowego rozpylania powierzchni SiO₂/Si. (M.Sarkar i wsp., poz. [7], reprodukowane za zgodą autorów i wydawnictwa)



Rys. 4. Trzy (od góry: 1., 12. i 23.) spośród serii 23 widm Augera zarejestrowanych podczas jonowego czyszczenia powierzchni Ag(110)



Rys. 5. Czynniki, których użyto do AC serii 23 widm Augera zarejestrowanych podczas czyszczenia powierzchni Ag(110). Górne widmo jest związane z C, zaś dolne z czystym Ag

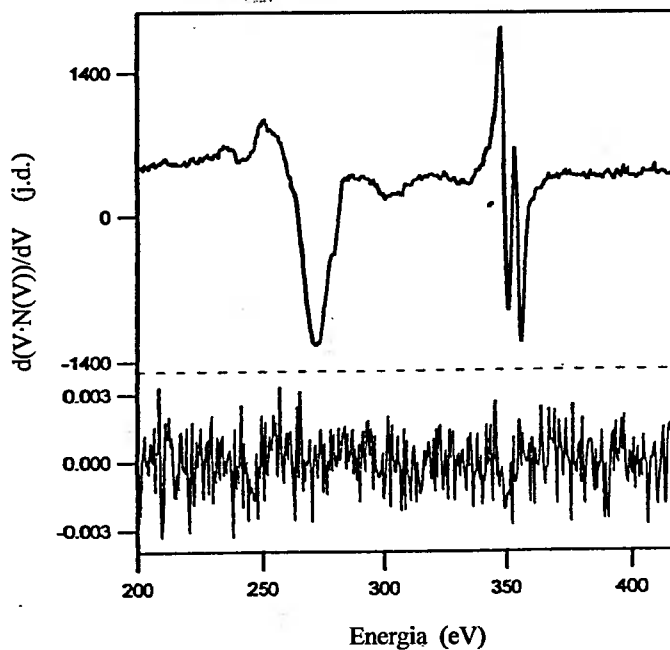
Z Tabeli 1 widać, że widmu 12 (środkowe na rys. 4) odpowiada udział C, który ok. 60 razy przewyższa próg detekcji. Czułość metody jest zatem duża, co wynika z faktu, że AC jest metodą globalną (tzn. wykorzystuje cały zakres widma, a nie tylko lokalną wartość natężenia tam, gdzie występuje ekstremum kształtu linii). Przykład ten w sposób przekonywający ilustruje fakt, że czułości metody spektroskopowej jest kwestią nie tylko jakości spektrometru, ale i metod użytych do interpretacji widm.

Tabela 1

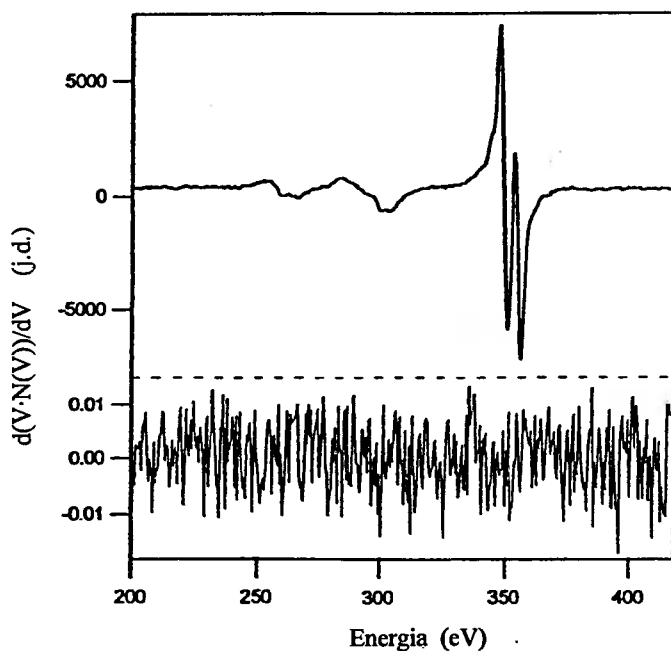
Względne udziały linii Augera C 270eV i Ag351/356eV
w poszczególnych widmach serii wyznaczone za pomocą AGS i AC

Nr widma	C (udział - j.d.)	Ag (udział - j.d.)	C/Ag
1	1.0000	1.0000	1.0000
2	0.8153	1.5659	0.5207
3	0.7445	2.0454	0.3640
4	0.6783	2.5328	0.2678
5	0.6331	2.8938	0.2188
6	0.6344	2.8961	0.2191
7	0.5753	3.1856	0.1806
8	0.5368	3.4121	0.1573
9	0.5436	4.2129	0.1290
10	0.5195	4.5409	0.1142
11	0.4031	4.9847	0.0809
12	0.3390	5.2145	0.0650
13	0.3020	5.6016	0.0539
14	0.2137	6.2397	0.0342
15	0.1819	6.7386	0.0270
16	0.1469	6.9611	0.0211
17	0.1068	8.2922	0.0129
18	0.0818	7.6270	0.0107
19	0.0718	7.5355	0.0095
20	0.0376	7.7465	0.0049
21	-0.0042	7.3725	-0.0006
22	-0.0013	7.4718	-0.0002
23	0.0054	7.4640	0.0007

Zdolność AC do odtwarzania kształtu można ocenić przez porównanie widma zrekonstruowanego z widmem oryginalnym. Miarą wierności jest różnica obu widm. Dla widma 2 (duża zawartość C) oraz 22 (czyste Ag) kształty zrekonstruowane oraz różnice pokazują, odpowiednio, rysunki 6 i 7. Brak obecności jakiegokolwiek struktury w różnicach w całym zakresie rejestracji widm świadczy o bardzo dobrym dopasowaniu kształtów porównywanych widm.



Rys. 6. Górny rysunek pokazuje zrekonstruowane widmo nr 2 z serii widm (por. rys. 4), zaś dolny różnicę między widmem zrekonstruowanym a oryginalnym



Rys. 7. To samo co na rys. 6, lecz dla widma nr 22 (czyste Ag)

Na marginesie niniejszego przykładu zastosowania AC zauważmy, że w czynniku związanym z linią Augera C 270eV obecna jest nie tylko ta linia, lecz także mniej wyraźna (płytsza), lecz niewątpliwa cecha, która przypada ok. 19 eV poniżej energii linii Ag 351/356 eV. Ponieważ czynnik C oraz czynnik Ag zapewniały pełną odtwarzalność wszystkich widm, to udział tej cechy we wszystkich widmach jest dokładnie proporcjonalny do udziału linii C 270 eV. Przyczyna jej wystąpienia jest więc związana z obecnością węgla. Nasuwa się wytłumaczenie, że tworzą tę cechę te elektrony Augera (linii Ag 361/356 eV), które doznały strat energetycznych wskutek jonizacji stanów elektronowych C. Musiałyby to być stany walencyjne, dla których dokładna wartość energii wiązania zależy od oddziaływań atomów C z powierzchnią Ag i ewentualnie między sobą. Dla węgla w zestawie poziomów energetycznych podanym w opracowaniu Siegbahna i wsp. [11] figurują wartości od 9.4 do 11eV (dla stanu $2p\ 1/2$) oraz od 18 do 20 eV (dla $2s\ 1/2$). Widać więc, że sformułowane przypuszczenie może być prawdziwe i dotyczyć jonizacji stanów $2s\ 1/2$.

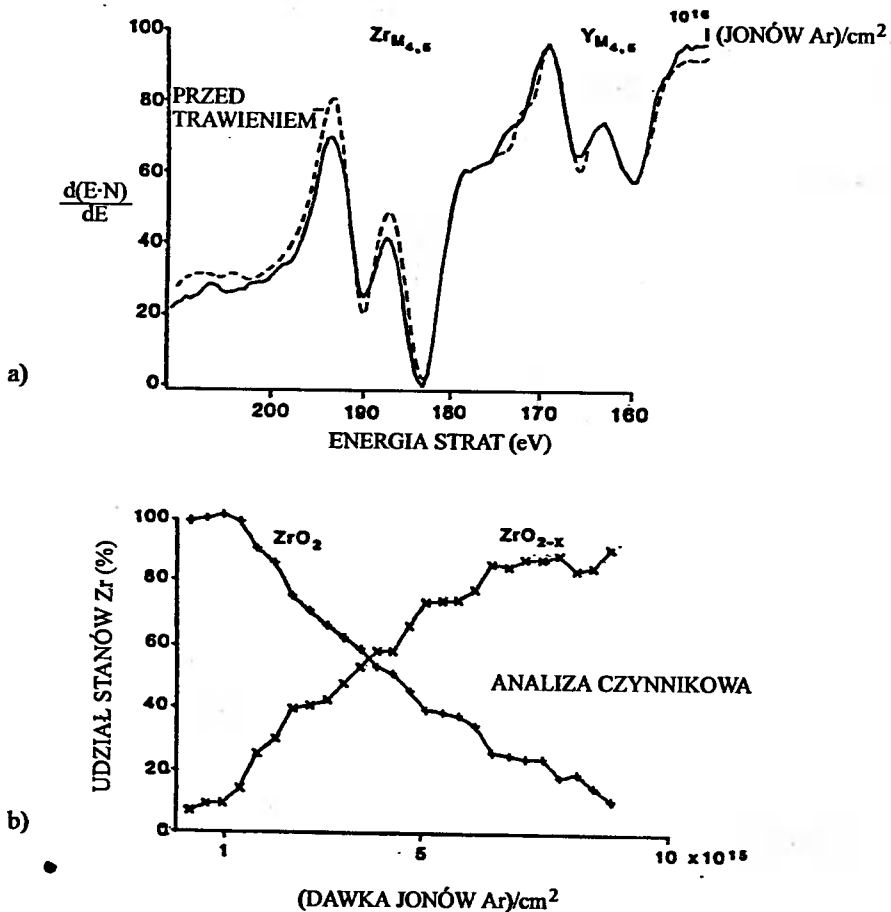
3.1.2. Spektroskopia fotoelektronów (XPS)

W XPS prac wykorzystujących AGS i AC jest znacznie mniej [9,10] niż w AES [4-7]. Wydaje się, że przyczyną jest utrwalona i uzasadniona w spektroskopii fotoelektronów tradycja przeprowadzania dekompozycji linii wypadkowych (złożonych) za pomocą procedur dopasowywania. Takie postępowanie w XPS jest możliwe dlatego, że znane są analityczne formuły opisujące profil pojedynczej linii fotoelektronowej, czego nie można powiedzieć o liniach Augera. To nie wyklucza jednak celowości użycia AGS, która może dostarczyć informacji o liczbie niezależnych składowych występujących w danej serii linii złożonych. Znajomość tej liczby może znacznie uprościć procedurę dopasowującą przez wyeliminowanie jednego parametru. Nie widać w przypadku XPS silnych argumentów na rzecz zastąpienia procedur dopasowywania przez procedurę AC.

3.1.3. Spektroskopia elektronowych strat energetycznych (EELS)

W EELS liczba prac wykorzystujących AGS i AC jest jeszcze mniejsza niż w XPS. Zgodnie z wiedzą autora istnieje tylko jedna publikacja o tym charakterze [8]. W spektroskopii strat energetycznych, które obserwuje się tuż poniżej piku elektronów rozproszonych elastycznie, omawiane metody mogłyby być przydatne przy założeniu liniowej struktury widm. Jeśli więc obraz strat obserwowanych podczas jakiegoś procesu można traktować jako superpozycję struktur składowych, to AGS i AC mogą być użyte do dekompozycji struktur złożonych na składowe. Warto zwrócić uwagę, że AGS może także być użyta do rozstrzygnięcia wątpliwości odnośnie faktu, czy liniowy charakter struktur złożonych ma miejsce czy nie. Generalnie można mówić o stratach o charakterze ciągłym (wskutek nieelastycznego rozpraszania elektronów na elektronach pasm walencyjnych) lub dyskretnym (wzbudzenia plazmonów, jonizacje). Dobry przykład zastosowania AC w EELS w przypadku strat dyskretnych zawiera cytowana praca Solomona [8]. Autor podaje przykład wykonania profilu stanu chemicznego pierwiastka na podstawie widm ujawniających straty energetyczne elektronów pierwotnych wskutek jonizacji poziomów atomów Zr i Y dla próbki $(Y_2O_3)_m(ZrO_2)_{1-m}$. Zarówno przykłady widm, jak i otrzymany profil pokazano na rysunku 8. Zaprezentowana technika może być uzupełnieniem do standardowego sposobu sporządzania profili stanów chemicznych i/lub składu chemicznego, tzn za pomocą AES. Jej ważną właściwością jest możliwość "dostrojenia" (przesuwania) położenia linii strat przez manipulowanie energią

wiązki pierwotnej. Konieczna jest jednak stabilna praca zasilacza działu elektronowego, który określa wartość energii wiązki pierwotnej, co nie jest wymagane w AES.



Rys. 8. Widma EELS (a) związane z jonizacją atomów Zr i Y w próbce $(Y_2O_3)_m(ZrO_2)_{1-m}$ pozwalają otrzymać (b) profil stanów chemicznych atomów Zr. (J.S.Solomon, poz. [8], reprodukcowane za zgodą autora i wydawnictwa)

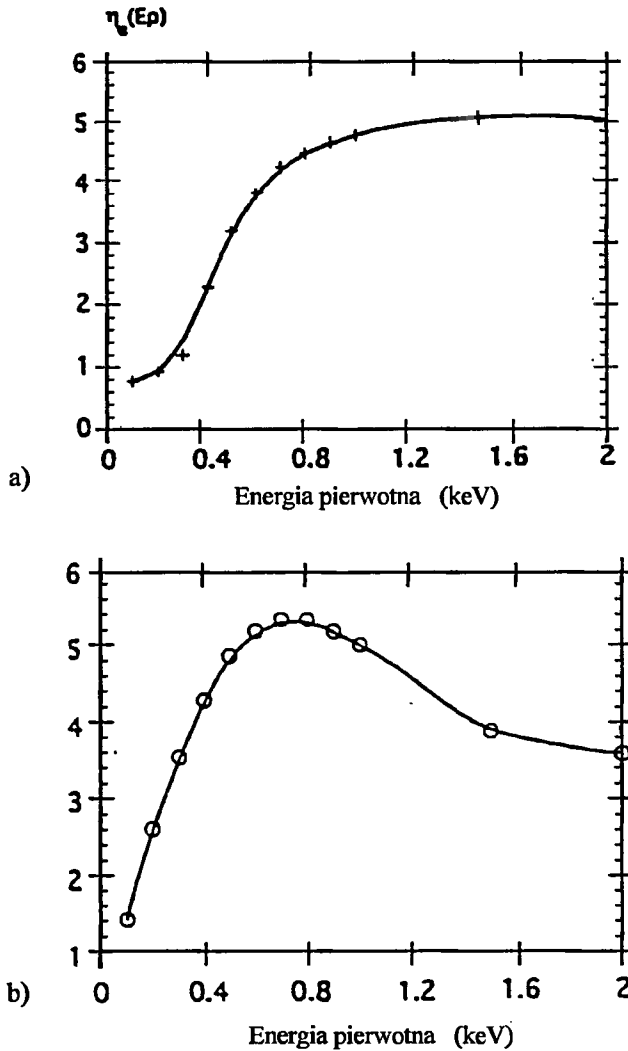
3.1.4. Spektroskopia piku elastycznego elektronów (EPES)

Wiązka pierwotna padając na próbkę produkuje m.in. elektrony rozproszone elastycznie do tyłu. Liczba tych elektronów zależy od rodzaju materiału i od energii wiązki pierwotnej. Jeśli stosunek natężenia piku elastycznego (liczby rozproszonych wstecznie elektronów) do natężenia wiązki pierwotnej oznaczyć przez $i(Z, E)$, to można dla jednorodnego materiału napisać

$$i(Z, E) = \eta(Z, E) C(Z, E), \quad (9)$$

gdzie współczynnik $\eta(Z, E)$ opisuje efektywność procesu rozpraszania elastycznego, natomiast $C(Z, E)$ ma postać zależną od parametrów opisujących proces transportu elek-

tronów wiązki pierwotnej i rozproszonych (wartość tego współczynnika zależy więc także od materiału - poprzez liczbę porządkową Z - i energii E elektronów pierwotnych). Te właściwości stwarzają możliwość zastosowań EPES w badaniach materiałowych [12]. Przykłady zależności $\eta(Z, E)$ od energii, które otrzymano dla Au i Ag [13], pokazuje rysunek 9.



Rys. 9. Zależność efektywności rozpraszania elastycznego od energii dla czystego Au (a) i czystego Ag (b). (D. Zeze i wsp., poz. [13], reprodukowane za zgodą autorów i wydawnictwa)

Ponieważ wartość współczynnika rozpraszania elektronów rośnie ze wzrostem liczby porządkowej materiału, to można oczekiwać dla struktur niejednorodnych, przynajmniej w niektórych przypadkach, że:

$$i(Z, E) = \sum_j \eta_j(Z, E) C_j(Z), \quad (10)$$

gdzie $\eta_j(Z, E)$ jest lokalnie określoną wartością współczynnika rozpraszania wstecznego, zaś $C_j(Z)$ są współczynnikami, których postać zależy od struktury (morfologii) ciała i o których przyjęto, iż nie zależą (znacząco) od energii. To ostatnie założenie, trzeba podkreślić, w ogólnym przypadku nie jest spełnione. Liniowy charakter zależności (10) sugeruje możliwość zastosowania metod AGS i AC do analizy wyników pomiarów otrzymanych dla systemu złożonego. AGS można także użyć do stwierdzenia, czy założenie o liniowym charakterze efektów związanych z rozpraszaniem elastycznym w danym przypadku zachodzi, czy nie. Jeśli struktura matematyczna związków (10) jest liniowa i z AGS dostaje się liczbę GS zgodną z liczbą rodzajów materiałowych składników obecnych w próbce, to na podstawie znajomości czynników (np. uprzednio wyznaczonych $\eta_j(Z, E)$) można odtworzyć zestaw $C_j(Z)$. Te ostatnie współczynniki związane są ze strukturą morfologiczną próbki i mogą posłużyć do jej określenia. Jednakże nie musi to być proste. Autorzy [13] w celu zinterpretowania uzyskanych wyników pomiarów użyli symulacji procesów transportu elektronów za pomocą metody Monte-Carlo.

3.2. ZASTOSOWANIA NIESTANDARDOWE

Poprzednie przykłady odnosiły się do możliwości zastosowania AGS i AC do zagadnień, które można uznać za standardowe w różnych wersjach spektroskopii elektronów. Jednym z nie wymienianych założeń było, że dane są tak przygotowane, żeby AGS i/lub AC można było zastosować. W praktyce mogą jednak czasem pojawić się różne ograniczenia w możliwości zastosowań obu metod, przy czym nie muszą to być ograniczenia o charakterze zasadniczym, lecz wynikające np. ze sposobu rejestracji danych, właściwości konkretnego spektrometru itp. Okazuje się, że AGS może być przydatna także i w takich przypadkach.

Dopasowywanie widm z różnych pomiarów

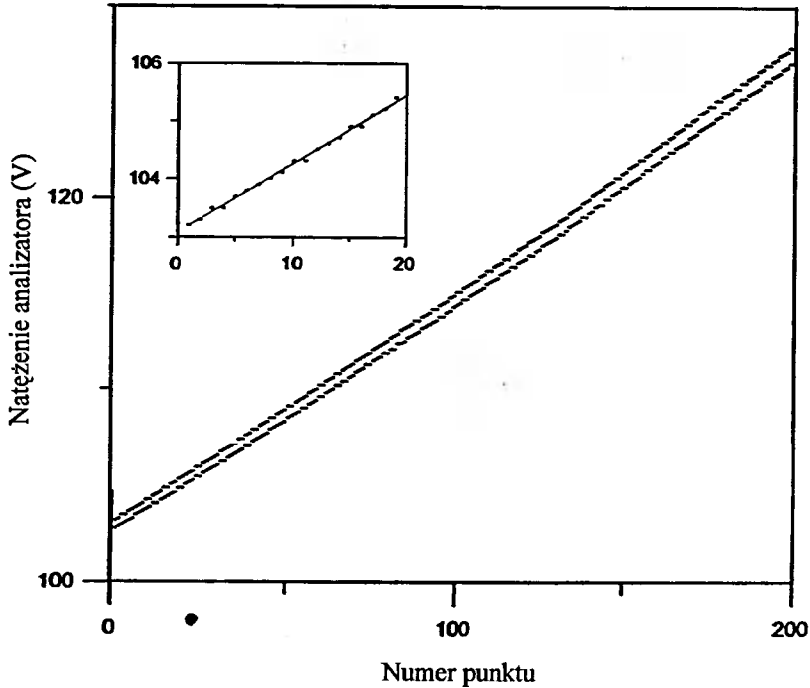
AC wymaga znajomości kształtu linii, na które chcemy rozłożyć widma jakiejś serii. Trzeba więc dysponować widmami odpowiednich składników. Tymi składnikami są zwykle czyste i chemicznie proste substancje. Nie zawsze jest łatwe, a nawet możliwe, przeprowadzenie w danym momencie wszystkich koniecznych pomiarów, np. z powodu braku któregoś ze składników. Z drugiej strony wyniki wcześniejszych pomiarów są zwykle w laboratorium przechowywane i dostępne. Jednakże widma rejestrowane w różnym czasie, dla różnych materiałów i w różnych celach przeważnie wykazują różnice w parametrach rejestracji. Często te różnice dotyczą osi energii poszczególnych serii widm, co wyklucza możliwość bezpośredniego zastosowania AGS i/lub AC. Można jednak takie serie rejestrowane w niejednakowych przedziałach energii i z różnym krokiem złożyć w jedną serię, pod warunkiem, że istnieje wystarczająco szeroki wspólny zakres energii i że niektóre (lub wszystkie) widma zastąpi się widmami uzyskanymi w drodze interpolacji poszczególnych widm tak, by uzyskać wspólny podział nowej,

wspólnej osi energii. Wiadomo, że każda operacja numeryczna na danych wprowadza pewien poziom zniekształceń i w jakimś stopniu zmienia dane. Np. numeryczne różniczkowanie nie tylko wypukla struktury zawierające ostro ukształtowane cechy, ale zwiększa udział szumów. Przeciwnie działają operacje całkujące. Stąd uzasadnione jest pytanie o to, czy wyniki otrzymane za pomocą procedury interpolacyjnej mają taką samą strukturę jak dane (widma) oryginalne. Jedną z możliwości kontroli i oceny zachowania struktury danych daje porównywanie widm Fouriera. Okazuje się, że przydatna może być także AGS. Bardziej szczegółowo będzie o tym mowa w następnym punkcie, gdzie pojawi się zagadnienie oceny wyników interpolacji w innym kontekście.

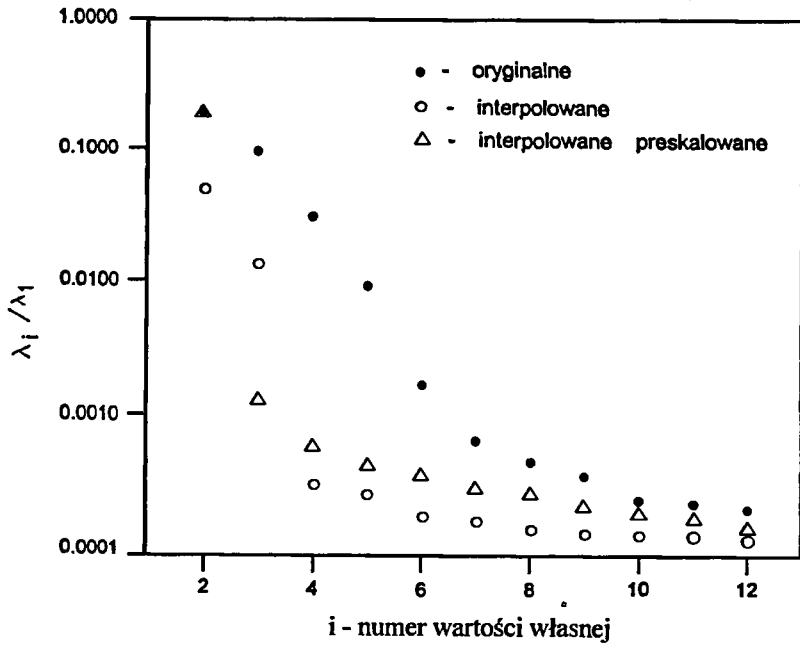
Redukcja skutków niestabilności w pracy spektrometru

Gdy przedmiotem zainteresowania jest przebieg procesów fizycznych lub chemicznych, to czas rejestracji widm dla badanego procesu może się liczyć nawet w godzinach. Wymóg, by wszystkie widma serii, którą poddajemy AGS, były rejestrowane przy tych samych wartościach energii nakłada określone wymagania na parametry określające stabilność urządzeń spektrometru, które definiują oś energii. W spektroskopii elektronów stabilność i powtarzalność (od widma do widma) osi energii zależy od stabilności pracy zasilacza napięcia strojącego analizator (elektrostatyczny) energii elektronów. Na rysunku 10 pokazano, że wartości napięć analizatora, przy których rejestrowano sygnał w poszczególnych widmach serii były różne. Wskutek tego struktura zestawu widm bezpośrednio zarejestrowanych jest zafalszowana przez wady rejestracji/pomiaru. Na rys. 11 widać, że kolejne wartości własne otrzymane dla zestawu widm oryginalnych maleją najwolniej. Dokładniejsza dyskusja [15] wykazuje konieczność użycia 8 GS w celu zachowania istotnej zmienności, bo dopiero 9. GS zawiera tylko szumy. Użycie 8 GS daje odtworzenie zmienności na poziomie 99.78%. Występowanie tak dużej liczby GS jest niezrozumiałe w świetle fizycznej wiedzy o zjawisku, którego widma dotyczą, bo widoczne są tylko dwie linie Augera odpowiadające C i Ag. Wydaje się więc, że powinny występować 2 GS ewentualnie 1 lub najwyżej 2 dodatkowe składowe, jeśli dopuścić możliwość, iż widma monitorują jakiś inny proces (procesy) towarzyszący czyszczeniu Ag(110). Serię oryginalnych widm, rejestrowanych za pomocą zasilacza wykazującego zilustrowane poprzednim rysunkiem wady, poddano ujednoczeniu osi energii. Wybrano w tym celu pewien wspólny dla wszystkich widm zakres, który podzielono na 400 równoodległych punktów, w których następnie za pomocą procedur interpolacyjnych na podstawie widm oryginalnych wyliczono widma interpolowane. Otrzymano macierz "interpolowaną", D_{int} , którą poddano AGS. Wyniki ilustruje także rysunek 11. Widać znaczną zmianę struktury D_{int} w porównaniu z D . Okazało się, że odtworzenie istotnej zmienności (na poziomie 99.74%) wymagało zachowania trzech GS, zaś cztery GS odtwarzały 99.77% zmienności. Decydującym argumentem przy rozstrzygnięciu liczby istotnych głównych składowych w zastosowaniach spektrometrycznych jest, jak już wspomniano, "wygląd" głównych składowych, tzn. brak innych niż szumy struktur. To kryterium sugeruje konieczność użycia czterech GS, co zdaje się liczbą zbyt dużą. Są wskazówki [15], które uzasadniają podejrzenie, że sama procedura interpolacyjna wnosi jakieś zniekształcenia do struktury danych, które przejawiają się jako dodatkowe GS. Bliższa analiza [15] wykazała, że można spodziewać się, iż przeskalowanie danych oryginalnych przed interpolacją spowoduje, że dane interpolowane będą miały bardziej jednorodną strukturę. Po wykonaniu interpolacji z przeskalowaniem otrzymano macierz D'_{int} , którą także poddano AGS. Wyniki, w postaci

wartości własnych, przedstawiono jako trzeci ciąg na rysunku 11. Widać dalszą poprawę struktury macierzy obserwacji. Inne kryteria wykazały tylko dwie istotne składowe, które odtwarzają 98.47% zmienności zawartej w pełnym zbiorze widm. Ten poziom zmienności jest wyraźnie niższy niż w obu poprzednich przypadkach. Przyczyną jest fakt, iż przeskalowanie powoduje wzrost szumów w większości widm, wskutek czego istotna zmienności stanowi mniejszą część zmienności całkowitej. Istotne jest jednak, że obecnie struktura macierzy D'_{int} odpowiada oczekiwaniom opartym na wiedzy merytorycznej. W związku z tym przyjęto model oparty na 2 GS, który pozwolił zrekonstruować wszystkie widma. Tego modelu widm użyto do AC widm zawierających linie C i Ag, przeprowadzonej w ust. 3.1.1.



Rys. 10. Zależność napięcia analizatora od czasu zmierzona podczas rejestracji dwóch (spośród 23) widm zarejestrowanych przy czyszczeniu powierzchni Ag(110) [15]



Rys. 11. Wartości pierwszych GS otrzymane z AGS zastosowanej do zespołu widm oryginalnych i poddanych procedurom numerycznym [15]

Pozorne główne składowe jako skutek niedokładności aparaturowej

W poprzednim punkcie była mowa o sposobie naprawy negatywnych skutków niestabilnej pracy zasilacza analizatora spektrometru w przypadku, gdy niestabilność jest na tyle duża, iż przestaje mieć sens stosowanie AGS i AC do widm bezpośrednio rejestrowanych. Możliwe są jednak inne niedoskonałości w pracy spektrometru. W przypadku zasilacza analizatora obecność szumów w generowanym napięciu będzie powodować dryf osi energii przy zachowaniu stałego jej podziału. Dryf będzie miał charakterystykę podobną do charakterystyki szumu, a szerokość rozkładu opisującego dryf będzie proporcjonalna do szerokości rozkładu opisującego szum. W takich warunkach wielokrotna rejestracja tej samej linii (widma), które nie podlega żadnym istotnym zmianom, będzie dawała różniące się wyniki. Jeśli niezaburzony kształt linii oznaczyć przez $N(E)$, a poszczególne zarejestrowane kształty przez $N_i(E)$, to można te kształty zapisać za pomocą szeregu Taylora:

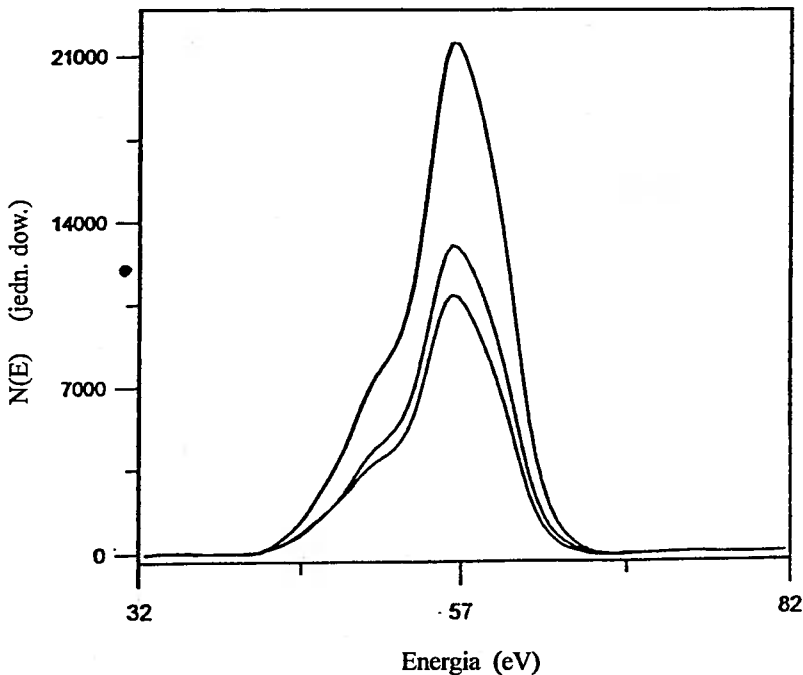
$$N_i(E) = N(E) + \frac{dN(E)}{dE} \Delta E_i + \frac{1}{2} \frac{d^2N(E)}{dE^2} (\Delta E_i)^2 + \dots, \quad (11)$$

gdzie ΔE_i oznacza wartość przesunięcia osi energii podczas rejestrowania i -tego widma, spowodowaną istnieniem szumów. Zauważmy, że kolejne wyrazy szeregu mogą być wzajemnie ortogonalne, jeśli wzajemnie ortogonalne będą kolejne pochodne $N(E)$. Warunek ortogonalności pierwszej pochodnej i funkcji $N(E)$ w przedziale $[a, b]$ ma postać:

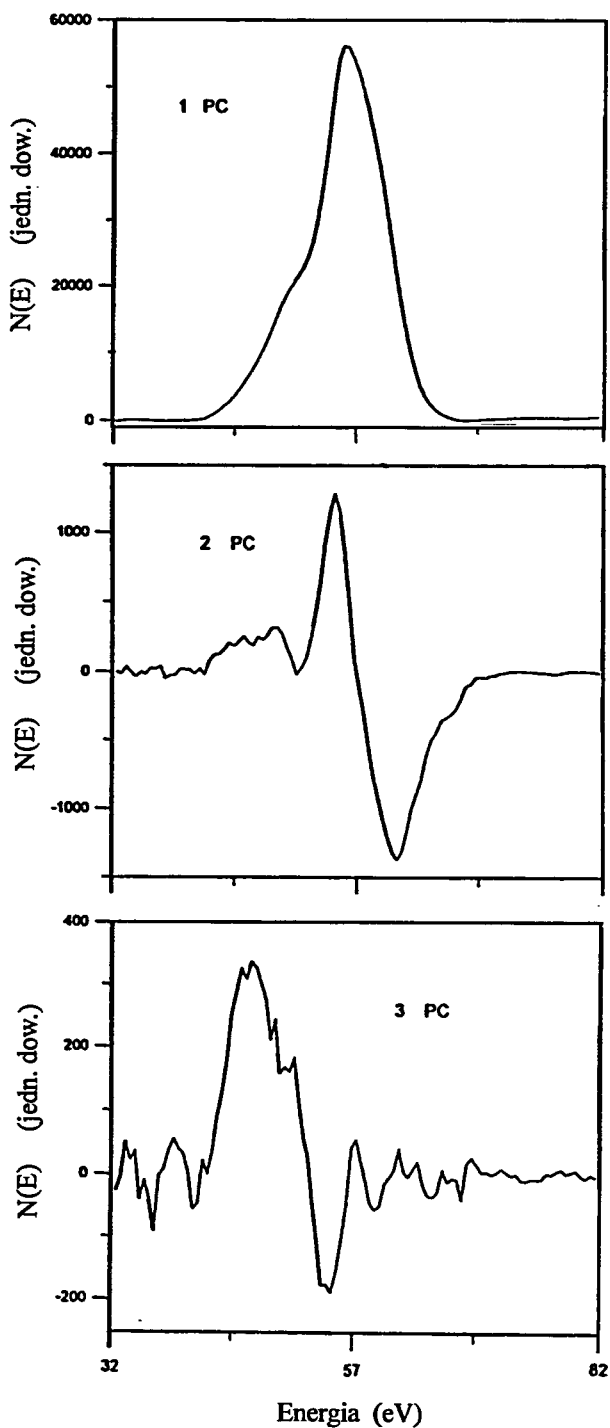
$$\int_a^b N(E) N'(E) dE = \frac{1}{2} [N^2(b) - N^2(a)] = 0 \quad (12)$$

i będzie spełniony, gdy $N(a)=N(b)$. Z kolei 2 pochodna będzie ortogonalna do 1 gdy, $N'(a)=N'(b)$ itd. Łatwo wykazać, że kolejne pochodne funkcji o tej własności tworzą zbiór funkcji liniowo niezależnych. Ponieważ AGS dostarcza dla danego zespołu krzywych (widm, linii) ortogonalnej bazy złożonej z GS, to nasuwa się pytanie o wzajemny związek obu baz. W realnych zastosowaniach źródłem zmienności rejestrowanych widm są zmiany ich kształtu związane z jakimś procesem fizycznym oraz, jeśli spektrometr nie jest wystarczająco wysokiej klasy, zaburzenia wprowadzane przez przyrząd. Baza GS w takim przypadku opisuje zmienność całkowitą, a opracowanie techniki rachunkowej, która pozwoliłaby rozdzielić wkłady pochodzące od obu przyczyn zmienności, stworzyłoby możliwość usuwania zaburzeń. Prace nad tym zagadnieniem są w toku [16,17].

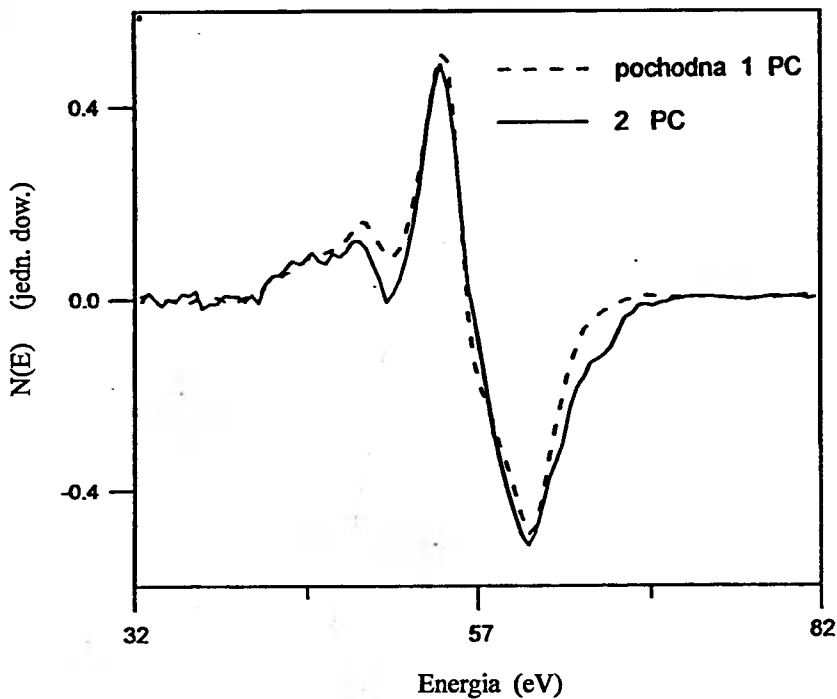
Efekty, o których mowa zilustrujemy przykładem serii 11 widm zarejestrowanych dla różnych kątów padania wiązki pierwotnej na powierzchnię Ni(110) [16]. Po odjęciu tła i scałkowaniu widm różniczkowych otrzymano linie Augera, z których trzy pokazuje rysunek 12. Powinny one różnić się tylko skalą (natężeniami), bo trudno podać przyczyny ewentualnych zmian kształtu inne, niż zaburzenia. Rysunek 13 przedstawia kształty 3 pierwszych GS otrzymane z AGS. 2GS przypomina zniekształconą pochodną 1GS, co uwidacznia rysunek 14, na którym powtórzono jej kształt i pochodną 1GS.



Rys. 12. Trzy spośród 11 widm Augera niklu rejestrowanych przy różnych kątach padania wiązki pierwotnej dla powierzchni Ni(110) [16]



Rys. 13. Trzy pierwsze GS dla serii linii Augera niklu [16]



Rys. 14. 2GS oraz pochodna 1GS dla serii linii Augera niklu [16]

4. PODSUMOWANIE

Przedstawione przykłady zastosowań AGS i AC świadczą, że obie techniki zasługują na upowszechnienie. Mogą być stosowane nie tylko do standardowej analizy ilościowej, ale stwarzają nowe możliwości, jak dekompozycja widm w przypadku nakładania się linii, odtworzenie kształtu linii związanych ze składnikami, które w stanie czystym nie występują, obniżenie granicy detekcji (nawet więcej niż o rząd wielkości).

W przypadku, gdy widma rejestruje się za pomocą przyrządu wykazującego niestabilność pracy, struktura (głównych składowych) serii widm ulega zaburzeniom. Te zaburzenia mogą być zredukowane w stopniu umożliwiającym standardowe zastosowanie obu technik. Jednak wtedy, gdy przedmiotem zainteresowania są procesy związane z subtelnymi zmianami struktury widm, konieczne jest uwzględnienie wpływu efektów aparaturowych. To ostatnie zagadnienie czeka jeszcze na opracowanie.

Podziękowania

Dziękuję pani mgr Grażynie Balcerowskiej za wykonanie obliczeń i rysunków.

LITERATURA

- [1] Morrison D.F.: Wielowymiarowa analiza statystyczna, PWN, Warszawa, 1990;
Jajuga: Statystyczna analiza wielowymiarowa, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1993;
Kendall M.: Multivariate analysis, Griffin, London, 1980;
Krzanowski W.J.: Principles of Multivariate Analysis - A Users Perspective, Clarendon, Oxford, 1990.
- [2] Malinowski E.R., Howery D.G.: Factor Analysis in Chemistry, Wiley New York, 1980.
- [3] Jolliffe I.T.: Principal Component Analysis, Springer Verlag, New York Berlin Heidelberg Tokyo, 1986.
- [4] Gaarenstroom S.W.: J. Vac. Sci. Technol., 16(1979)600; Appl.Surf.Sci., 7(1981)7.
- [5] Atzrod V., Lange H.: Phys.Stat.Solidi (a), 79(1983)489; ibidem, 82(1984)373;
Solomon J.S.: Thin Solid Films, 154(1987)11;
Solomon J.S., Smith, S.R.: J.Vac.Sci.Technol., A5(1987)1809;
Stern L., Vidal R., Ferron J.: Appl. Surf. Sci., 29(1987)418;
Beshenkov V.G., Soldatov V.S., Shianov Ya.A.: Poverkhnost, 2(1988)139;
Wandass J.H., Turner N.H.: J. Vac. Sci. Technol., A6(1988)1027;
Steffen J., Hofmann S.: Surface Sci., 202(1988)607;
Vidal R., Ferron J.: Appl. Surface Sci., 31(1988)263;
Bubert H., Jenett H.: Fresenius Z. Anal. Chem., 335(1989)643;
Lang T., Tschulik A., Laimer H., Storl H.: Vacuum, 7-9(1990)1703;
Wanson D.G., Stickle W.F., Diebold D.C.: Thin Solid Films, 193(1990)305;
Jansson C., Morgan P.: Surface Interface Anal., 15(1990)1;
Bubert H., Mucha A.: ibidem, 19(1992)187;
Scheithauer U., Hösler W., Riedl G.: ibidem, 20(1993)519;
Passeggi M.C.G. Jr., Vaquila I., Ferron J.: ibidem, 20(1993)761;
Jansson C., Nielsen G.T., Jakobsen J.: J.Vac.Sci.Technol., A11(1993)183;
Gonzo L., Marchetti F., Sarkar M.: Thin Solid Films, 228(1993)68.
- [6] Hofmann S., Steffen J.: Surface Interface Anal., 14(1989)59.
- [7] Sarkar M., Calliari L., Gonzo L., Marchetti F.: Surface Interface Anal., 20(1993)60.
- [8] Solomon J.S.: Surface Interface Anal., 10(1987)75.
- [9] Fiedor J.N., Proctor A., Houalla M., Hercules D.M.: Surface Interface Anal., 20(1993)1;
Scierka J.S., Proctor A., Houalla M., Fiedor J.N., Hercules D.M.: ibidem, 20(1993)901;
Stickle W.F., Sobol P.E.: ibidem, 19(1992)165.
- [10] Palacio C., Mathieu H.J.: Surface Interface Anal., 16(1990)178;
Stickle W.F., Watson D.G., Moulder J.F.: J.Vac.Sci.Technol. A8(1990)2217.
- [11] Siegbahn K., Nordling C., Fahlman A., Nordberg R., Hamrin K., Hedman J., Johansson G., Bergmark T., Karlsson E.-S., Lindgren I., Lindberg B.: ESCA, Atomic, molecular and solid state structure studied by means of electron spectroscopy, przekł. rosyjski pod red. I.B.Borowskiego, Izd. "Mir", Moskwa 1971, str.332.
- [12] Jardin C., Gergely G., Gruzza B.: Materials Chemistry and Physics, 32(1992)197.
- [13] Zeze D., Gruzza B., Guglielmacci M.-J, Jardin C., JElectron Spectr., 68(1994)757.
- [14] Siuda R., Balcerowska G.: wyniki niepublikowane.

- [15] Siuda R., Balcerowska G., Chojnacki S., Aberdam D., Rozwadowski M.: praca przygotowana do publikacji.
- [16] Siuda R., Balcerowska G., Aberdam D., Baudoing-Savois R., Gauthier Y.: 18th International Seminar on Surface Physics, 10-15 June, Polanica Zdr.
- [17] Siuda R., Balcerowska G., Aberdam D.: praca przesłana do Chemometric and Intelligent Laboratory Systems.

APPLICATION OF PRINCIPAL COMPONENT AND FACTOR ANALYSES IN ELECTRON SPECTROSCOPY

Summary

Principles of two methods, taken from multivariate analysis and known as principal component analysis (PCA) and factor analysis (FA), are presented. Both methods are well known in chemometrics. Since 1979, when application of the methods to Auger electron spectroscopy (AES) was reported for the first time, they became to be more and more popular in AES, as well as in other branches of electron spectroscopy. The paper presents examples of standard applications of the methods within electron spectroscopy, discusses some new openings, as well as points out advantages one can take from application of the methods.



MODYFIKACJA OPISU JEDNOCZESNEGO WZROSTU
WIELU WARSTW ADSORBATU, UWZGLĘDNIAJĄCA
MIGRACJĘ W UKŁADZIE Ag NA Cu(110),
BADANYM SPEKTROSKOPIĄ AUGERA

Mieczysław K. Naparty

Instytut Matematyki Fizyki, Akademia Techniczno-Rolnicza
ul. Prof. S.Kaliskiego 7, 85-791 Bydgoszcz

Praca przedstawiono propozycję modyfikacji modelu „jednoczesnego wzrostu wielu warstw” adsorbentu, tak aby uwzględnić możliwość migracji niewielkiej części atomów adsorbentu do warstw głębszych. Zmodyfikowany model zastosowano do ilościowego opisu procesu nakładania atomów srebra na powierzchni 110 monokrystalu miedzi. Stwierdzono, że zaproponowany model dobrze opisuje zmiany sygnałów AES dopóki cała powierzchnia substratu nie zostanie przykryta atomami srebra. Następuje to gdy rozpoczyna się zapełnianie siódma warstwa adsorbentu. Stwierdzono, że dalszy wzrost zachodzi wg Modelu Stranskiego-Krastanowa.

Słowa kluczowe: Ag, Cu, epitaksja, AES, nakładanie, wzrost.

Nakładanie cienkich monoatomowych warstw adsorbentu na dobrze przygotowanej, czystej powierzchni monokrystalicznego podłoża można badać Spektroskopią Elektronów Augera (AES). Szeroki przegląd wyników takich badań można znaleźć w pracy Agrile i Rheda[1]. Zmiany sygnałów AES od podłoża i adsorbentu, w czasie nakładania adsorbentu, pozwalają określić mechanizm wzrostu w danym układzie. Rodzaj wzrostu uzależniony jest od wzajemnych relacji energii swobodnych adsorbentu, substratu i obszaru przejściowego. Wyróżniono trzy zasadnicze typy wzrostu: wzrost trójwymiarowych krystalitów, wzrost trójwymiarowych krystalitów poprzedzony monowarstwą oraz wzrost „warstwa po warstwie” [1]. Agrile i Rhead wyróżniają jeszcze dwa typy wzrostu: „jednoczesnego wzrostu wielu warstw” (SM - simultaneous multilayer) i „jednoczesnego wzrostu wielu warstw poprzedzony wzrostem monowarstwy” MSM (multilayer + simultaneous multilayer) [1]. Wzrost SM zwany też wzrostem Poissona, w idealnym przypadku występuje, gdy atomy adsorbentu nie mogą przemieszczać się i każdy atom pozostaje w miejscu styku z powierzchnią adsorbentu. W rezultacie, narasta n-ta warstwa, podczas gdy warstwa n-1 nie jest jeszcze zapełniona.

Sygnały AES od podłoża i adsorbentu dla wzrostu SM mogą być przedstawione zależnościami [2]:

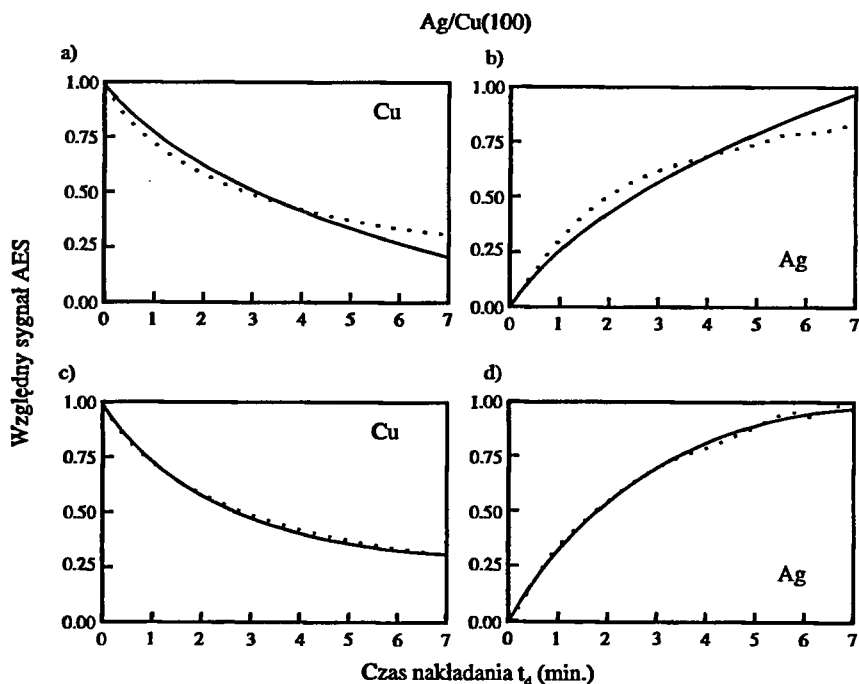
$$\frac{i_a}{i_a^{(\infty)}} = 1 - \exp\left[-(1 - \alpha_a)J \cdot t_d\right], \quad (1)$$

$$\frac{i_s}{i_s(0)} = \exp\left[-(1-\alpha_s)J \cdot t_d\right], \quad (2)$$

gdzie:

- i_a, i_s – wielkość sygnału AES dla adsorbatu i podłoża,
- J – szybkość nakładania adsorbatu (w monowarstwach na jednostkę czasu),
- t_d – czas nakładania,
- α_a, α_s – współczynniki tłumienia sygnałów przez jedną warstwę adsorbatu.

Eksponencjalne zmiany względnych sygnałów Augera dla podłoża (Cu 61eV) i adsorbatu (Ag 355eV) oraz brak punktów przegięcia charakterystyk (rys. 1), rejestrowane w czasie nakładania srebra na ścianie (110) monokryształu miedzi, sugerują wzrost według modelu „jednoczesnego wzrostu wielu warstw” - SM. Dla sprawdzenia przypuszcze-



Rys. 1. Względne zmiany sygnału Augera rejestrowane w czasie nakładania srebra na powierzchni (110) monokryształu miedzi, dla przedziału czasu nakładania 0-7 minut:
 a, b - wynik optymalnego dopasowania punktów doświadczalnych do modelu "jednoczesnego wzrostu wielu warstw - SM);
 c, d - wynik optymalnego dopasowania do modelu SM z uwzględnieniem postulowanej niewielkiej migracji atomów adsorbatu po powierzchni adsorbatu

nia, że w układzie Ag/Cu(110) wzrost odbywa się wg modelu SM, przeprowadzono numeryczne dopasowanie krzywych eksponencjalnych (1,2) do punktów pomiarowych metodą wielokrotnej regresji nieliniowej. Przyjęto wartości $\alpha_{Cu} = 0.3$ i $\alpha_{Ag} = 0.6$ będące średnimi wartościami otrzymanymi doświadczalnie dla układów Ag/Cu(111) i Cu/Ag(110) [3,4]. O zakładanej zgodności świadczyć powinny zgodne wartości szybkości nakładania J uzyskane z danych dla srebra i miedzi. Dla najlepszego dopasowania

(rys. 1a i 1b) wartości te różnią się jednak istotnie i wynoszą odpowiednio: $J_{Cu}=0.2$ i $J_{Ag}=0.4$ monowarstwy na cykl nakładania. Rozbieżność krzywych teoretycznych i punktów pomiarowych potwierdza, że badany układ metali nie może być traktowany jako odpowiadający idealnemu modelowi „jednoczesnego wzrostu wielu warstw”.

Jako bardziej zbliżoną do sytuacji rzeczywistej, przyjętą należy możliwość niewielkiej migracji atomów adsorbentu. Zmiany sygnałów Augera przy wzroście warstwy adsorbentu z uwzględnieniem migracji autor proponuje opisać zależnościami:

$$\frac{i_a}{i_a^{(\infty)}} = 1 - \exp[-(1 - \alpha_a)J \cdot t_d] + \left[1 - \exp[-(1 - \alpha_a)J_1(1+k)t_d] \right], \quad (3)$$

$$\frac{i_s}{i_s^{(0)}} = \exp[-(1 - \alpha_s)J \cdot t_d] + \left[1 - \exp[-(1 - \alpha_s)J_1(1+k)t_d] \right], \quad (4)$$

gdzie:

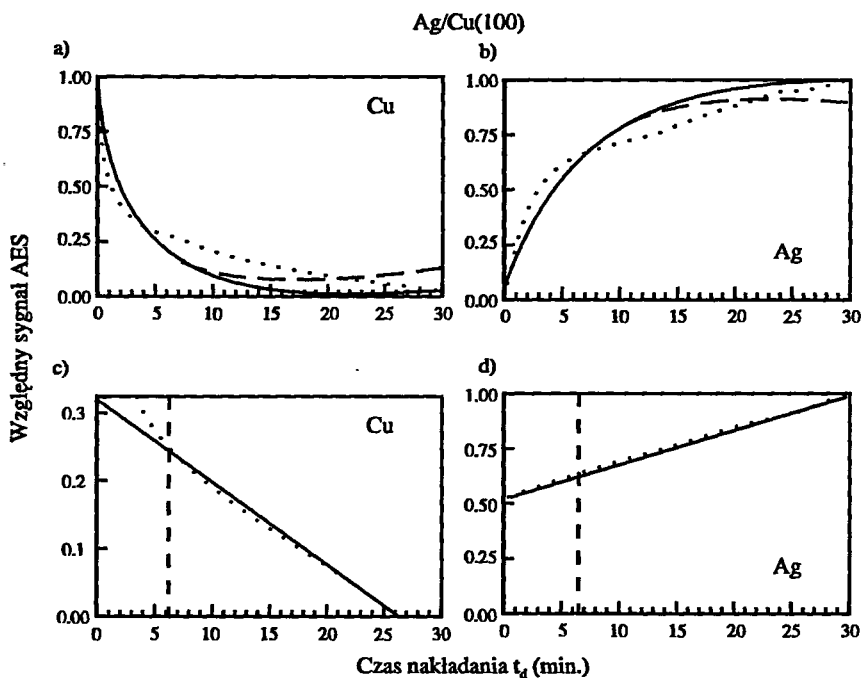
J_1 – szybkość migracji

k – stosunkiem czasu pomiaru i przygotowania do czasu nakładania w jednym cyklu pomiarowym.

Rysunek 1c i 1d przedstawiają wyniki dopasowania zależności (3) i (4) do punktów pomiarowych. Uzyskano dobrą zgodność dopasowania i zbliżone wartości szybkości nakładania $J_{Cu} = 0.27$ i $J_{Ag} = 0.3$. Ponieważ $k \approx 5$ uzyskuje się zgodne wartości $J_1 \approx 0.05$ monowarstwy na cykl nakładania i pomiarów co oznacza, że ok. 10% nałożonych atomów migruje zapełniając głębsze warstwy adsorbentu.

Przedyskutowane powyżej wyniki doświadczalne zarejestrowane zostały, gdy łączny czas nakładania nie przekraczał 7 min. Rysunek 2a i 2b przedstawia zmiany sygnałów Augera dla szerszego przedziału czasów nakładania. Linia przerywaną przedstawiono najlepszy rezultat dopasowania punktów pomiarowych do modelu SM bez uwzględnienia, a linia ciągłą, z uwzględnieniem migracji.

Dopasowanie przeprowadzono podobnie jak poprzednio, metodą wielokrotnej regresji nieliniowej, przyjmując współczynniki tłumienia $\alpha_{Cu} = 0.3$ i $\alpha_{Ag} = 0.6$. Jak łatwo zauważyć, żaden z nich w dobry sposób nie opisuje rzeczywistego procesu wzrostu adsorbentu. Zmiany sygnałów AES dla $t_d > 7$ min. mają charakter liniowy, typowy dla wzrostu trójwymiarowych krystalitów. Jeżeli z zależności $\Theta_1 = 1 - \exp(-J \cdot t_d)$ [1], opisującej zmiany pokrycia pierwszej, najgłębszej warstwy adsorbentu w modelu SM, wyznaczy się jej zapełnienie, to uzyskuje się wartość $\Theta_1 = 0.98ML$ (za szybkość nakładania J przyjęto wartość średnią z wyznaczonych wcześniej wartości dla srebra i miedzi $J_{sr} = 0.285$ monowarstwy na cykl nakładania). Uwzględniając dodatkowy proces zapełniania spowodowany migracją, można przedstawić następujący opis wzrostu adsorbentu w układzie Ag/Cu(110). Początkowo wzrost następuje wg modelu „jednoczesnego wzrostu wielu warstw” z niewielką migracją srebra do warstw głębszych. Charakter procesu wzrostu zmienia się gdy pierwsza warstwa adsorbentu zapełni się całkowicie. Całkowite „zasłonięcie” atomów podłoża przez atomy adsorbentu zmienia wzajemne relacje sił spójności i przylegania. Siły spójności w dalej narastającej warstwie adsorbentu są na tyle duże, że zdolne są do tworzenia trójwymiarowych krystalitów.



Rys. 2. Względne zmiany sygnału Augera rejestrowane w czasie nakładania srebra na powierzchni (110) monokryształu miedzi, dla większego przedziału czasu nakładania 0-30 minut:

- a, b - wynik optymalnego dopasowania punktów doświadczalnych do modelu „jednoczesnego wzrostu wielu warstw” - SM) bez uwzględnienia migracji (linia przerywana) i z uwzględnieniem migracji (linia ciągła);
- c, d - wynik optymalnego dopasowania do modelu SM z uwzględnieniem postulowanej niewielkiej migracji atomów adsorbentu po powierzchni adsorbentu

W artykule, na podstawie analizy sygnałów AES podłoża i adsorbentu w układzie Ag/Cu(110), pokazano, że odejście od mało realnego założenia o zupełnym braku migracji atomów adsorbentu, w modelu „jednoczesnego wzrostu wielu warstw”, prowadzi do lepszego opisu procesu rzeczywistego, nie zmieniając w istotny sposób jego cech charakterystycznych. Przeprowadzona analiza sugeruje, że charakter wzrostu może się zasadniczo zmienić, gdy najgłębsza warstwa adsorbentu zostanie całkowicie zapełniona. W badanym układzie stwierdzono, że „zaekranowanie” sił spójności podłoża - adsorbent przez kompletną warstwę adsorbentu zmienia sposób wzrostu z „jednoczesnego wzrostu wielu warstw” na „wzrost trójwymiarowych kryształitów”.

Praca finansowana częściowo w ramach projektu badawczego Komitetu Badań Naukowych Nr PB 1124/P3/94/06.

LITERATURA

- [1] Agrile C., Rhead G. E.: *Surface Sci Rep*, 10, 277 (1989).
- [2] Kaschiev D.: *J. Crystal Growth*, 40 29 (1977).
- [3] Naparty M. K., Skonieczny J.: *Vacuum*, 45, 361 (1994).
- [4] Naparty M. K., Skonieczny J.: *Vacuum*, 46, 189 (1995).

**MODIFICATION OF THE „SIMULTANEOUS MULTILAYER
GROWTH MODEL” TO ACCOUNT ADATOMS MIGRATION IN
AG/CU(110) STUDIED BY AUGER ELECTRON SPECTROSCOPY**

Summary

The early stages of the growth of Ag layers deposited on Cu(110) have been studied by Auger Electron Spectroscopy. The results are discussed in terms of structural properties of the substrate and adsorbate layer. The "simultaneous multilayer growth" model have been modified to take into account the possibility of some migration of deposited adatoms into underlayer. It have been found that such modified model well describes deposition process until all substrate surface is covered by adsorbate. This is when seventh adsorbate layer starts to build and three dimensional islands starts to form.

10/10/10

BADANIE WARSTW ZnO NA Al₂O₃ (0001) ZA POMOCĄ LEED I EELS

Adam Dittmar - Wituski

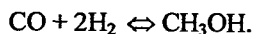
Instytut Matematyki i Fizyki, Akademia Techniczno-Rolnicza
ul. Prof. S. Kaliskiego 7, 85-791 Bydgoszcz

Praca zawiera wyniki badań warstw ZnO przygotowanych *in situ* metodą naparowania wiązką elektronową. Badania przeprowadzono za pomocą spektroskopii elektronowych - dyfrakcji elektronów powolnych (LEED), spektroskopii strat energii elektronów (EELS) i spektroskopii elektronów Augera (AES). Warstwa ZnO naparowywana w temperaturze pokojowej narasta w sposób nieuporządkowany. Po wygrzaniu w temperaturze 400 °C uzyskano rekrytalizację ZnO oraz rekonstrukcję powierzchni. Zaproponowano model rekonstrukcji warstwy ZnO po wygrzaniu, w postaci polikrystalicznych lub uporządkowanych chaotycznie wysp ZnO, pomiędzy którymi znajduje się warstwa ZnO ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$), z atomami tlenu na powierzchni.

Słowa kluczowe: fizyka powierzchni, spektroskopia elektronowa.

1. WSTĘP

Metale i ich tlenki wykazują różne właściwości katalityczne. Przykładem jest cynk i tlenek cynku stosowane szeroko w technologii syntezy chemicznej. Cynk jest katalizatorem uwodorniania tlenku węgla do metanu, natomiast tlenek cynku stosowany jest w technologii syntezy metanolu z tlenku węgla [1]:



Reakcja ta stosowana jest na skalę przemysłową i technologia ta jest dość dobrze opanowana [2], nie jest jednak poznany dokładnie jej mechanizm. W technologii przemysłowej nośnikiem katalizatora są zwykle kulki wykonane z Al₂O₃ lub Cr₂O₃. Na nieregularnych powierzchniach nośników możliwe są różne konfiguracje struktur powierzchniowych, z których zapewne niektóre charakteryzują się większą wydajnością katalityczną.

Inną dziedziną zastosowań warstw metali i tlenków metali na Al₂O₃ jest elektronika. Al₂O₃ jest bardzo dobrym, chemicznie nieaktywnym izolatorem, który charakteryzuje się niskim współczynnikiem rozszerzalności termicznej i dobrą przezroczystością, nawet po ekspozycji na znaczne dawki promieniowania ultrafioletowego. Z tego powodu Al₂O₃ stosowany jest jako podłoże w technologiach cienkowarstwowych.

Celem pracy było zbadanie właściwości powierzchniowych układu ZnO / Al₂O₃(0001), a w szczególności wzrostu warstw ZnO. Do badań zastosowano dyfrakcję elektronów powolnych (LEED), spektroskopię elektronów Augera (AES) i spektroskopię strat ener-

gii elektronów (EELS) [3]. Ze względu na wspomniane wyżej właściwości izolacyjne badanie układu ZnO / Al₂O₃ za pomocą tych technik jest kłopotliwe. Efekty ładowania próbek utrudniają badania w zakresie „najbardziej czułym powierzchniowo”, tzn. dla elektronów o energiach rzędu 100 eV [4]. Prawdopodobnie z tego powodu w literaturze jest stosunkowo mało doniesień dotyczących układu ZnO / Al₂O₃.

Pomiary przeprowadzone zostały podczas stażu w Instytucie H.C.Oersteda na Uniwersytecie w Kopenhadze.

2. PRZYGOTOWANIE PRÓBEK I PRZEBIEG EKSPERYMENTU

Badania przeprowadzono dla próbek podłoża Al₂O₃(0001), przygotowanych dwoma różnymi sposobami. W pierwszym przypadku, podłoże przygotowane zostało „standardowo” - po umieszczeniu w komorze ultra wysokiej próżni próbki czyszczone były za pomocą bombardowania jonami Ar⁺ i wygrzewane w atmosferze tlenu pod ciśnieniem 10⁻³ Tr. W drugim przypadku, po polerowaniu i płukaniu w wodzie próbki poddane zostały wygrzewaniu w powietrzu w temperaturze 920 °C przez okres jednej godziny, następnie schładzane w mieszaninie azotu i pary wodnej, po czym wygrzewane były w ultra wysokiej próżni. W efekcie w obu przypadkach uzyskano powierzchnię uporządkowaną, przy czym dla procedury drugiej obrazy dyfrakcyjne LEED były znacznie lepsze, a powierzchnia wzbogacona w tlen.

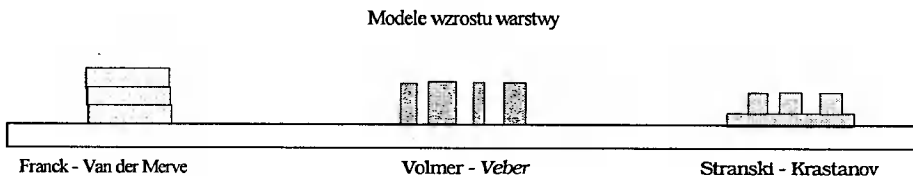
	Procedura 1	Procedura 2
Stosunek intensywności linii Augera I _O /I _{Al} (O - 510 eV, Al - 68 eV) przed wygrzaniem w atmosferze tlenu 10 ⁻³ Tr	1.8	-
Stosunek intensywności linii Augera I _O /I _{Al} po wygrzaniu w atmosferze tlenu 10 ⁻³ Tr, energie Augera jak wyżej	2.2	-
Stosunek intensywności pików Augera I _O /I _{Al} po wygrzaniu w ultra wysokiej próżni, energie Augera jak wyżej	-	2.2 - 2.3
Obraz LEED	heksagonalny, dyfuzyjny	heksagonalny, ostry

Warstwy ZnO nanoszone były metodą naporowania za pomocą wiązki elektronicznej z szybkością 0.02 nm/min. przy temperaturze podłoża 20 - 25 °C. Szybkość naporowania określona była za pomocą wagi kwarcowej. Ponieważ położenia niskoenergetycznych linii Augera dla Zn i Al nakładają się na siebie, dla określenia składu warstwy i modelu wzrostu warstwy ZnO należałoby rejestrować widma elektronów Augera w zakresie energii 900 - 1400 eV (Zn - 994 eV, Al - 1396 eV) i w związku z tym energie elektronów wzbudzających powinna być rzędu 3000 eV. Wiązka elektronów o takiej energii nagrzewa jednak lokalnie powierzchnię próbki do temperatury wystarczającej do desorpcji cząsteczek ZnO. Po stwierdzeniu tego faktu, widma AES nie były rejestrowane systematycznie w celu określenia krzywej wzrostu [5], a jedynie dla kontroli składu powierzchni, po cyklu naporowania i ponownie po wygrzaniu naporowanej warstwy.

3. WYNIKI

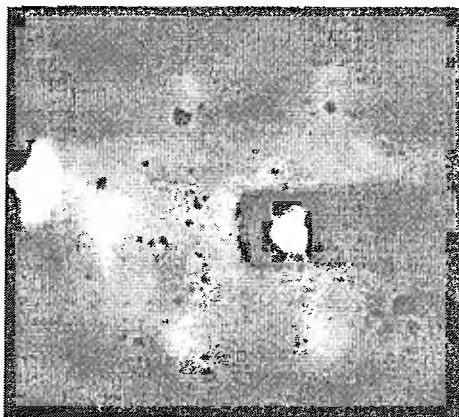
3.1. LEED

Znany jest fakt, że sposób narastania warstwy zależy od dopasowania sieci krystalicznych materiałów składających się na strukturę warstwową oraz od dwóch parametrów, które można kontrolować: szybkość naporowania i temperatura podłoża. Dla scharakteryzowania wzrostu używane są trzy podstawowe modele: wzrostu „warstwa po warstwie” (Franck - Van der Merve), wzrostu uporządkowanych wysp na uporządkowanej monowarstwie (Stranski - Krastanov) oraz wzrostu uporządkowanych wysp (Volmer - Weber) [5]:

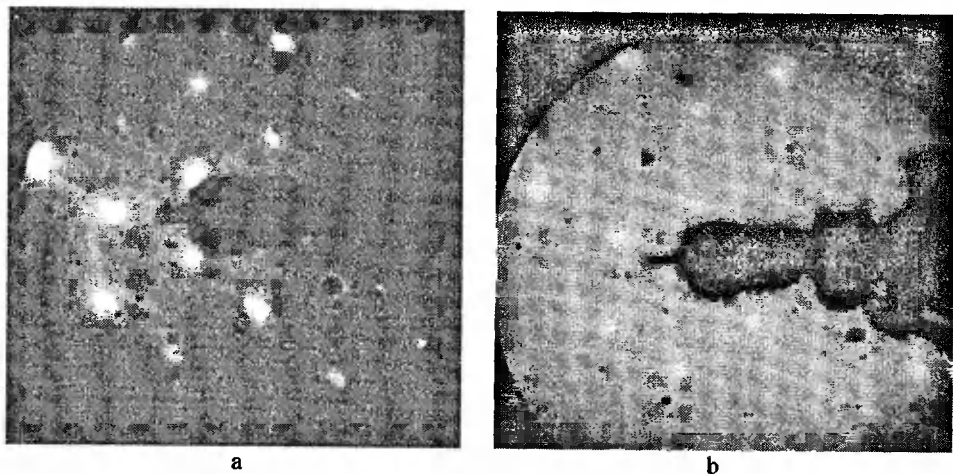


Powierzchnia $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ ma symetrię heksagonalną o stałej komórki 0.475 nm (w objętości kryształu), ZnO ma natomiast strukturę heksagonalną o stałej sieci 0.325 nm (w objętości). Różnica stałych sieciowych jest więc znaczna i raczej nie należy spodziewać się uporządkowanego wzrostu, zwłaszcza w niskich temperaturach.

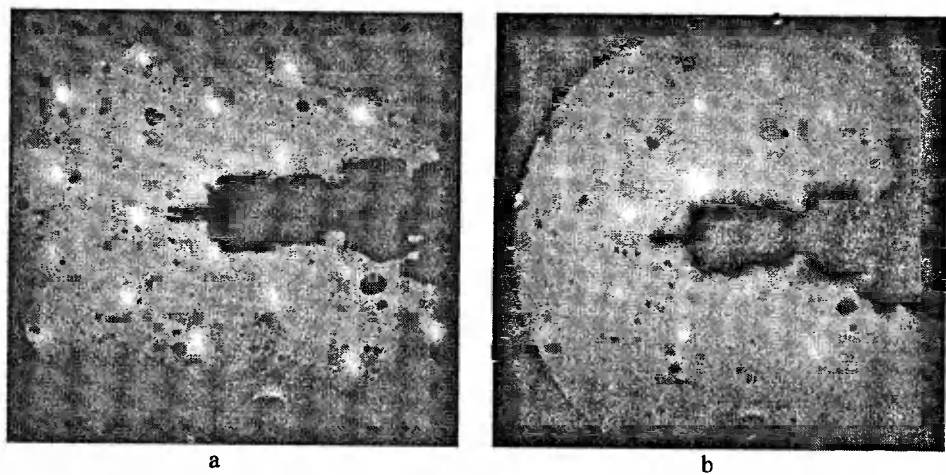
Podczas naporowywania warstwy ZnO obraz LEED zanikał stopniowo i nie zaobserwowano tworzenia się superstruktury. Fakt ten wyklucza wzrost ZnO na $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ wg jednego z powyższych modeli. Dopiero po wygrzaniu w temperaturze 400 °C w czasie od 15 min. do 2 godz. pojawiał się obraz LEED, świadczący o uporządkowaniu warstwy ZnO. Zdjęcie na Rys. 1 przedstawia obraz LEED, otrzymany dla warstwy 4 nm ZnO po wygrzaniu dla próbki Al_2O_3 przygotowanej wg procedury 1. Rysunki 2 - 4 przedstawiają rezultaty LEED dla warstwy 6 nm ZnO po wygrzaniu dla próbki Al_2O_3 przygotowanej wg procedury 2.



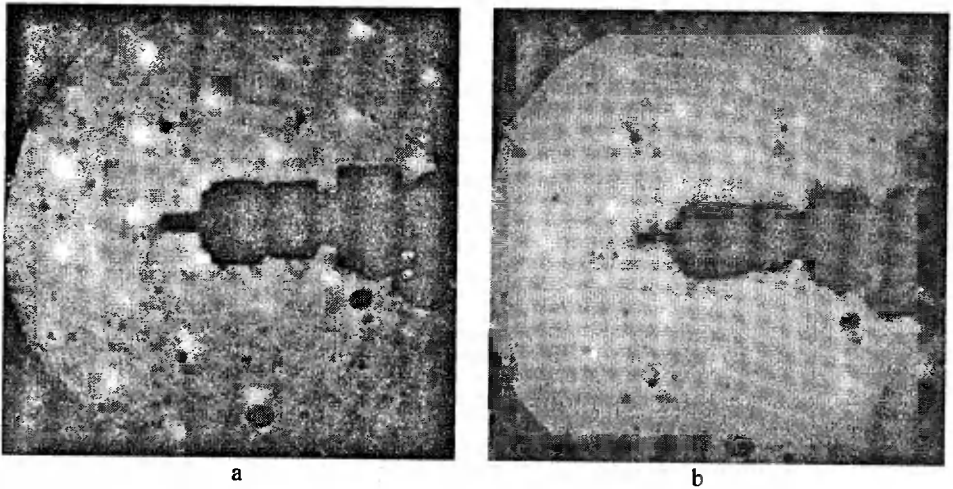
Rys. 1, Obraz LEED dla warstwy 4 nm ZnO po wygrzaniu w temperaturze 400 °C



Rys.2. Obraz LEED otrzymany dla podłoża $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ - (a) i warstwy 6 nm ZnO po wygrzaniu w temperaturze 400°C w czasie 1 godz. - (b). Energia wiązki elektronicznej $E_p = 101 \text{ eV}$



Rys. 3. Obraz LEED otrzymany dla podłoża $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ - (a) i warstwy 6 nm ZnO po wygrzaniu w temperaturze 400°C w czasie 1 godz. - (b). Energia wiązki elektronicznej $E_p = 113 \text{ eV}$



Rys. 4. Obraz LEED otrzymany dla podłoża $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ - (a) i warstwy 6 nm ZnO po wygrzaniu w temperaturze 400°C w czasie 1 godz. - (b). Energia wiązki elektronicznej $E_p = 167\text{ eV}$

3.2. EELS

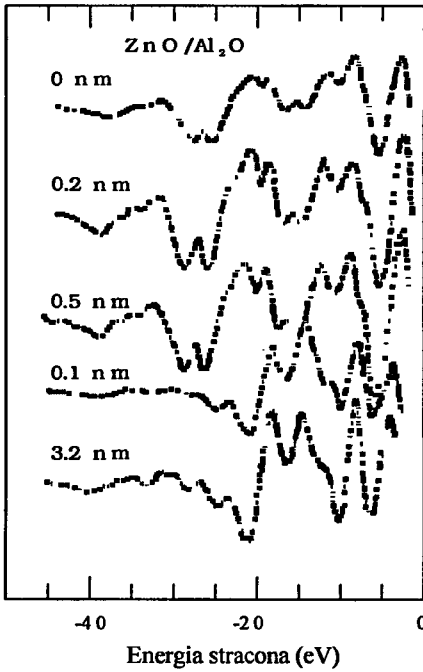
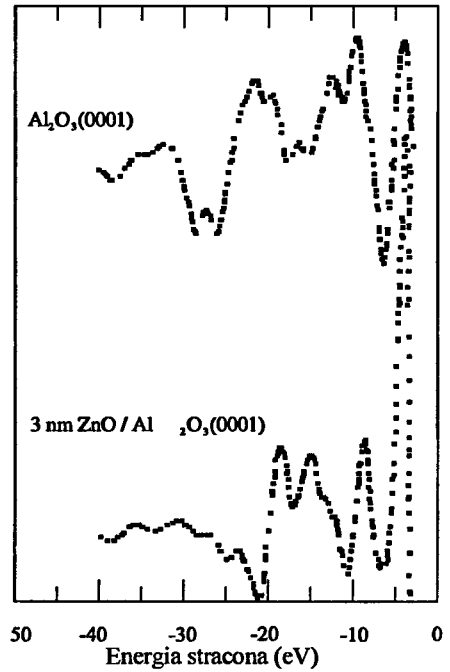
Rysunki 5 i 6 przedstawiają widma strat energii elektronów dla czystego podłoża $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$, rejestrowane w czasie wzrostu warstwy ZnO dla energii pierwotnej $E_p=100\text{ eV}$ i $E_p=200\text{ eV}$. Wyniki otrzymane dla czystego Al_2O_3 zgodne są z otrzymanymi wcześniej przez innych autorów [6, 7]. Na rysunkach 7 i 8 przedstawione są natomiast zmiany w widmie strat energii dla ZnO po wygrzewaniu w temperaturze 400°C . Porównując krzywe 3 i 4 na rysunku 7 oraz krzywe 2 i 3 na rysunku 8 łatwo zauważyć można charakterystyczną zmianę widma w obszarze energii od 10 eV do 15 eV . Zmiana ta była powtarzalna. Naparowanie dodatkowej warstwy ZnO i ponowne wygrzanie powodowało taką samą charakterystyczną zmianę widma. Analiza i interpretacja widm strat energii jest trudna bez dodatkowych informacji uzyskanych za pomocą innych technik badawczych, np. o strukturze elektronicznej z danych spektroskopii fotoelektronowej. Widmo strat po wygrzaniu może być superpozycją charakterystycznych widm strat dla podłoża i warstwy ZnO. Na rysunku 8 przedstawiano dodatkowo widmo elektronów Augera z warstwy ZnO po wygrzaniu. W widmie tym widoczne są charakterystyczne dla Zn maksima, jednak względna wysokość (odległość pik - pik) linii Zn, w stosunku do wysokości linii O odpowiadająca względnej zawartości Zn w stosunku do O wyraźnie malała po wygrzaniu.

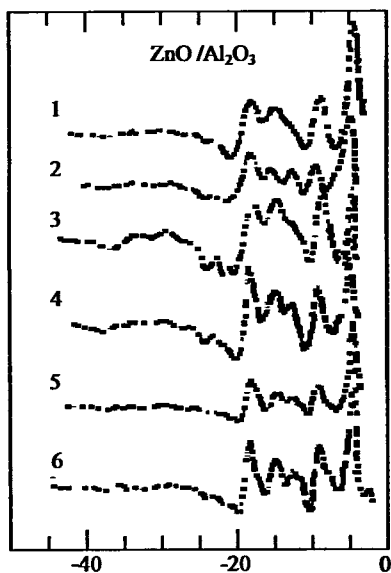
Tabela 1 zawiera energie kinetyczne charakterystycznych struktur widma strat energii.

Tabela 1

Straty charakterystyczne energii dla $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ i ZnO (eV)

$\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$, $E_p=100$ eV	$\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ $E_p=100$ eV	$\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ po wygrzaniu, $E_p=100, 150, 200$ eV
	2.6	2.8
4.3	4.1	4.4
5.1		
7.6	8.8	
9.5		9.3
13.0	11.3 13.3	12.5
	13.1	
	13.5	
16.0	14.9	15.3
	18.6	18.5
19.3		
21.0		
23.0	23.6	24.0
26.7	26.8	
29.3	29.8	

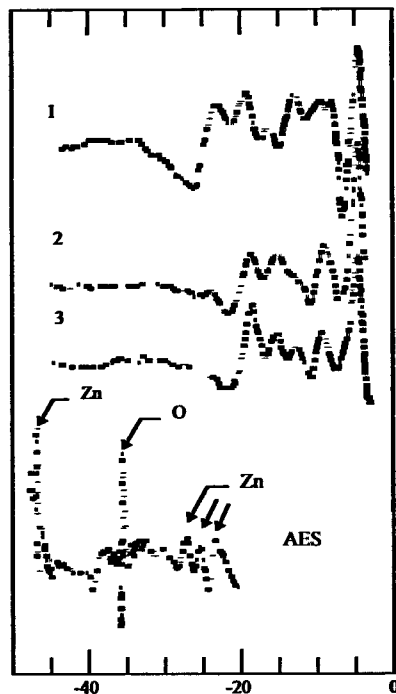
Rys. 5. Ewolucja widma strat energii w czasie wzrostu warstwy ZnO na Al_2O_3 , energia pierwotna $E_p = 100$ eVRys. 6. Widma strat energii elektronów dla Al_2O_3 i $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, energia pierwotna $E_p = 200$ eV



Energia stracona (eV)

Rys. 7. Widma strat energii dla warstwy ZnO na Al_2O_3

- 1 - 6 nm ZnO po naparowaniu warstwy, $E_p = 100$ eV,
- 2 - 6 nm ZnO po wygrzaniu przez 15 min. W 400°C , $E_p = 100$ eV, obraz LEED,
- 3 - dodatkowe naparowanie, łącznie warstwa 16 nm ZnO, $E_p = 100$ eV,
- 4, 5, 6 - widma strat energii dla warstwy 16 nm po wygrzaniu w 400°C dla energii pierwotnej $E_p = 200$ eV (4), $E_p = 150$ eV (5) i $E_p = 100$ eV (6)



Energia stracona (eV)

Rys. 8. Widmo strat energii

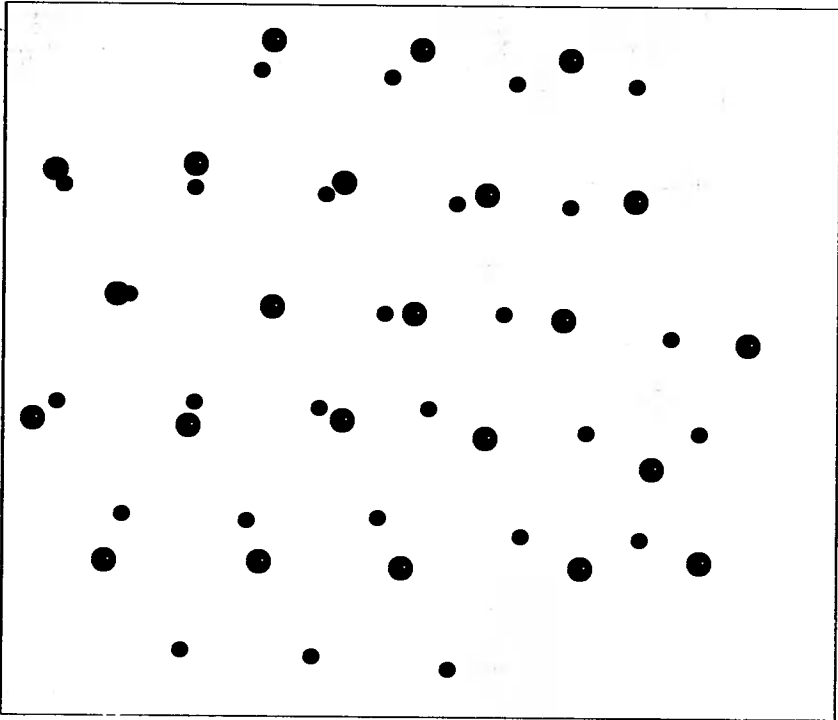
- 1 - 0.5 nm ZnO,
 - 2 - 5 nm ZnO,
 - 3 - 5 nm ZnO po wygrzaniu w 400°C w czasie 15 min.,
- w dolnej części widmo kontrolne AES odpowiadające krzywej (3)

4. DYSKUSJA I WNIOSKI

Przedstawione rezultaty świadczą o tym, że warstwa ZnO naporowywana na $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ nie narasta w sposób uporządkowany. Uporządkowanie następuje natomiast po wygrzaniu w temperaturze 400°C . Obserwowana zmiana obrazu LEED jest skorelowana ze zmianą widma strat energii elektronów.

Wnikliwa analiza obrazów LEED prowadzi do wniosku, że plamki dla ZnO są przesunięte względem plamek dla Al_2O_3 . Z elementarnej teorii dyfrakcji elektronów [3] wynika, że obraz LEED jest w istocie odwzorowaniem powierzchniowej sieci odwrotnej

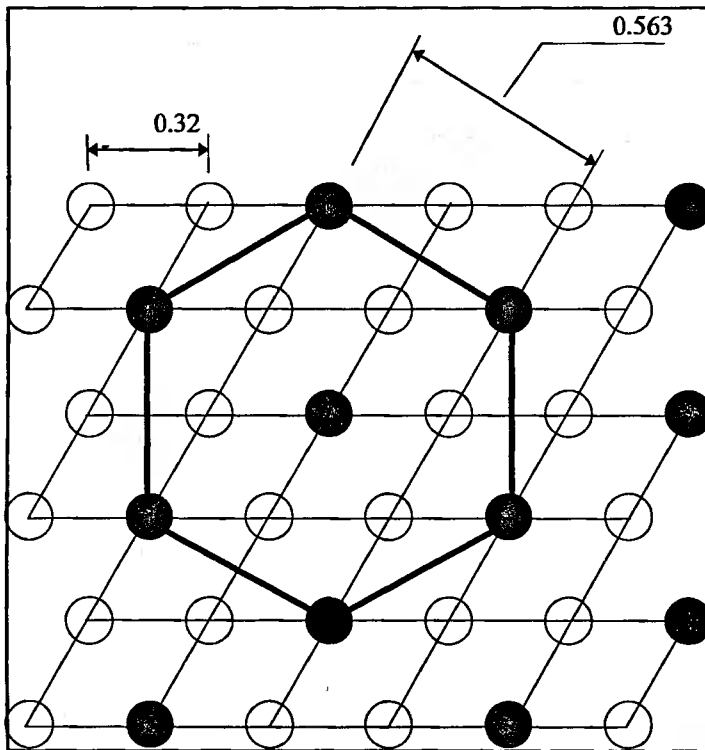
kryształu. Z pomiarów odległości pomiędzy plamkami wynika więc, że stosunek długości wektorów bazowych heksagonalnej powierzchniowej sieci odwrotnej $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ do długości wektorów bazowych sieci o takiej samej symetrii, odpowiadającej strukturze powstającej po wygrzaniu wynosi 1 : 1.18. Rysunek 9 przedstawia nałożenie obrazów sieci odwrotnych (obrazów LEED) dla ZnO i $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$.



Rys. 9. Wynik nałożenia obrazów LEED. Duże plamki - obraz dla Al_2O_3 , małe plamki - obraz dla ZnO

Na rysunku 9 odległości pomiędzy plamkami obrazu LEED otrzymanego dla ZnO są mniejsze w stosunku do analogicznych odległości dla Al_2O_3 , zatem komórka elementarna sieci rzeczywistej ZnO powinna być w takiej samej proporcji większa od komórki elementarnej Al_2O_3 . Gdyby z sieci krystalicznej powierzchni ZnO , o wektorze bazowym o długości 0.3253 nm [8], usunąć część węzłów, można by wyznaczyć komórkę elementarną o symetrii heksagonalnej i o długości wektorów bazowych równej 0.563 nm. Stosunek tego wymiaru do wymiaru komórki elementarnej $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ [9] wynosi $0.563 / 0.475 = 1.185$, a więc dokładnie tyle, ile wynosi stosunek podstawowych długości wyznaczonych z obrazów LEED. Rysunek 10 przedstawia zaproponowany model dla sieci rzeczywistych. Jest to jedna z możliwych interpretacji otrzymanego wyniku. Nie wiadomo bowiem, czy przyjęcie wymiarów komórki elementarnej na powierzchni takich samych, jak w objętości jest uzasadnione. Możliwa jest rekonstrukcja powierzchni w wyniku wygrzewania, zarówno podłoża, jak i naporowanej warstwy ZnO . Ponadto dla zaproponowanego modelu rzeczywiste sieci krystaliczne Al_2O_3 i ZnO mu-

siałyby być obrócone względem siebie o 30° , co oznaczałoby znaczne niedopasowanie stałych sieciowych dla grubej warstwy ZnO, tzn. po wypełnieniu wszystkich węzłów sieciowych atomami Zn i O. Z drugiej strony łatwość desorpcji termicznej ZnO pod wpływem wygrzewania w temperaturze powyżej 600°C sugeruje słabe związanie naporowanej warstwy ZnO z podłożem. Model ten dotyczy więc może tylko bardzo cienkiej warstwy - rzędu 1 monowarstwy.

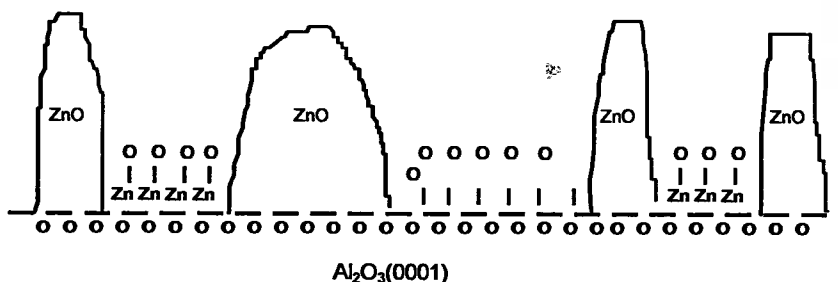


Rys. 10. Model rekonstrukcji warstwy ZnO po wygrzaniu w temperaturze 400°C , który wyjaśnia rezultaty otrzymane na podstawie LEED. Rysunek przedstawia siatkę rzeczywistą powierzchni ZnO(111). Ciemnymi kółkami oznaczone są węzły supersieci o symetrii heksagonalnej i wymiarach komórki elementarnej zgodnych z obserwowanym obrazem LEED

Model rekonstrukcji warstwy ZnO na $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ przedstawiony powyżej opiera się wyłącznie na interpretacji wyników LEED.

W pracy [10] R. Dorn, H. Lüth i M. Büchel przedstawili wyniki pomiarów strat energii elektronów bombardujących polarnie powierzchnie ZnO (0001), przy czym metoda pomiaru i energie pierwotne były zbliżone do stosowanych w niniejszej pracy. Najistotniejsza różnica widm strat energii dla powierzchni ZnO(0001)-O i ZnO(0001)-Zn obserwowana była w przedziale energii strat od 10 eV do 14 eV. Dla powierzchni Zn obserwowano pojedyncze maksimum przy energii 11.8 eV, natomiast dla polarnej powierzchni z atomami tlenu, dwa maksima przy energii 11.4 eV i 12.9 eV (patrz rys. 2 w pracy [10]). Podobnie, A. Ebina i T. Takahashi w pracy [11] zaobserwowali zmianę widma strat energii dla powierzchni ZnO(0001), w przedziale od 10 eV do 14 eV, pod

wplywem bombardowania jonami Ar^+ , interpretując straty energii w tym przedziale jako wzbudzenia stanów powierzchniowych. Obserwowana w niniejszej pracy zmiana widma strat ma charakter przemiany fazowej i niewątpliwie związana jest, o czym świadczą wyniki LEED, z uporządkowaniem powierzchni. Zakładając, że charakterystyczne maksima strat energii: 11.7 eV i 12.8 eV, pojawiające się po wygrzaniu warstwy ZnO w temperaturze 400 °C, związane są ze stanami powierzchniowymi zlokalizowanymi na atomach tlenu, można przyjąć, że postulowana powyżej, uporządkowana warstwa formuje się w obszarach pomiędzy wyspami ZnO. Inaczej mówiąc, po naporowaniu nieuporządkowanej warstwy ZnO, w czasie wygrzewania w 400 °C następuje koalescencja ZnO w postaci wysp; pomiędzy nimi natomiast formuje się spolaryzowana monowarstwa o strukturze powielającej strukturę podłoża, zbudowana z cząsteczek ZnO, z atomami cynku - Zn związanymi z podłożem $Al_2O_3(0001)$ i atomami tlenu - O skierowanymi na zewnątrz (patrz rys.11).



Rys. 11. Próba połączenia interpretacji wyników LEED i EELS. Linia przerywana oznacza międzywarstwę znajdującą się pomiędzy zewnętrznymi atomami tlenu powierzchni $Al_2O_3(0001)$ a monowarstwą ZnO z atomami cynku skierowanymi do podłoża

Praca finansowana częściowo w ramach projektu badawczego Komitetu Badań Naukowych Nr PB 1124/P3/94/06.

LITERATURA

- [1] Didziulis S. V., Butcher K. D., Cohen S. L., Solomon E. I.: J. Am. Chem. Soc. 111 (1989) 7110-7123.
- [2] Reakcja przebiega pod ciśnieniem ok. 100 atm. w temperaturze 573 - 673 K dla ZnO i 473 - 523 K dla katalizatora Cu/ZnO, patrz [1].
- [3] Ertl G., Küppers J.: Low Energy Electrons and Surface Chemistry, Verlag Chemie, Weinheim 1974.
- [4] Seah M. P., Dench W. A.: Surface and Interface Analysis. 1 (1979) 2 - 11.
- [5] Argile C., Read G.E.: Surface Science Reports. 10 (1989) 277-356.
- [6] Balzarotti A., Antonangeli F., Girlanda R., Martini G.: Phys. Rev. 29 (1984) 5903-5908.

- [7] Olivier J., Poirier R.: Surf. Sci. **105** (1981) 347-356.
- [8] Göpel W., Pollmann J., Ivanov I., Reihl B.: Phys. Rev. **B 26** (1982) 3144 - 3150.
- [9] Guo Q., Møller P. J., Gui L.: Acta Phys. Polonica A **81** (1992) 647-651.
- [10] Dorn R., Lüth H., Büchel M.: Phys. Rev. **16** (1977) 4675-4683.
- [11] Ebina A., Takahashi T.: Surf. Sci. **74** (1978) 667-675.

INVESTIGATION OF ZNO LAYERS ON Al_2O_3 (0001) BY MEANS OF LEED AND EELS

Summary

This work presents the results of investigation of ZnO prepared *in situ* by electron beam evaporation and investigated by means of electron spectroscopies - Low Energy Electron Diffraction (LEED), Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS) and Auger Electron Spectroscopy (AES). The ZnO layer grown at the room temperature of the substrate is disordered. After annealing at the temperature 400 °C ZnO layer crystallises and the reconstruction of the surface is observed. A model of reconstruction with ZnO ($\bar{1} \bar{1} \bar{1}$) monolayer among polycrystalline or chaotically distributed ZnO islands is proposed.

1

2

3

4

5

6

7

8

9

EFEKTY KĄTOWE W WIDMACH PRĄDU CAŁKOWITEGO MONOKRYSTAŁÓW CdTe (110)

Adam Dittmar-Wituski

Institut Matematyki i Fizyki, Akademia Techniczno-Rolnicza
ul. Prof. S. Kaliskiego 7, 85-791 Bydgoszcz

Praca zawiera wyniki pomiarów kątowych współczynnika odbicia elektronów od powierzchni CdTe w zakresie energii 0 - 30 eV za pomocą spektroskopii prądu całkowitego. Przedstawiono wstępną interpretację obserwowanych zależności kątowych w oparciu o strukturę pasmową CdTe.

Słowa kluczowe: fizyka powierzchni, spektroskopia elektronowa.

WYNIKI I DYSKUSJA

Struktura elektronowa półprzewodników grupy $A^{II}B^{VI}$ badana była za pomocą wielu metod spektroskopii elektronowych. Szczególnie przydatna do badania dyspersji pasm obsadzonych, poniżej poziomu próżni, jest rozdzielona kątowo spektroskopia fotoelektronowa (Angle Resolved Spectroscopy - ARPES). Znacznie trudniejsze jest badanie pasm nieobsadzonych powyżej poziomu próżni. Struktura elektronowa tych pasm decyduje w dużej mierze o właściwościach emisyjnych, na przykład o transmisji elektronów przez powierzchnię.

Badania przy użyciu kombinowanej metody fotoemisji i odwróconej fotoemisji (Inverse Photoemission Spectroscopy - IPES) są w wielu przypadkach niejednoznaczne, gdyż w zjawiskach tych biorą udział zarówno elektrony pasm obsadzonych, jak i nieobsadzonych. Często stosowana jest jako metoda niezależna spektroskopia elektronów wtórnych (Secondary Electron Spectroscopy - SEE). W obu tych metodach występuje transmisja elektronów przez powierzchnię, w przypadku IPES przy przejściu elektronów z próżni do materiału, a w przypadku SEE przy przejściu elektronów wtórnych z materiału do próżni.

Spektroskopia prądu całkowitego (Total Current Spectroscopy- TCS) [1,2] polega na pomiarze prądu powstającego w próbce pod wpływem bombardowania wiązką elektronów o energii E zmieniającej się od zera do kilkunastu elektronowoltów. Prąd próbki jest proporcjonalny do współczynnika odbicia elektronów $r(E)$. Gdy energia E i pęd k elektronów wnikających do próbki odpowiadają przerwie energii zabronionych lub małej gęstości stanów dozwolonych, następuje silne odbicie elastyczne.

Opis teoretyczny odbicia elastycznego opiera się na dynamicznej teorii dyfrakcji elektronów powolnych (Low Energy Electron Diffraction - LEED) [3]. W ogólności wielkość odbicia elastycznego zdeterminowana jest dopasowaniem superpozycji płaskich fal elektronowych w próżni do superpozycji fal Blocha w ciele stałym. Ponieważ

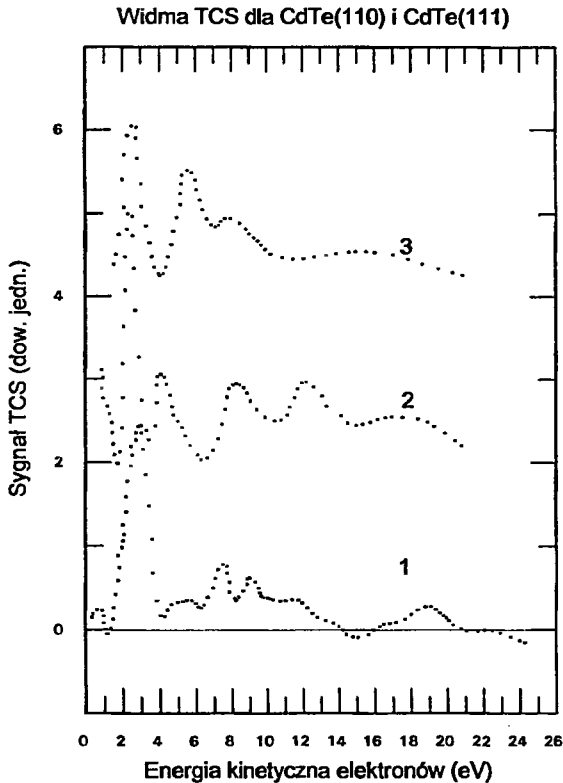
przy przejściu przez powierzchnię zachowana jest tylko składowa pędu równoległa do powierzchni $k_{\parallel} = K_{\parallel} + g$, gdzie g jest wektorem powierzchniowej sieci odwrotnej, niektóre struktury w zależności współczynnika odbicia od energii elektronów, mogą być związane z strukturą pasm wzdłuż określonego kierunku strefy Brillouina. Zmiana kierunku w strefie Brillouina odpowiada zmianie wektora K_{\parallel} , czyli zmianie kąta padania wiązki elektronów. Duże zmiany współczynnika odbicia występują wtedy, gdy energia i pęd $k_{\parallel} = K_{\parallel} + g$ odpowiadają punktom lub kierunkom wysokiej symetrii w strefie Brillouina i wówczas nie obserwuje się zależności kątowej w pomiarach eksperymentalnych współczynnika odbicia elektronów [4,5]. Z drugiej strony widma TCS mogą zawierać struktury związane z procesami nieelastycznymi. W przypadku półprzewodników są to głównie wzbudzenia par elektron-dziura [1]. Gdy elektron wzbudzony i elektron wnikaący do próbki sadowią się w pasmie przewodnictwa poniżej poziomu próżni, następuje wzrost przewodności i zmiany prądu porównywalne są ze zmianami spowodowanymi odbiciami elastycznymi.

Efekty kątowe w spektroskopii TCS mogą być zatem obserwowane w pewnych przypadkach, gdy w badanym materiale występuje pasmo nieobsadzone o znacznej dyspersji i odbicie elektronów od próbki nie jest procesem wynikającym ze złożenia efektów elastycznych i nieelastycznych.

W najprostszym wykonaniu eksperymentalnym zmiana energii elektronów dokonywana jest przez zmianę pola hamującego pomiędzy elektrodą działą elektronowego a próbką. Takie rozwiązanie zmniejsza do minimum wpływ resztkowych pól magnetycznych na niskoenergetyczne elektrony. Niestety nie można wówczas określić dokładnie kąta padania elektronów. Możliwe jest to jedynie w przypadku dużej, jednorodnej próbki [6]. Dla zwiększenia czułości rejestrować można pochodną prądu próbki względem energii elektronów. Silne struktury krzywej $r(E)$ mogą być wówczas nieznacznie przesunięte na skali energii względem krzywej $dr(E)/dE$, którą w skrócie nazywać będziemy dalej "krzywą TCS" lub "widmem TCS".

Efekty kątowe w widmach TCS obserwowane były dotychczas w niewielu przypadkach. W pracy niniejszej przedstawione są wstępne i, jak nam wiadomo, pierwsze wyniki pomiarów widm TCS monokryształu CdTe(110) w funkcji kąta padania elektronów. Konieczność zastosowania pola hamującego pozwala jedynie na jakościową dyskusję wyników. Stan powierzchni próbek kontrolowany był za pomocą LEED. Po kilkogodzinnym wygrzewaniu w temperaturze poniżej 600 K obraz LEED wykazywał dobre uporządkowanie powierzchni.

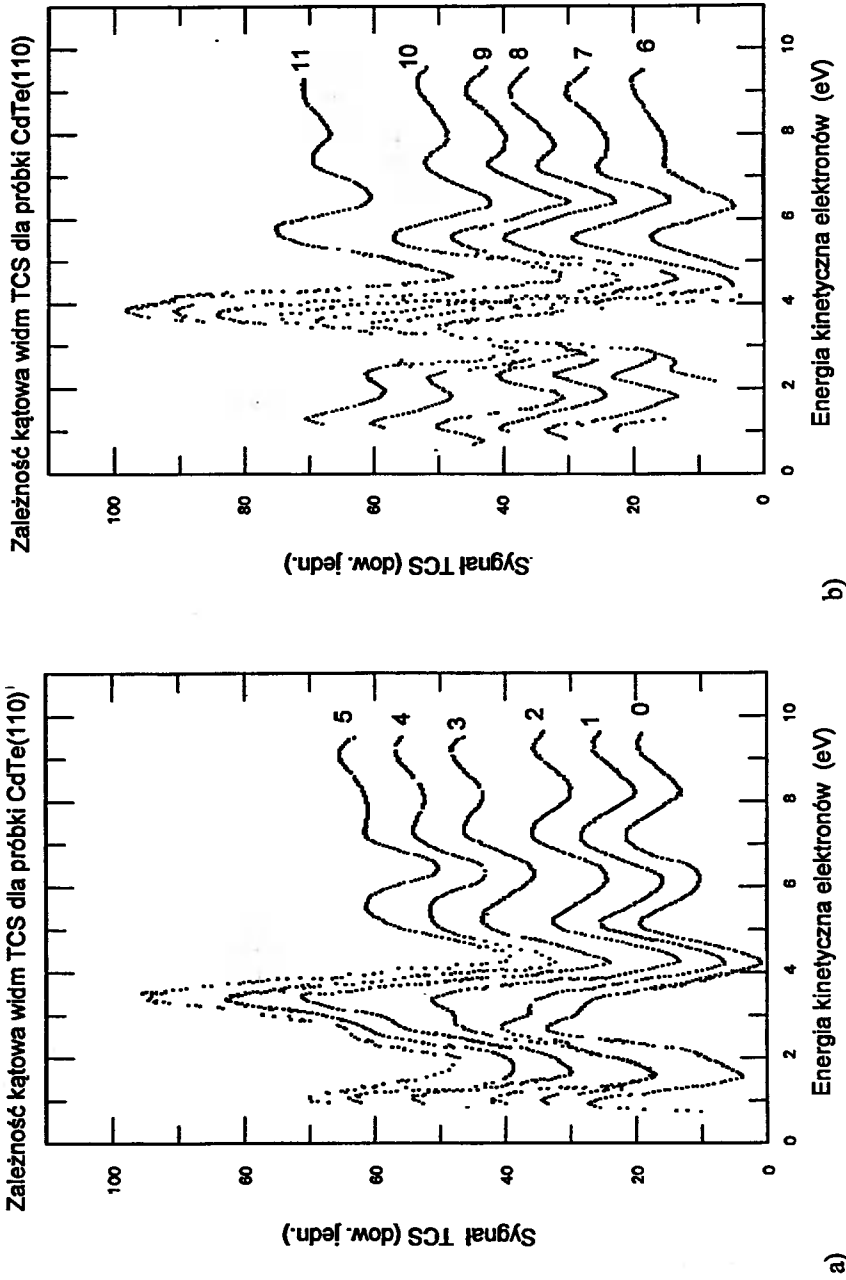
Rysunek 1 przedstawia widma TCS próbek CdTe dla różnych kierunków w strefie Brillouina. Widma te uzyskano przy prostopadłym padaniu wiązki elektronowej, a zmiana kierunku wynika z odpowiedniego wycięcia próbki. Krzywe na rysunku 1 odpowiadają odpowiednio kierunkom (110), (111) i $(\bar{1} \bar{1} \bar{1})$. Powierzchnia CdTe(110) jest płaszczyzną łupliwości i przygotowanie jej nie sprawia trudności, natomiast próbki CdTe(111) zostały odpowiednio wycięte i trawione. Na tak przygotowanej powierzchni wyróżnić można dwie strony - CdTe(111)-Cd i CdTe $(\bar{1} \bar{1} \bar{1})$ -Te. Wspólną strukturą wymienionych widm jest intensywny pik, którego maksimum przypada dla energii 2.3 eV. Pik ten związany jest z wzbudzeniem par elektron-dziura w pasmie przewodnictwa.



Rys. 1. Widma prądu całkowitego CdTe dla różnych kierunków w strefie Brillouina. Widma rejestrowane przy prostopadłym do powierzchni kierunku padania elektronów

Rysunek 2 przedstawia widma TCS zarejestrowane dla próbki CdTe (110) o dużych rozmiarach (ponad 1 cm średnicy), w funkcji kąta obrotu próbki. Krzywa oznaczona jako „0” odpowiada prostopadłemu padaniu wiązki elektronowej, natomiast przy pozostałych krzywych oznaczone są kąty obrotu próbki θ od 0.25° do 2.75° (skok 0.25°). Ponieważ podczas przeprowadzania pomiarów zastosowano pole hamujące o natężeniu 100 V/cm, kąty obrotu próbki nie są kątami padania elektronów. Opierając się na analogicznych pomiarach dla wysoko zorientowanego grafitu [6] można jedynie oszacować, że zakres zmian wektora $k_{||}$ obejmuje połowę pierwszej strefy Brillouina. Widoczna jest zmiana widm TCS w obszarze niskich energii, gdzie dominują wzbudzenia par elektron-dziura. Wspomniany powyżej pik położony na skali energii przy 2.3 eV rozszczepia się na dwie struktury oznaczone jako **A** i **B**. Dyspersja pików w tym obszarze związana jest zarówno z dyspersją pasm obsadzonych i nieobsadzonych. Odpowiada zatem konwulcji funkcji gęstości stanów.

Puste pasma CdTe(110) badane były metodą IPES w pracy [7]. Stany obsadzone dla CdTe(111) badano metodą ARPES [8]. W obu pracach stwierdzono dyspersję pasm rzędu 2 eV, odpowiednio dla pustych pasm przewodnictwa w zakresie energii od 2 do 3 eV powyżej poziomu Fermiego i dla pasm obsadzonych położonych w obszarze energii



Rys. 2. Widma prądu całkowitego w funkcji kąta obrotu próbki CdTe(110). Liczby przy poszczególnych krzywych oznaczają kąt obrotu próbki w stopniach: a) 0° - 1.25° , b) 1.50° - 2.75° . Rzeczywiste kąty padania elektronów odpowiadają składowej równoległej pędu $k_{||}$ od 0 do ok. połowy granicy strefy Brillouina (patrz tekst)

od 0 do 2 eV poniżej krawędzi pasma walencyjnego. Z charakteru zależności dyspersyjnych tych pasm wynika, że wraz z wzrostem kąta padania elektronów rośnie energia wzbudzenia par elektron-dziura. Odpowiada to jakościowo przesunięciu w stronę wyższych energii kinetycznych i wzrostowi intensywności piku B. Pík A przesuwają się natomiast w stronę niższych energii i natężenie jego rośnie. Struktury podobnej nie znaleziono w pracy [7]. Na podstawie przedstawionych wyników można jedynie zasugerować, że jest on związany z rezonansem powierzchniowym.

Przedstawione wyniki mają charakter wstępny. Metoda pomiarowa wymaga modyfikacji takiej, aby możliwe było precyzyjne określenie kąta padania wiązki elektronowej.

Pomiary powyższe możliwe były dzięki życzliwości dr. U. Blinowskiej i dr B. Orłowskiego z PAN, którzy dostarczyli wysokiej jakości próbki CdTe(110) i CdTe(111).

Praca finansowana częściowo w ramach projektu badawczego Komitetu Badań Naukowych Nr PB 1124/P3/94/06.

LITERATURA

- [1] Komolov S. A., Chadderton L. T.: Surf. Sci. 90 (1979) 359.
- [2] Møller P. J.: Mohamed M. H., Vacuum 35 (1985) 29.
- [3] Pendry J. B.: Low Energy Electron Diffraction, Academic press, London 1974.
- [4] Jaklewić R. C., Davis L. C.: Phys.Rev. B 26 (1982) 845.
- [5] Strocov V. N.: Solid State Commun., 78 (1991) 845.
- [6] Dittmar-Wituslki A., Naparty M., Skonieczny J.: J.Phys. C: Solid State Phys. 18 (1985) 2563-2573.
- [7] Magnusson K. O., Reihl B., Persson P. E. S.: Surf. Sci. Lett. 223 (1990) L233.
- [8] Janowitz C., Mantzke R., Dkibowski M., Orłowski B.: Surf. Sci. 247 (1991) 100.

ANGULAR EFFECTS IN TOTAL CURRENT SPECTRA FROM CDTE (110)

Summary

In this work are present angular-resolved measurements of the electron reflection coefficient from CdTe in the range 0 - 30 eV by means of the Total Current Spectroscopy. Preliminary interpretation is based on the band structure of CdTe.

ISSN 1428-9164