

SYNCHROTRON JAKO NARZĘDZIE: ZASTOSOWANIA PROMIENIOWANIA SYNCHROTRONOWEGO W SPEKTROSKOPII CIAŁA STAŁEGO*

Andrzej Kisiel

Instytut Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego, ul. Reymonta 4, 30 059 Kraków

Streszczenie: W artykule omówiono podstawowe zasady wytwarzania promieniowania synchrotronowego oraz jego najbardziej charakterystyczne cechy. Przeanalizowano kilka zastosowań tego promieniowania w spektroskopii ciała stałego. W szczególności, omówiono wykorzystanie w badaniach struktury elektronowej pasm walencyjnego i przewodnictwa przy użyciu metod spektroskopii optycznej, absorpcyjnej spektroskopii rentgenowskiej (XAS) z uwzględnieniem metod rentgenowskiej absorpcyjnej struktury przykrawędziowej (XANES) i rentgenowskiego kołowego dichroizmu magnetycznego (XCMD). Również zaprezentowano niektóre aplikacje rentgenowskiej i ultrafioletowej spektroskopii fotoelektronowej (XPS i UPS) z uwzględnieniem metod analizy krzywych rozkładu energetycznego (EDC), analizy rezonansowej emisji fotoelektronowej (RPES), analizy stałej energii stanu początkowego (CIS) i stałej energii stanu końcowego (CFS) oraz analizy kątowno-rozdzielczej emisji fotoelektronowej (ARPES). Ponadto zostały omówione niektóre aspekty wykorzystania metody EXAFS do opisu struktury lokalnej w skali atomowej w ciałach stałych oraz zastosowanie spektromikroskopii fotoelektronowej między innymi do określania rozkładu wydzieleni atomów w próbkach makroskopowych.

Synchrotron as a tool: applications of synchrotron radiation in spectroscopy of the solid state.

Abstract: This article presents the creation principles of the synchrotron radiation and its basic properties. Some applications of the synchrotron radiation in the solid state spectroscopy are discussed. Particularly, the article is devoted to the valence and conduction band structure analysis with application of the reflectivity coefficient analysis and x-ray spectroscopy methods (XAS): x-ray absorption near edge structure (XANES) and x-ray circular magnetic dichroism (XCMD). Also, various methods of the photoemission electron spectroscopy (XPS and UPS): energy distribution curve method (EDC), resonance photoemission spectroscopy (RPES), an analysis of the constant initial and final state energy (CIS and CFS), and angle resolved photoemission spectroscopy (ARPES) are discussed. Additionally, some aspects of the atomic scale local structure for the solid state materials with application of the extended x-ray absorption fine structure (EXAFS) method and the photoelectron spectromicroscopy have been considered.

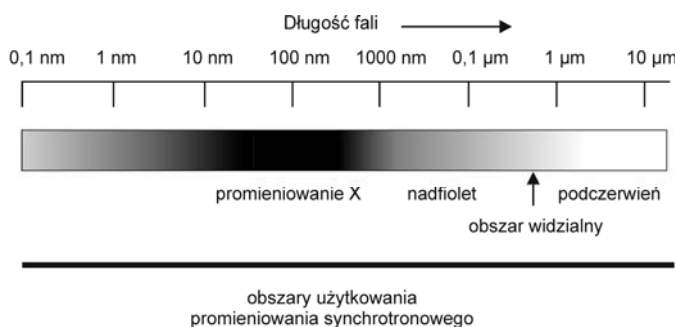
Spis rozdziałów

1. Wstęp
2. Charakterystyka synchrotronów i pierścieni akumulacyjnych
3. Cechy promieniowania synchrotronowego
4. Urządzenia dodatkowe (wstawkowe): magnesy wigglera
5. Zastosowania promieniowania synchrotronowego w spektroskopii ciała stałego
6. Oddziaływanie promieniowania z ciałem stałym
7. Synchrotronowa spektroskopia optyczna
8. Synchrotronowa absorpcyjna spektroskopia rentgenowska (X-ray Absorption Spectroscopy, XAS)
 - 8.1. Rentgenowska absorpcyjna struktura przykrawędziowa (X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES)
 - 8.2. Rentgenowski kołowy dichroizm magnetyczny (X-ray Magnetic Circular Dichroism, XMCD)
 - 8.3. Rentgenowska subtelna struktura ponadkrawędziowa (Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS)
9. Synchrotronowa emisja fotoelektronowa (Photo-Electron Spectroscopy, PES)
 - 9.1. Analiza krzywych rozkładu energetycznego (Energy Distribution Curves, EDC)
 - 9.2. Analiza rezonansowej emisji fotoelektronowej (Resonance Photoemission Spectroscopy, RPES)
 - 9.3. Analiza stałej energii stanu początkowego (Constant Initial State, CIS) i stałej energii stanu końcowego (Constant Final State, CFS)
 - 9.4. Kątowno-rozdzielcza spektroskopia emisji fotoelektronowej (Angular Resolved Photo-Electron Spectroscopy, ARPES)
 - 9.5. Spektromikroskopia fotoelektronowa
10. Podsumowanie

* Publikacja za zgodą Wydawnictwa Naukowego PWN. Artykuł jest częścią Encyklopedii Fizyki Współczesnej, publikowanej sukcesywnie przez WN PWN w Internecie, na stronie Wydawnictwa Naukowego PWN pod adresem <http://aneksy.pwn.pl/encyklopedia-fizyki>.

1. Wstęp

Promieniowanie synchrotronowe uzyskiwane z synchrotronu elektronowego, nazwane w roku 1974 w artykule w *Physics Today* „fantastycznym światłem” [1], spełnia wyjątkową rolę w badaniach podstawowych i zastosowaniach. Charakteryzuje się ono miliony razy większym natężeniem (jasnością) od natężenia promieniowania elektromagnetycznego pochodzącego z jakichkolwiek źródeł konwencjonalnych, niezwykle małą rozbieżnością (kolimacją) wiązki oraz ciągłym rozkładem widma w bardzo szerokim zakresie energii. Te cechy umożliwiają badania takich fundamentalnych własności swobodnych atomów, molekuł i ciał stałych, dla których konwencjonalne źródła promieniowania mają zbyt małe natężenie. Promieniowanie z laserów różnych typów może mieć dla wybranych ściśle określonych energii (długości fali) nawet większe natężenie w porównaniu z natężeniem promieniowania synchrotronowego, jednakże promieniowanie synchrotronowe ma zastosowania znacznie szersze, ponieważ charakteryzuje się - jak wyżej wspomniano - ciągłym rozkładem energii w bardzo szerokim zakresie widma. Wszystkie wyżej wymienione cechy promieniowania synchrotronowego sprzyjają dynamicznemu rozwojowi różnych rodzajów spektroskopii ciała stałego. Rysunek 1 przedstawia obszary wykorzystywania promieniowania synchrotronowego, rozciągające się od dalekiej podczerwieni do twardego promieniowania rentgenowskiego, a nawet miękkiego promieniowania γ .



Rys. 1. Rozkład widmowy promieniowania synchrotronowego. Zaciemniony pasek ilustruje poglądowo charakterystyczny rozkład natężenia (jasności) wiązki promieniowania synchrotronowego w funkcji długości fali.

2. Charakterystyka synchrotronów i pierścieni akumulacyjnych¹

W najstarszych synchrotronach konstruowanych z końcem lat czterdziestych XX w. do badań w fizyce jądrowej i fizyce cząstek elementarnych, emitowane przez nie promieniowanie synchrotronowe stanowiło jedynie niepotrzebną przyczynę strat energii przyspieszanych cząstek naładowanych. Po odkryciu w połowie lat 50. XX w. przez Tombouliana i Hartmana [2] niezwykle korzystnych w badaniach eksperymentalnych cech fizycznych promieniowania synchrotronowego, zostało ono wówczas po raz pierwszy użyte do badań w naukach przyrodniczych. Synchrotrony używane do badań w fizyce jądrowej i fizyce wysokich energii oraz jednocze-

śnie jako nadzwyczaj intensywne źródło promieniowania elektromagnetycznego w badaniach materii skondensowanej, powinny być zdolne do utrzymywania wiązki elektronów lub pozytronów² przez dłuższy czas na stacjonarnych torach elektronowych. Synchrotrony przystosowane do tych zadań noszą nazwę pierścieni akumulacyjnych (ang. *storage rings*). Różnice konstrukcyjne pomiędzy synchrotronami używanymi w badaniach materii jądrowej i fazy skondensowanej są niewielkie i wynikają jedynie z trybu wykorzystywania przyspieszanych cząstek.

W badaniach materii jądrowej są rozpatrywane zazwyczaj elastyczne i nieelastyczne rozproszenia przyspieszanych elektronów lub pozytronów na odpowiednio wybranych tarczach a następnie są analizowane produkty oddziaływań jądrowych. W wyniku zamierzonych zderzeń cząstek z tarczami, uformowana w synchrotronie wiązka cząstek zostaje rozproszona i pochłonięta w ściankach pierścienia, a proces iniekcji elektronów ze źródła i kolejne przyspieszanie cząstek rozpoczyna się od początku. Przy użyciu synchrotronu do badań fazy skondensowanej podstawowym zadaniem jest jak najdłuższe utrzymywanie uformowanej wiązki cząstek na stacjonarnej orbicie i długotrwałe wykorzystywanie towarzyszącego promieniowania synchrotronowego.

W dawniejszych konstrukcjach synchrotronów elektrony są wstępnie przyspieszone do energii rzędu kilkuset MeV w akceleratorze liniowym (ang. *linac*) lub niskoenergetycznym synchrotronie o niewielkiej średnicy (ang. *booster*). Elektrony są następnie kierowane do opróżnionej z powietrza rury pierścienia synchrotronu (Rys 2) przechodzącej poprzez rezonatory wnekowe częstotliwości radiowej oraz magnesy zakrzywiające tory elektronów. W rezonatorach wnekowych częstotliwości radiowej cząstki są przyspieszane do maksymalnej energii, charakterystycznej dla danego urządzenia (energii nawet rzędu kilku GeV). W nowszych synchrotronach w boosterze przyspiesza się cząstki do końcowej energii, a w rezonatorach wnekowych pierścienia synchrotronu uzupełniają się jedynie straty energii cząstek.

Ruch po stacjonarnych orbitach zamkniętych odbywa się dzięki silnym elektromagnesom zakrzywiającym tor wiązki cząstek naładowanych. Ogniskowanie wiązki na torze zamkniętym zapewniają systemy kwadrupolowych i oktopolowych soczewek magnetycznych. Strumień elektronów jest utrzymywany w pierścieniu akumulacyjnym na stacjonarnych orbitach zamkniętych od kilku do kilkudziesięciu godzin. W celu uniknięcia rozprożeń elektronów na resztkach gazów, utrzymuje się stacjonarnie w urządzeniu ultrawysoką próżnię rzędu 10^{-8} do 10^{-10} Pa. Czas pracy pierścienia akumulacyjnego, bez wstrzykiwania nowej wiązki elektronów, jest tym dłuższy, im w urządzeniu jest lepsza próżnia.

Budowa i eksploatacja pierścieni akumulacyjnych jest bardzo kosztowna, ponieważ pierścienie składają się z wielu wyspecjalizowanych systemów pompujących, utrzymujących ultrawysoką próżnię, układów rezonatorów wnekowych oraz

² W synchrotronie dynamika ruchu elektronów i pozytronów jest identyczna, za wyjątkiem odwrotnego kierunku obiegu cząstek w pierścieniu synchrotronu. W związku z tym opisywane w artykule własności wiązki elektronów w synchrotronie będą odnosiły się równocześnie do opisu własności synchrotronowej wiązki pozytronów.

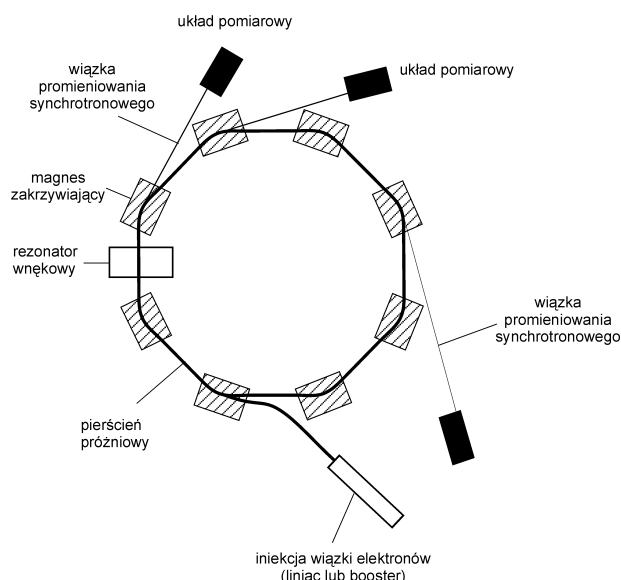
¹ Bibliografia uzupełniająca : poz. [1 – 9] spisu literatury.

szeregu zespołów silnych magnesów zakrzywiających torę cząstek i soczewek magnetycznych ogniskujących wiązkę elektronów.

Wiązki promieniowania synchrotronowego mogły być wyprowadzane na zewnątrz w starszych typach synchrotronów względnie pierścieniach akumulacyjnych pierwszej generacji jedynie na zakrzywieniach toru elektronów (patrz Rys. 2).

Odkryte cenne własności promieniowania synchrotronowego stały się wystarczająco silnym impulsem do konstrukcji drugiej a następnie trzeciej generacji pierścieni akumulacyjnych posiadających dodatkowe, bardzo pomysłowe, technologicznie zaawansowane urządzenia dodatkowe (ang. *insertion devices*)³ służące do generacji w pierścieniach akumulacyjnych jeszcze wyższego natężenia promieniowania synchrotronowego. Te nowe urządzenia są przeznaczone zwykle do badań podstawowych i aplikacyjnych w fizyce ciała stałego, chemii, biologii molekularnej, geologii, medycynie i naukach technicznych z uwzględnieniem nowych, wyspecjalizowanych metod spektroskopowych..

Od początku lat dziewięćdziesiątych generacja pierścieni akumulacyjnych, ówczesnie nazywana czwartą generacją, była budowana dla przemysłowych celów diagnostycznych w wielkich kompaniach przemysłowych USA i Japonii. Urządzenia te były i są stosowane np. w defektoskopii (obrazowaniu) dużych elementów metalowych, litografii rentgenowskiej, w produkcji elementów elektronicznych i urządzeń mikromechanicznych. Obecnie do czwartej generacji synchrotronów raczej zalicza się pierścienie akumulacyjne będące bazą dla laserów na swobodnych elektronach. Tabela 1 przedstawia listę wybranych, synchrotronów pierwszej i drugiej generacji.



Rys. 2. Schemat ideowy pierścienia akumulacyjnego. Opis w tekście.

W konstrukcjach pierścieni akumulacyjnych trzeciej generacji na prostoliniowych odcinkach pierścienia są wbudowywane dodatkowe urządzenia takie jak wiggler pojedyncze, wiggler wielobiegunowe, wiggler helikoidalne i undulatory (falowniki [11]). Wymienione urządzenia wprowadzają dodatkowe oscylacje elektronów co powoduje podwyższenie natężenia wiązki promieniowania synchrotronowego nawet o kilka rzędów wielkości w porównaniu z natężeniem wiązki fotonów, generowanych na zakrzywieniach orbit elektronowych. W Tabeli 2 zestawiono niektóre działające oraz budowane pierścienie akumulacyjne trzeciej i czwartej generacji (lasery na swobodnych elektronach). Z porównania Tabel 1 i 2 widać, że niektóre synchrotrony I i II generacji, po rekonstrukcji pełnią obecnie rolę pierścieni akumulacyjnych trzeciej generacji.

3. Cechy promieniowania synchrotronowego⁴

Promieniowanie synchrotronowe jest promieniowaniem elektromagnetycznym emitowanym przez elektrony lub pozytrony, poruszające się z prędkościami relatywistycznymi⁵ po takich torach krzywoliniowych o makroskopowych promieniach krzywizny, dla których efekty kwantowe są do zanedbania. Promieniowanie synchrotronowe ma, zilustrowany na Rys. 3, ciągły rozkład energetyczny. Rozkład ten rozciąga się od wysokoenergetycznej wartości granicznej, określonej przez maksymalną energię kinetyczną promieniujących cząstek w zakresie twardego promieniowania rentgenowskiego, do zakresu niskoenergetycznych fotonów, którym odpowiadają długości fali w bardzo dalekiej podczerwieni. W synchrotronie elektrony (patrz przypis 1), poruszające się po stacjonarnych torach zamkniętych, są przyspieszane do energii relatywistycznych, tzn. do energii, przy których masy tych cząstek istotnie zależą od prędkości. Na krzywoliniowych odcinkach toru cząstek o krzywiznach określonych wielkością prostopadłej do toru indukcji magnetycznej B pola magnetycznego magnesów zakrzywiających, pojawia się działająca na cząstki siła przyspieszenia dośrodkowego. W wyniku tego działania, zgodnie z teorią klasyczną elektromagnetyzmu, cząstki naładowane wypromieniowują, tzn. tracą, energię w postaci promieniowania elektromagnetycznego, zwanego promieniowaniem hamowania (Rys. 4).

Promieniowanie hamowania emitowane przez relatywistyczne elektrony w synchrotronie, nazywane potocznie promieniowaniem synchrotronowym, posiada przestrzenny rozkład natężenia przedstawiony na Rys. 4a. Dla porównania, na Rys. 4b pokazano rozkład przestrzenny natężenia promieniowania hamowania elektronów nierelatywistycznych poruszających się po torze krzywoliniowym. Rozkład przestrzenny natężenia promieniowania synchrotronowego charakteryzuje się bardzo silną kolimacją wiązki promieniowania wokół stycznej do toru cząstki naładowanej, w kierunku jej ruchu. Ten rozkład natężenia jest opisywany przez rozmiary wiązki elektronów w płaszczyźnie $x(z)$ i jest charakteryzowany przez standardowe odchylenia σ_x i σ_z (zakładając rozkład gaussowski) oraz katowe dywergencje i

³ Polska terminologia w tej dziedzinie nie jest jeszcze ustalona. E.A Goerlich w artykule publikowanym w tym Biuletynie (na str. 140) proponuje termin "urządzenia wstawkowe".

⁴ Bibliografia uzupełniająca: w poz. [1 - 10] spisu literatury.

⁵ Przyjmuje się też w literaturze określenie ultrarelatywistyczne co ma oznaczać, że prędkości przyspieszanych cząstek są bardzo bliskie prędkości światła.

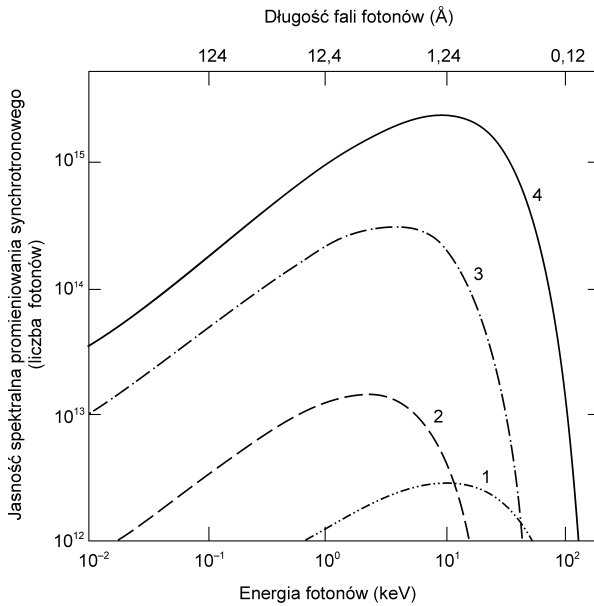
Tabela 1. Zestawienie wybranych pierścieni akumulacyjnych pierwszej i drugiej generacji. Dane w tabeli pochodzą z publikacji [3].

Kraj	Lokalizacja	Pierścień akumulacyjny	Energia elektronów lub pozytronów [GeV]	Generacja
Chiny	Beijing	BEPC	1.5 – 2.8	I
	Hefei	HESYRL	0.8	II
Dania	Aarhus	ASTRID(ISA)	0.6	I
Federacja Rosyjska	Nowosybirsk	VEPP-2M	0.7	I
	Nowosybirsk	VEPP-3	2.2	I
	Nowosybirsk	VEPP-4	5 – 7	I
	Moskwa	SIBERIA I	0.45	II
	Moskwa	SIBERIA II	2.5	II
	Zelenograd	TNK	1.2 – 1.6	II
Francja	Orsay	DCI (LURE)	1.8	I
Indie	Indore	INDUS-I	0.45	II
Japonia	Tsukuba	Accumulator ring (KEK)	6	I
	Tsukuba	Photon Factory (KEK)	2.5	II
	Tsukuba	TERAS	0.6	II
	Okazaki	UVSOR	0.75	II
	Osaka	KANSAI SR	2.0	II
	Tokio	SOR-Ring	0.38	II
Niemcy	Bonn	ELSA	3.5	I
	Hamburg	DORIS II (HASYLAB)	3.5 – 5.5	I
	Hamburg	PETRA (HASYLAB)	6 – 13	I
Szwecja	Lund	MAX	0.55	II
Stany Zjednoczone	Ithaca	CESR (CHESL)	5.5	I
	Stanford	SPEAR (SSRL)	3 – 3.5	I
	Baton Rouge	CAMD	1.2	II
	Stoughton	Aladdin (SRC)	0.8 – 1.0	II
	Brookhaven Lab. Upton	NSLS I	0.75	II
	Brookhaven Lab. Upton	NSLS II	2.5	II
Wielka Brytania	Daresbury	SRS	2.0	II
Włochy	Frascati	ADONE	1.5	II

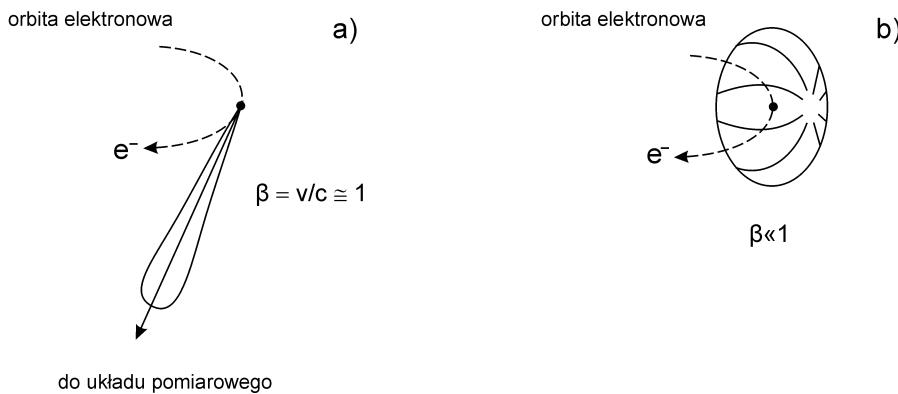
Tabela 2. Zestawienie niektórych pierścieni akumulacyjnych trzeciej i czwartej generacji (lasery na swobodnych elektronach (FEL)). "Cded" - oznacza dzielenie czasu pracy urządzenia dla potrzeb fizyki jądrowej i fizyki cząstek elementarnych oraz użytkowanie promieniowania synchrotronowego do badań w naukach przyrodniczych. Zestawione w tabeli przemysłowe (oznaczone "TECH") pierścienie akumulacyjne są stosowane głównie w przemysłowej litografii rentgenowskiej. Bardziej szczegółowe informacje o urządzeniach można znaleźć na stronie internetowej <http://www.lightsources.org>.

Kontynent	Kraj	Lokalizacja	Pierścień akumulacyjny	Energia elektronów/ pozytronów [GeV]	Generacja	Uwagi
Ameryka	Brazylia	Lab. Nazional de Luz Sincrotron Campinas	LNLS-1	1.15	III	
Ameryka	Kanada	Canadian Light Source	CLS			
Ameryka	USA	Advanced Light Source, Berkeley	ALS	1.5 – 1.9	III	
Ameryka	USA	Advanced Photon Source, Argonne	APS	7	III	
Ameryka	USA	Center for Advanced Microstructures & Devices, Baton Rouge	CAMD	1.3	III	
Ameryka	USA	Synchrotron Radiation Center, Stoughton	Aladdin (SRC)	0.8 – 1.0	III	
Ameryka	USA	Brookhaven Lab. Upton	NSLS I	0.75	III	
Ameryka	USA	Brookhaven Lab. Upton	NSLS II	2.5	III	
Ameryka	USA	Stanford Synchrotron Radiation Lab.	SSRL	3.0	III	
Ameryka	USA	Synchrotron Ultraviolet Radiation Facility	SURF II		III	
			SURF III			
Ameryka	USA	Center for Terahertz Science and Technology	CTST-UCSB		IV	FEL
Ameryka	USA	Duke Free Electron Laboratory	DFEL		IV	FEL
Ameryka	USA	Jefferson Lab.	Jlab		IV	FEL
Ameryka	USA	Stanford Picosecond FEL Center			IV	FEL
Ameryka	USA	W.M.Keck Vanderbilt Free-electron Laser Center	VU FEL		IV	FEL
Ameryka	USA	IBM E.Fishkill	HELIOS	0.7		TECH
Ameryka	USA	Brookhaven Lab., Upton	SXLS	0.7		TECH
Australia	Australia	Australian Synchrotron	AS	3.0	III	Ukończ. 2007
Azja	Armenia		CANDLE	3.0	III	Ukończ. 2007
Azja	Chiny	Beijing Synchrotron Radiation Facility	BRSF	1.5 – 2.8	III	
Azja	Chiny	National Synchrotron Radiation Lab.	NSRL	0.8	III	

Azja	Indie		INDUS I	0.45	III	
Azja	Indie		INDUS II	2.0	III	
Azja	Japonia	Hiroshima Synchrotron Radiation Center, Hiroshima	HSRC	1.5		
			HISOR			
Azja	Japonia	Nagoya University Small Synchrotron Radiation	NSSR		III	
Azja	Japonia	Photon Factory	PF, KEK	12.0	III	
Azja	Japonia	Ritsumeikan University Synchrotron Radiation Center			III	
Azja	Japonia	Saga Light Source	SAGA-LS		III	W budowie
Azja	Japonia	Kyushu	SOR	1.5	III	
Azja	Japonia	SuperSOR Synchrotron Radiation Facility	SUPERSOR		III	W budowie
Azja	Japonia	Tohoku Synchrotron Radiation Facility	TSRF		III	
Azja	Japonia	Ultraviolet Synchrotron Orbital Radiation Facility	UVSOR	0.75	III	
Azja	Japonia	Nishi Harima	SPring-8	8	III	
Azja	Japonia	Institute Free Electron Laser	IFEL		III	FEL
Azja	Japonia	IR FEL Research Center - FEL - SUT			III	FEL
Azja	Japonia	NTT, Atsugi	NAR	0.8		TECH
Azja	Japonia	NTT Atsugi	SUPER-ALIS	0.6		TECH
Azja	Japonia	SHI, Tokio	AURORA	0.65		TECH
Azja	Japonia	IHI, Tsukuba	LUNA	0.8		TECH
Azja	Japonia	ETL, Tsukuba	NUI II	0.6		TECH
Azja	Japonia	ETL, Tsukuba	NUI III	0.62		TECH
Azja	Japonia	ETL, Tsukuba	SORTEC	1.0		TECH
Azja	Japonia	Medical Synchrotron Radiation Facility				TECH
Azja	Jordania		SESAME		III	W budowie
Azja	Korea	Pohang Accelerator Lab.	PAL	2.5	III	
Azja	Singapur	Singapore Synchrotron Light Source	HELIOS II	0.7	III	
Azja	Tajlandia	Siam Photon Laboratory	SPL		III	
Azja	Tajwan	National Synchrotron Radiation Research Center, Hsinchu	NSRRC	1.3	III	
Europa	Dania	Institute for Storage Ring Facilities	ISA, ASTRID		III	
Europa	Fed. Rosyjska	Internat. Siberian Center of Synchrotron Radiation, Nowosybirsk	VEPP-3	2.0	III	
Europa	Fed. Rosyjska	Internat. Siberian Center of Synchrotron Radiation, Nowosybirsk	VEPP-4	6.0	III	Cded, Electron-positron collider
Europa	Fed. Rosyjska	Dubna Electron Synchrotron	DELSY	0.95	III	
Europa	Fed. Rosyjska	F.V. Lukin Institute	TNK		III	
Europa	Fed. Rosyjska	Russian Research Kurchatov Institute of Synchrotron Radiation Source	KSRS			
			SIBERIA I		III	
			SIBERIA II		III	
			SIBERIA-SM	0.6		
Europa	Francja	Saint-Aubin	SOLEIL	2.75	III	
Europa	Francja	Grenoble	ESRF	6.0	III	
Europa	Hiszpania	Synchrotron Light Facility	ALBA		III	W bud.
Europa	Holandia	Free Electron Laser for Infrared eXperiments	FELIX		IV	FEL
Europa	Niemcy	Angstromquelle Karlsruhe	ANKA		III	W bud.
Europa	Niemcy	Berliner Elektronen-speicherung Gesellschaft fur Synchrotron-strahlung	BESSY	1.5 – 2	III	
Europa	Niemcy	Dortmund Electron Test Accelerator	DELTA	1.5	III	
Europa	Niemcy	Electron Stretcher Accelerator	ELSA	3.5	III	
Europa	Niemcy	Hamburger Synchrotron-Strahlungslabor at DESY	DORIS II	3.5 – 5.5	III	
			PETRA	6 – 13	III	
Europa	Niemcy	Free Electron Lasers at the ELBE Radiation Source at the FZR/Dresden	FELBE		IV	FEL
Europa	Polska	Centrum Promieniowania Synchrotronowego (Kraków)		3	III	W fazie projektowania
Europa	Szwajcaria	Swiss Light Source	SLS	2.4	III	
Europa	Szwecja	MAX-lab	MAX I	0.55	III	
			MAX II	1.5		
Europa	Ukraina	Institute of Metal Physics	ISI-800			
Europa	Ukraina	Kharkov Institute of Physics and Technology			III	W bud.
Europa	Wielka Brytania	Synchrotron Radiation Source, Daresbury	DAPS	0.5 – 1.2	III	
			SRS	2	III	
Europa	Wielka Brytania	Diamond Light Source			III	W bud., Ukończ. 2007
Europa	Rep. Włoch	Synchrotron Light Laboratory	ELETTRA	1.5 - 2		
Europa	Rep. Włoch	DAΦNE Light	DAΦNE	0.7 (1.5 A)		Cded, Electron-positron collider



Rys. 3. Rozkład energetyczny jasności spektralnej promieniowania synchrotronowego dla kilku pierścieni akumulacyjnych. W nawiasach podane są dane charakterystyczne, przy których dokonano pomiarów jasności spektralnej (1) - DORIS (5 GeV, 100 mA), (2) - SRS (2 GeV, 685 mA), (3) - NLSLS (2.5 GeV, 500 mA), (4) - ESRF (5 GeV, 565 mA).



Rys. 4. Rozkład przestrzenny natężenia promieniowania hamowania w układzie laboratoryjnym dla: (a) elektronów relatywistycznych ($\beta = v/c \approx 1$), (b) elektronów nierelatywistycznych ($\beta \ll 1$).

σ'_x i σ'_z . Standardowe odchylenia i dywergencje są podstawą do ścisłego określenia tzw. emitancji poziomej ε_x i pionowej ε_z . Emitancja pozioma wiązki elektronowej w pierścieniu akumulacyjnym jest złożeniem oscylacji wywołanych przez emisję kwantową promieniowania oraz tłumienia ruchu (hamowania) elektronów w wyniku średnich strat energii. W obydwu czynnikach istotną rolę odgrywają: rozkład pola magnetycznego w magnesie zakrzywiającym i ogniskowanie w magnesach kwadrupolowych. Rys. 4a i 5 pokazują, że rozkład natężenia w wiązce promieniowania synchrotronowego ma kształt bardzo spłaszczonego stożka o poziomej rozwartości kątowej θ w przybliżeniu proporcjonalnej do $\gamma = mc^2/E = (1 - \beta^{1/2})^{-1/2}$, gdzie $\beta = v/c$, a v jest prędkością cząstki, zaś c — prędkością światła w próżni oraz pionowej rozwartości kątowej ψ . Rozwartości kątowe θ i ψ są opisywane w istocie przez funkcje emitancji ε_x i ε_z . Jak wspomniano powyżej, poprawne opisanie emitancji pionowej i poziomej z uwzględnieniem rzeczywistej dynamiki ruchu elektronów na orbicie w synchrotronie jest problemem złożonym i te ważne właściwości muszą być rozpatrywane w obrazie umownej czterowymiarowej przestrzeni, utworzonej ze współrzędnych chwilowego położenia elektronów na orbicie rzeczywistej i pochodnych względem kątów odchylenia toru rzeczywistego od idealnej

orbity elektronów [4]. Emitancja pozioma ε_x wynosi zwykle kilka miliradianów. Prostopadła do niej emitancja pionowa ε_z jest ok. dziesięciokrotnie mniejsza. Natężenie wiązki fotonów promieniowania synchrotronowego wyemitowanego w zakresie widmowym $\Delta\lambda$ wyraża empiryczny wzór:

$$\frac{I}{\Delta I} = \frac{7,9 \cdot 10^{14} G(y) i E^2 \Delta\lambda}{R^2} \quad (1)$$

w którym $G(y)$ jest charakterystyczną funkcją rozkładu opisywaną przez funkcje Bessela, i - natężeniem prądu elektronowego wyrażonym w mA, E - energią przyspieszonych elektronów w GeV, R - promieniem krzywizny toru elektronów w m, a λ długością fali w Å⁶. Współczynnik liczbowy we wzorze (1) określa natężenie wyemitowanych fotonów w pierścieniu akumulacyjnym przy $E = 1$ GeV, $i = 1$ mA, $\lambda = 1$ Å i $R = 1$ m. W celu bardziej precyzyjnego opisu fotometrycznych cech wiązki promieniowania synchrotronowego definiuje się strumień świetlny określany jako natężenie światła wysyłane w pełny kąt bryłowy oraz jasność

⁶ W materiałach źródłowych dotyczących promieniowania synchrotronowego długość fali λ jest wyrażana zwykle tradycyjnie w Å, a nie w nm, podobnie jak to jest stosowane powszechnie w krytalografii i rentgenografii.

spektralną źródła określaną jako strumień promieniowania wysłany z jednostkowej powierzchni źródła w jednostkowy kąt bryłowy i w jednostkowym przedziale energii promieniowania ΔE lub, co jest równoważne, w jednostkowym przedziale długości fali $\Delta \lambda$. Rozkład energetyczny jasności spektralnej promieniowania synchrotronowego wyemitowanego przez elektrony na torze zakrzywionym przez jednorodne pole magnetyczne prostopadłe do płaszczyzny toru czyli przez tzw. magnes zakrzywiający, przedstawia Rysunek 3 dla kilku czynnych synchrotronów i pierścieni akumulacyjnych. W podpisie rysunku zaznaczono podstawowe dane charakteryzujące pierścienie akumulacyjne, tzn. energię maksymalną przyspieszonych elektronów wyrażoną w GeV oraz natężenie prądu wyrażone w mA.

Zależność promienia krzywizny toru R od energii E przyspieszanych cząstek i indukcji magnetycznej B magnesu zakrzywiającego (wyrażonej w teslach) podaje wzór:

$$R[m] = 3,336 \frac{E[GeV]}{B[T]} \quad (2)$$

Ze wzoru wynika że przy aktualnych możliwościach technicznych ograniczających wartość pola indukcji magnetycznej najwyższej do kilku tesli, promienie krzywizny torów elektronowych są duże i wobec tego średnice pierścieni akumulacyjnych mogą wynosić nawet kilkaset metrów. Te proste rozważania uzasadniają duże rozmiary budowanych pierścieni akumulacyjnych. Całkowita moc wypromieniowana przez elektron relatywistyczny wynosi

$$P_c = \frac{2e^2 c \gamma^4 \beta}{3R^2} \approx E^4 \quad (3)$$

gdzie, jak poprzednio, $\beta = v/c$ i $\gamma = E/mc^2 = (1 - \beta^2)^{-1/2}$.

P_c można również wyrazić w wygodniejszej postaci

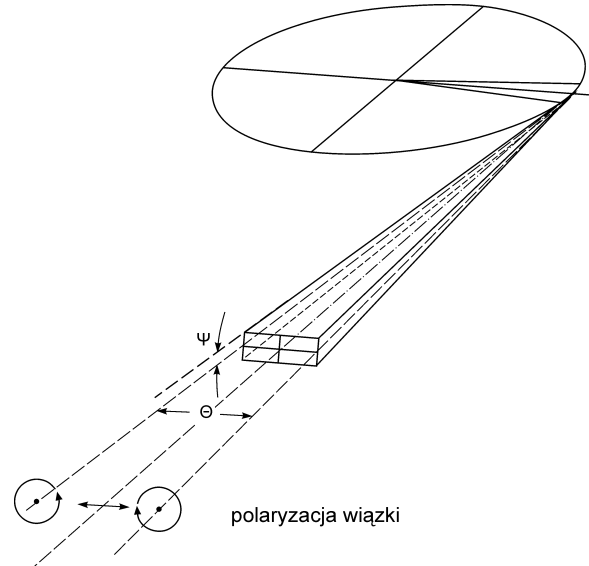
$$P_c [kW] = 0.265 E^3 [GeV] B [T] i [mA] \quad (4)$$

Warto zauważyć, że całkowita moc wypromieniowania zależy od czwartej potęgi energii promieniującego elektronu. Poglądową ilustracją wielkości wypromieniowanej energii przez elektrony na zakrzywionym torze mogą posłużyć następujące przykłady: przy energii elektronów $E = 1$ GeV, na torze o promieniu krzywizny $R = 2$ m, co odpowiada realnej wartości indukcji magnetycznej pola zakrzywiającego, $B = 1.7$ T oraz dla prądu elektronów $i = 100$ mA, całkowita moc wypromieniowana P_c wynosi 4.5 kW, natomiast dla energii elektronów $E = 2.5$ GeV, $R = 7$ m, $B = 1.2$ T, $i = 100$ mA całkowita moc wypromieniowana P_c jest już wówczas równa 50 kW.

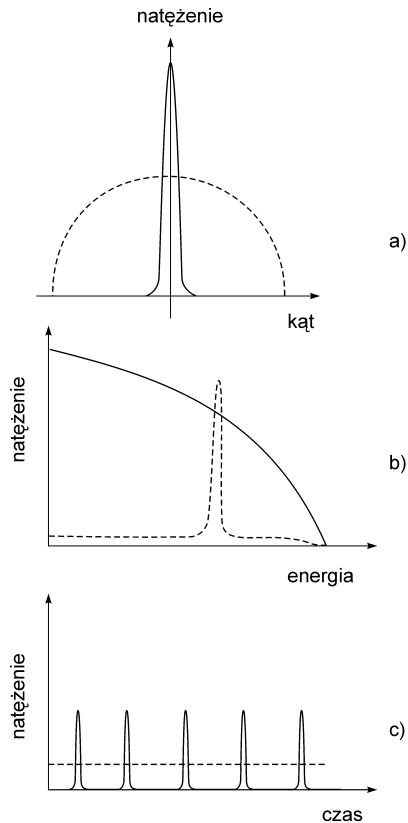
Promieniowanie synchrotronowe emitowane przez elektrony jest spolaryzowane liniowo jedynie wzdłuż kierunku stycznej do toru elektronu w akceleratorze (patrz Rys. 5). Wektor pola elektrycznego wiązki spolaryzowanej leży w płaszczyźnie wyznaczonej przez stacjonarną orbitę elektronów w pierścieniu akumulacyjnym. Wiązki promieniowania leżące poza kierunkiem stycznej do torów przyspieszanych cząstek naładowanych i ograniczone maksymalnymi wartościami emitancji poziomej i pionowej, są spolaryzowane kołowo lub eliptycznie. W pierścieniu

akumulującym promieniująca wiązka elektronów jest wstrzykiwana ze źródła o dużej wydajności w milisekundowych odstępach czasu, w postaci intensywnych impulsów trwających bardzo krótko np. kilka nanosekund lub nawet pikosekund (Rys. 6c) Ciąg tych impulsów (paczek elektronów) obiega pierścien z prędkością bliską prędkości światła, a natężenie prądu elektronów, definiowane jak zwykle $i = q/t$, osiąga wartość setek mA. Pokazane na Rys. 6 poglądowe porównanie charakterystyk przestrzennych, energetycznych i czasowych promieniowania synchrotronowego z promieniowaniem konwencjonalnych lamp rentgenowskich świadczy o wyjątkowych własnościach źródeł promieniowania synchrotronowego. Zalety pierścieni akumulacyjnych można podsumować następująco:

1. pierścienie akumulacyjne emitują nadzwyczaj intensywne wiązki promieniowania o natężeniach, znacznie przewyższających natężenia promieniowania ze znanych źródeł konwencjonalnych;
2. wiązki promieniowania są bardzo dobrze skolimowane (kolimacja czyli skupienie wiązki jest określona przez emitancję poziomą i pionową wyrażającą się w miliradianach);
3. natężenie emitowanego promieniowania można dokładnie przewidzieć i obliczyć na podstawie cech geometrycznych torów cząstek naładowanych oraz wydajności emisyjnej źródła cząstek naładowanych.



Rys. 5. Rozwartość kątowa pozioma θ i pionowa Ψ , θ i Ψ są skorelowane z emitancją poziomą i pionową wiązki promieniowania synchrotronowego. Na rysunku pokazano kierunki polaryzacji wiązki promieniowania synchrotronowego: wiązka światła jest spolaryzowana liniowo wzdłuż kierunku stycznej do toru elektronu, w płaszczyźnie toru elektronu w pierścieniu akumulacyjnym, a spolaryzowana kołowo poza kierunkiem stycznej do toru elektronu.



Rys. 6. Poglądowe porównanie rozkładu natężenia promieniowania z lampy rentgenowskiej (linie przerywane) oraz z pierścienia akumulacyjnego (linie ciągłe); (a) - rozkład przestrzenny natężenia, (b) - rozkład energetyczny natężenia, (c) - charakterystyka czasowa wiązki promieniowania.

Wyemitowane przez pierścień akumulacyjny wiązki promieniowania synchrotronowego:

1. mają ciągły rozkład widmowy — od dalekiej podczerwieni do obszaru twardego promieniowania rentgenowskiego, a dla energii elektronów kilku GeV — nawet do miękkiego promieniowania γ ;
2. są spolaryzowane liniowo wzdłuż stycznej do toru cząstek i w płaszczyźnie toru cząstek w synchrotronie, oraz — poza kierunkiem wyznaczonym przez styczną — kołowo lub eliptycznie w bardzo wąskim kącie bryłowym emisji promieniowania (patrz Rys. 5);
3. mają dokładnie określoną charakterystykę czasową; trwające kilka ns lub nawet ps impulsy promieniowania są emitowane w ściśle określonych odstępach czasu, rzędu ms.

Wyjątkowe cechy promieniowania synchrotronowego stały się przyczyną uruchamiania coraz większych i wydajniejszych pierścieni akumulacyjnych, a to z kolei spowodowało szerokie wykorzystywanie promieniowania synchrotronowego w badaniach naukowych i w przemyśle. Jak już wspomniano powyżej, dążenie do uzyskania promieniowania synchrotronowego o coraz to większym natężeniu strumienia fotonów stymulowało uzupełnianie

pierścieni akumulacyjnych dodatkowymi urządzeniami (ang. *insertion devices*) zwielfokrotniającymi natężenia wiązek w porównaniu z natężeniami wiązek emitowanymi przez elektrony w pierścieniach akumulacyjnych wyposażonych jedynie w magnesy zakrzywiające torę.

4. Urządzenia dodatkowe (wstawkowe): magnesy wigglera

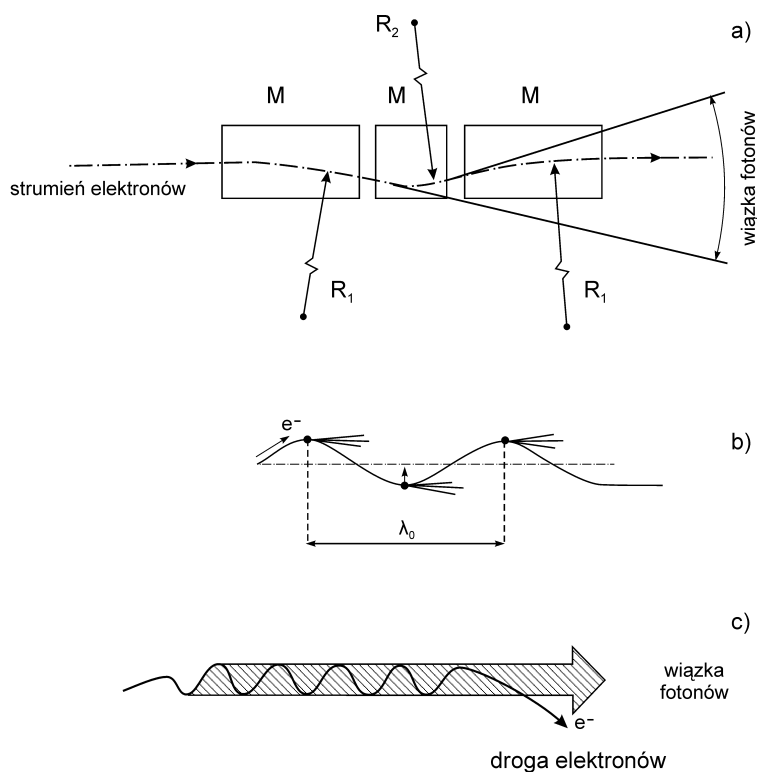
Jak wspomniano powyżej, emisję promieniowania synchrotronowego można uzyskać nie tylko na odcinkach krzywoliniowych torów elektronów, ale również na odcinkach prostoliniowych toru, gdy tor elektronu zmodyfikowany zostanie poprzecznym sinusoidalnym polem magnetycznym, wytworzonym przez co najmniej jedną parę identycznych magnesów trwałych. Dwa jednakowe silne magnesy ustawione wzdłuż toru elektronu na przemian biegunami N i S powodują ruch elektronu po łuku o promieniach korygujących R_1 zaś położony między nimi magnes korekcyjny powoduje ruch po łuku o promieniu krzywizny R_2 . Jak przedstawia Rysunek 7a elektron po przejściu przez taki układ trzech magnesów, nazywany magnesem wigglera, zachowuje pierwotny, nie zaburzony kierunek ruchu. Modulator składający się z wielu par naprzemiennie ustawionych magnesów odchyłających i magnesów korygujących odchylenia nosi nazwę wielobiegunowego magnesu wigglera. W takim układzie natężenie wiązki promieniowania synchrotronowego zwielfokrotnia się proporcjonalnie do liczby par magnesów. Rysunek 7b ilustruje schematycznie emitowanie z wielobiegunowego magnesu wigglera wiązki promieniowania synchrotronowego. Przy dalszym wzroście liczby oscylacji wiązki elektronów jest osiągnięty stan, w którym zaczyna odgrywać rolę wzajemna interferencja emitowanych wiązek promieniowania. Urządzenia działające w ten sposób noszą nazwę wigglerów helikalnych, wigglerów interferencyjnych oraz undulatorów (falowników [11]) (Rys. 7c). Pojawienie się interferencji wiązek przy dużej liczbie par słabych magnesów powoduje, że charakterystyki spektralne undulatorów różnią się znacznie kształtem w porównaniu z charakterystykami spektralnymi dla promieniowania synchrotronowego emitowanego w pierścieniach akumulacyjnych przez elektrony na krzywoliniowych odcinkach toru.

Widmo promieniowania emitowanego przez undulator składa się z szeregu linii będących częstotliwościami harmonicznymi częstotliwości podstawowej nałożonymi na widmo ciągłe promieniowania synchrotronowego. Dla stosunkowo niewielkiej liczby oscylacji pola magnetycznego w wigglerze wielobiegunowym, emitowane widmo promieniowania synchrotronowego ma słabo zaznaczoną strukturę liniową, nałożoną na typowe widmo dla pojedynczego wigglera. Rysunek 8 pokazuje, że jasności spektralne promieniowania synchrotronowego wytwarzane przez magnes zakrzywiający i pojedynczy magnes wigglera są porównywalne, lecz w przypadku magnesu wigglera energia graniczna jasności spektralnej widma promieniowania znacznie przesuwają się ku wyższym energiom. Rysunek 9 ilustruje ewolucję kształtu widma dla wielobiegunowego magnesu wigglera (Rys. 9a) oraz dla undulatorów o różnej, znacznej liczbie par magnesów (Rys. 9b i c). Z porównania skal na Rys. 8 i 9 widać, że jasność spektralna promieniowania równoważna wypromienianemu strumieniowi fotonów dla umownie

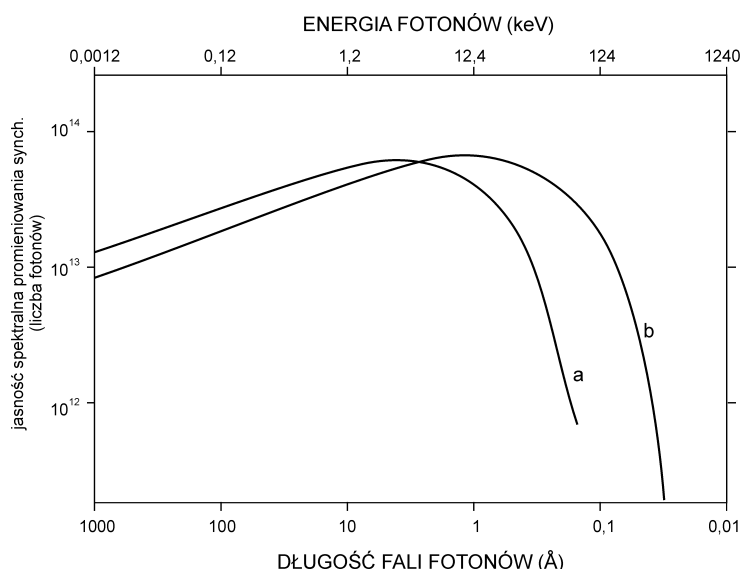
przyjmowanej 0.1% szerokości widmowej $\Delta\lambda/\lambda$ wzgl. $\Delta E/E$ w przypadku wielobiegunowego magnesu wigglera lub undulatora jest o kilka rzędów większa niż w przypadku promieniowania synchrotronowego uzyskanego z magnesu zakrzywiającego względnie z pojedynczego magnesu wigglera.

Użycie undulatorów w pierścieniach akumulacyjnych do wytwarzania bardzo intensywnych wiązek światła, zrewolucjonizowało tę dziedzinę techniki. Umożliwiło bowiem skonstruowanie laserów na swobodnych elektronach, o ekstremalnie dużych natężeniach fotonów. Zasada takiego lasera jest oparta na oddziaływaniu swobodnych elektronów poruszających się na prostoliniowym odcinku pierścienia akumulacyjnego lub akceleratora liniowego z współbieżnie biegnącym strumieniem promieniowania synchrotronowego w undulatorze. Strumień światła jest uwięziony przez zwierciadła Z_1 i Z_2 w optycznej wnęce rezonansowej (Rys. 10). Zwierciadło Z_2 jest półprzepuszczalne i przez nie wiązka promieniowania laserowego wydostaje się na zewnątrz. Długość fali generowana przez laser na swobodnych elektronach jest wyrażona wzorem $\lambda_0/2\gamma^2$, gdzie λ_0 jest zaznaczoną na Rys. 7b długością fali oscylacji undulatora, a γ jak poprzednio jest równe E^2/m_0c^2 . Zakres widmowy działania lasera na swobodnych elektronach może być regulowany, w pewnych granicach, definiowanym wcześniej czynnikiem γ co sprowadza się w praktyce do regulacji poprzez podwyższenie maksymalnej energii elektronów w pierścieniu akumulacyjnym. Lasery na

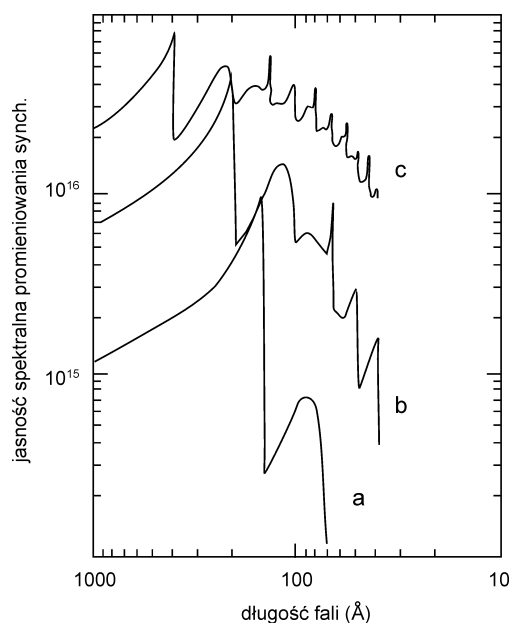
swobodnych elektronach emitują światło laserowe w zakresie bliskiej podczerwieni, obszarze widzialnym lub w nadfiolecie w postaci pojedynczych krótkotrwałych impulsów o natężeniu przewyższającym o kilka rzędów wielkości natężenia promieniowania synchrotronowego pochodzącego z najnowocześniejszych pierścieni akumulacyjnych. Wiązki światła laserowego w obszarze widzialnym lub w nadfiolecie otrzymuje się obecnie, wykorzystując znacznie bardziej zaawansowane rozwiązania techniczne, których opis nie jest jednak przedmiotem tego artykułu. Na zakończenie tego rozdziału jest warto wzmianki jeszcze jedno bardzo interesujące wykorzystanie prostoliniowego odcinka pierścienia akumulacyjnego lub odcinka akceleratora liniowego do wytwarzania ekstremalnie wysokich natężeń strumieni kwantów γ o energiach megaloelektronowoltów. W efekcie wykorzystania odwróconego rozproszenia Comptona, oddziałująca z wiązką elektronów wiązka laserowa, biegnąca kolinearnie i przeciwbieżnie do wiązki elektronów w pierścieniu akumulacyjnym, wytwarza strumień fotonów w kierunku przeciwnym do padającej wiązki laserowej. Energia wytworzonego strumienia fotonów wzrasta o czynnik $4\gamma^2$ w porównaniu z energią wzbudzającej wiązki laserowej, tzn. że wzbudzająca wiązka laserowa o energii ok. 1 eV (bliska podczerwień) może wytworzyć w pierścieniu akumulacyjnym lub akceleratorze liniowym o energii elektronów 1 GeV kwanty gamma o energii ok. 10 MeV.



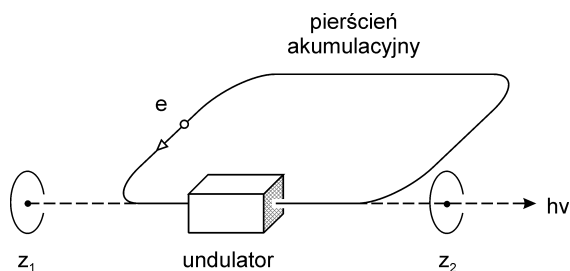
Rys. 7. Zasada działania magnesu wigglera i undulatora, (a) - pojedynczy magnes wigglera (pojedyncza oscylacja wiązki), M – magnesy zakrzywiające i korygujące bieg wiązki elektronów, R_1 i R_2 promienie krzywizny toru cząstek, (b) - schematyczna ilustracja promieniowania elektronu dla fali oscylacji (o długości λ_0) w wielobiegunowym wigglerze, (c) - wiązka promieniowania z undulatora lub helikalnego wigglera.



Rys. 8. Porównanie jasności spektralnej promieniowania synchrotronowego w pierścieniu akumulacyjnym w przypadku generacji promieniowania: (a) - tylko przez magnes zakrzywiający, (b) - przez pojedynczą parę magnesów wigglera.



Rys. 9. Porównanie jasności spektralnej promieniowania dla wielobiegunowego wigglera (a), dla undulatora o średniej liczbie par magnesów (b), i wysokiej liczbie par magnesów (c).



Rys. 10. Zasada działania lasera na swobodnych elektronach; Z_1 i Z_2 - zwierciadła odbijające rezonatora optycznego, Z_2 - zwierciadło półprzepuszczalne.

5. Zastosowania promieniowania synchrotronowego w spektroskopii ciała stałego⁸

Omawiane powyżej bardzo korzystne własności promieniowania synchrotronowego stymulują potrzeby które, jak ilustruje Tabela 1 i 2, są motorem budowy począwszy od lat sześćdziesiątych XX w. licznych i coraz to doskonalszych pierścieni akumulacyjnych, wyposażonych w wiele stanowisk badawczych z najnowocześniejszą unikalną aparaturą pomiarową.

Użycie promieniowania synchrotronowego do badań w szeregu klasycznych dziedzin nauk przyrodniczych spowodowało ich bardzo istotny rozwój, zwłaszcza widoczny w fizyce i chemii ciała stałego, biologii molekularnej i niektórych dziedzinach nauk medycznych. W laboratoriach usytuowanych przy pierścieniach akumulacyjnych zostały bowiem uzyskane szczególnie wartościowe rezultaty badawcze w fizyce, chemii układów uporządkowanych (kryształy, ciekłe kryształy) i nieuporządkowanych (materiały amorficzne, polimery). Wykorzystanie intensywnych wiązek promieniowania synchrotronowego umożliwiło np. szczegółowe przeanalizowanie czasowych charakterystyk procesów katalitycznych w reakcjach chemicznych. Także istotny postęp został osiągnięty w fizyce i chemii polimerów, koloidów, membran biologicznych, jak również w analizie powierzchni i między-powierzchni (ang. *interfaces*) oraz w analizie układów niskowymiarowych takich jak nanostruktury, studnie i kropki kwantowe. Ważne rezultaty zostały uzyskane w biologii molekularnej jak np. przy określaniu struktury przestrzennej atomów w dużych molekułach oraz w analitycznych działach medycyny np. w diagnostyce czynników nowotworczych w komórkach organizmu ludzkiego, mammografii itp.

W Tabeli 3 zestawiono główne dziedziny nauk przyrodniczych i wybrane techniki badawcze, w których do badań użyto promieniowanie synchrotronowe. Stosowanie tego promieniowania w badaniach prowadzonych na świecie do początku lat dziewięćdziesiątych i dokonana na podstawie

⁸ Bibliografia uzupełniająca w poz. [3-8,11,12] spisu literatury.

Tabela 3. Dziedziny nauk przyrodniczych i techniki badawcze, w których stosuje się promieniowanie synchrotronowe.

PRZEDMIOT	TECHNIKI													
	Spektroskopia absorpcyjna i emisyjna	EXAFS	Spektroskopia elektronowa UPS-XPS	Spektroskopia fotojonowa	Analiza fluorescencji rentgenowskiej	Spektroskopia Mössbauera	Nieelastyczne rozproszenie fotonów	Rozproszenie dyfrakcyjne promieni X	Rozproszenie dyfuzyjne promieni X	Niskokątowe rozproszenie promieni X	Obrazowanie	Interferometria rentgenowska	Radiografia rentgenowska	Mikroskopia rentgenowska
Fizyka atomowa	X		X	X	X	X	X							X
Fizyka molekularna	X		X	X	X	X	X							X
Fotochemia	X	X	X	X	X			X	X	X				
Własności elektronowe ciał	X	X	X		X		X	X			X	X		
Powierzchnia i adsorpcja	X	X	X	X				X	X	X				
Porządek – nieporządek w ciele stałym i cieczech, przejścia fazowe		X				X		X	X	X				
Struktura lokalna w fazach skondensowanych		X			X	X		X	X					
Defekty w fazie skondensowanej		X			X	X			X	X	X		X	X
Fizyka jądrowa	X					X								
Chemia		X	X	X	X		X	X	X	X				
Biologia molekularna	X	X			X	X		X	X	X				X
Biologia komórkowa					X								X	X
Geologia	X	X	X	X	X	X		X	X	X	X		X	X

tych danych prognoza rocznego wzrostu liczby stanowisk pomiarowych w roku dwutysięcznym, przewidywała wykorzystanie w świecie dwóch milionów godzin pracy stanowisk pomiarowych. W globalnym wykorzystaniu był przewidywany blisko 50% udział, tzn. ok. milion godzin, dla celów badawczych w spektroskopii fotoelektronowej [13]. Spodziewany znaczny udział spektroskopii fotoelektronowej w podziale czasu pracy stanowisk pomiarowych użytkujących promieniowanie synchrotronowe wynika wprost z ogromnych możliwości poznawczych tej metody i równocześnie z braku wystarczająco intensywnych źródeł konwencjonalnych służących tym badaniom. Obecne obserwacje dynamiki wzrostu zapotrzebowania potwierdzają przewidywaną tendencję.

Wśród szeregu metod badawczych stosowanych z użyciem promieniowania synchrotronowego do analizy własności fizycznych i chemicznych ciał stałych, poczesne miejsce zajmuje synchrotronowa spektroskopia ciała stałego. Aktualnie obejmuje ona rozległe pole działania, reprezentowane przez wiele technik badawczych, w których analizuje się oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego z ciałem stałym. Oddziaływanie to jest opisywane cechami promieniowania odbitego od powierzchni oraz przechodzącego przez ciało stałe, względnie przez rozkład energetyczny elektronów emitowanych w procesie emisji fotoelektronowej w funkcji długości fali (energii) promieniowania wzbudzającego. Biorąc pod uwagę przydatność promieniowania synchrotronowego w spektroskopii ciała stałego omówimy dokładniej jego najważniejsze zastosowania :

1. w spektroskopii optycznej,
2. w absorpcyjnej spektroskopii rentgenowskiej oraz

3. w spektroskopii emisji fotoelektronowej.

Wymienione dziedziny spektroskopii są nadzwyczaj ważnym źródłem poznania struktury elektronowej ciała stałego i ściśle z nią związanych własności mechanicznych, elektrycznych i magnetycznych. Szczególnym, bardzo interesującym i przyszłościowym wykorzystaniem synchrotronowej spektroskopii emisji fotoelektronowej jest rentgenowska spektromikroskopia fotoelektronowa, czyli niestandardowa aplikacja mikroskopii elektronowej, umożliwiająca określenie precyzyjnego rozmieszczenia składników (w tym mikrodomieszek) w badanym materiale.

6. Oddziaływanie promieniowania z ciałem stałym⁹

Jednym z ważniejszych źródeł wiedzy o strukturze elektronowej ciał stałych jest analiza ich własności optycznych. Wiadomo, że dla fali elektromagnetycznej oddziałującej z ciałem stałym, zasadę zachowania energii można wyrazić poprzez natężenie promieniowania prostym wzorem: $I_0 = I_R + I_T + I_A$, gdzie I_0 jest natężeniem fali padającej, a I_R , I_T i I_A są odpowiednio natężeniami fali odbitej, przechodzącej i pochłoniętej (zaabsorbowanej) przez ośrodek. Z zależności tej wynika, że gdy fala pochłonięta przez ośrodek zawiera podstawowe informacje o strukturze elektronowej analizowanej substancji, to fala odbita od powierzchni ośrodka i fala przechodząca będą miały podobne cechy. Natężenie fali pochłoniętej przez ośrodek wyraża się związkami $I_A = I_0 \exp(-\mu d)$, gdzie μ jest współczynnikiem absorpcji ośrodka, zależnym przede

⁹ Bibliografia uzupełniająca: w poz. [14 – 17] spisu literatury.

wszystkim od własności elektronowych materiału, a d — grubością warstwy pochłaniającej. Ścisły opis zależności stałych optycznych od struktury elektronowej ciał stałych uzyskuje się przez wprowadzenie zespolonego współczynnika załamania $N = n - ik$, w którym część rzeczywista n jest współczynnikiem załamania (refrakcji), a część urojona k — współczynnikiem ekstynkcji, wiążącym się bezpośrednio z absorpcją fali elektromagnetycznej w funkcji długości fali w ośrodku poprzez związek $\mu(\lambda) = 4\pi k(\lambda)/\lambda$ lub, w funkcji częstości, $\mu(\omega) = 2k(\omega)\omega/c$. W celu przeanalizowania zależności współczynnika absorpcji od przejść elektronowych w strukturze elektronowej ciał stałych wygodniej jest wyrażać współczynnik absorpcji w funkcji częstości (energii) jako

$$\mu(\omega) = \frac{\hbar\omega W(\omega)}{\rho \cdot \left(\frac{c}{n}\right)} \quad (5)$$

gdzie $\hbar\omega W(\omega)$ jest energią zaabsorbowaną przez jednostkę objętości w jednostce czasu, a iloczyn $\rho \times (c/n)$ jest strumieniem energii wyrażonym przez gęstość energii ρ pomnożonym przez prędkość rozchodzenia się fali elektromagnetycznej w ośrodku.

Łatwy do określenia w analizie doświadczalnej współczynnik odbicia fali od powierzchni badanego ośrodka, opisany wzorem

$$R = \frac{n^2 - k^2 - 1}{n^2 - k^2 + 1} \quad (6)$$

łączy charakterystykę dyspersyjną refrakcji, poprzez współczynnik ekstynkcji, z absorpcją fali elektromagnetycznej w ośrodku. Pochłonięta energia jest użyta głównie na wzbudzenia elektronowe, zatem istnieje bezpośredni związek między pochłanianiem energii promienistej i wzbudzeniem ośrodka, opisywanym przez sumę prawdopodobieństw przejść dozwolonych między odpowiednimi zajętymi i pustymi stanami elektronowymi.

W przybliżeniu jednoelektronowym, prawdopodobieństwo $P(\omega, t, \mathbf{k}, \mathbf{k}')$ wzbudzenia elektronu o energii $E_v(\mathbf{k})$ i wektorze pędu \mathbf{k} z odpowiedniej gałęzi pasma walencyjnego do odpowiedniej gałęzi pasma przewodnictwa, scharakteryzowanego energią $E_c(\mathbf{k}')$ i pędem \mathbf{k}' (patrz Rys. 11, przejście a), opisuje wzór:

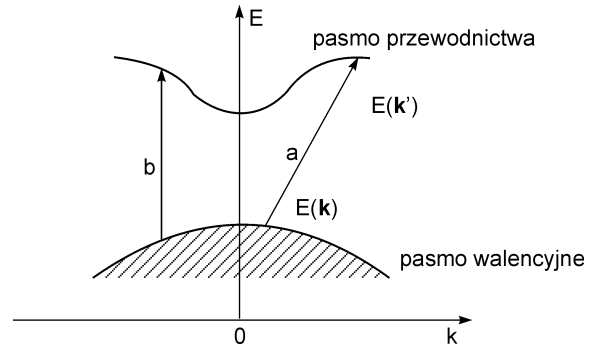
$$P(\omega, t, \mathbf{k}, \mathbf{k}') = \frac{e^2}{n^2 \hbar^2} \left| \int d\mathbf{r} \int_V d\mathbf{r}' \psi_c(\mathbf{k}', \mathbf{r}) \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} \psi_v(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \right|^2, \quad (7)$$

gdzie iloczyn skalarny $\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$ jest liniowym przybliżeniem oddziaływania fali elektromagnetycznej, w którym \mathbf{p} jest pędem (operatorem pędu) elektronu oraz $\mathbf{A} = A_0 \mathbf{e} e^{i(\boldsymbol{\eta} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$ jest potencjałem wektorowym fali wzbudzającej, gdzie $\boldsymbol{\eta}$ jest wektorem falowym a \mathbf{e} wektorem polaryzacji fali elektromagnetycznej. Funkcje $\psi_c(\mathbf{k}', \mathbf{r})$ i $\psi_v(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ są funkcjami Blocha, opisującymi kolektywne stany elektronowe pasma przewodnictwa i pasma walencyjnego w ciele stałym. Całkowita liczba przejść $W(\omega)$ na jednostkę czasu i objętości, dla określonej częstości promieniowania, związana bezpośrednio

ze współczynnikiem absorpcji, będzie więc wyrażać się przez całkowite prawdopodobieństwo przejścia $P(\omega, t, \mathbf{k}, \mathbf{k}')$. Po szeregu przekształceń dokonanych na funkcji $P(\omega, t, \mathbf{k}, \mathbf{k}')$ i po przyjęciu, że uwzględnia się tylko przejścia proste, tzn. takie dla których $\mathbf{k} = \mathbf{k}'$ (Rys. 11, przejście b), energia pochłonięta przez ośrodek $W(\omega)$ przyjmuje postać

$$W(\omega) = \frac{2\pi}{h} \left(\frac{eA_0}{mc} \right)^2 \sum_{v,c} \int_{BZ} \frac{2dk}{(2\pi)^3} \left| \mathbf{e} \cdot \mathbf{M}_{cv}(\mathbf{k}) \right|^2 \delta(E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) - \hbar\omega) \quad (8)$$

gdzie sumowanie przebiega po wszystkich stanach pasma walencyjnego i pasma przewodnictwa, a całkowanie przebiega po pierwszej strefie Brillouina (BZ), zawierającej wszystkie stany kwantowe elektronów w ciele stałym, wyrażenie $\mathbf{e} \cdot \mathbf{M}_{cv}(\mathbf{k}) = \left| \Psi_c \langle e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} \rangle \Psi_v \right|$ jest elementem macierzowym przejścia elektronu od dowolnego stanu początkowego w paśmie walencyjnym opisywanym funkcją falową Ψ_v do stanu końcowego w paśmie przewodnictwa opisywanym funkcją falową Ψ_c . $E_v(\mathbf{k})$ i $E_c(\mathbf{k})$ są energiami odpowiednich gałęzi pasm walencyjnego i przewodnictwa w funkcji wektora falowego w kryształ. Analityczną zależność współczynnika absorpcji ciała stałego od wzbudzeń elektronowych w strukturze pasmowej, otrzymuje się wstawiając do formuły (5) związek (8).



Rys. 11. Schemat przejść elektronowych z zachowaniem (a) i bez zachowania (b) wektora pędu wzbudzanego elektronu.

Wykorzystując własności funkcji delta Kroneckera $\delta(E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) - \hbar\omega)$ oraz założenie, że element macierzowy oddziaływania \mathbf{M}_{vc} jest zazwyczaj słabo zmienną funkcją wektora falowego \mathbf{k} przyjmuje się, że $\left| \mathbf{e} \cdot \mathbf{M}_{cv}(\mathbf{k}) \right|^2 = \text{const}$, i wobec tego wyrażenie $\left| \mathbf{e} \cdot \mathbf{M}_{cv}(\mathbf{k}) \right|^2$ można wyciągnąć spod znaku całki. Wówczas wzór na liczbę przejść upraszcza się do wygodniejszej postaci

$$W(\omega) = \left| \mathbf{e} \cdot \mathbf{M}_{vc} \right|^2 J_{vc}, \quad (9)$$

gdzie J_{vc} , - funkcję łącznej gęstości stanów wyraża związek:

$$J_{vc} = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) = E} \frac{dS}{\text{grad}[E_c - E_v]} \quad (10)$$

gdzie dS jest elementem powierzchni w przestrzeni pędów na

powierzchni definiowanej równaniem $E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) = E$, całkowanie przebiega po wszystkich powierzchniach jednakowej energii E (izoenergetycznych)

Bez dodatkowych założeń wzór ten zyskuje pełną ogólność, istotną przy analizie przejść elektronowych ze stanów rdzeniowych, gdy zastąpić ψ_v przez funkcję falową dowolnego stanu początkowego ψ_i (również np. stanu rdzeniowego), ψ_c przez funkcję falową stanu końcowego ψ_f , a element macierzowy przejścia $|M_{v,c}|$ przez $|M_{i,f}|$.

Funkcja łącznej gęstości stanów J_{vc} , osiąga duże wartości, gdy znajdujące się w mianowniku wyrażenie $\text{grad}(E_c - E_v)$ dąży do zera, tzn. gdy nachylenia krzywych $E_c(\mathbf{k})$ i $E_v(\mathbf{k})$ stają się jednakowe. W obszarach pasma walencyjnego i pasma przewodnictwa, w których pochodne są jednakowe, prawdopodobieństwo przejścia optycznego jest duże i w widmie optycznym zarysowuje się wyraźna struktura zależna od energii promieniowania. Można zatem powiedzieć, że kształt funkcji prawdopodobieństwa dozwolonych przejść optycznych jest odtwarzany ściśle przez współczynnik absorpcji, i odbicie światła w funkcji energii promieniowania wzbudzającego.

Analizując własności funkcji łącznej gęstości stanów J_{vc} dochodzimy do konkluzji, że w przypadku, gdy energia stanu początkowego \mathbf{k} , lub jest stała i niezależna od wektora falowego \mathbf{k} , lub jest stała i niezależna od \mathbf{k} (co ma miejsce w ciele stałym dla leżących głębiej atomowych stanów rdzeniowych odpowiedzialnych za strukturę rentgenowską), pochodna (gradient) funkcji $E(\mathbf{k})$ jest równa 0. Wówczas funkcja łącznej gęstości stanów zależy tylko od gęstości stanów pasma przewodnictwa, a współczynnik absorpcji promieniowania rentgenowskiego $\mu(E)$ opisuje tzw. złota reguła Fermiego:

$$\mu(E) = |M_{fi}|^2 \rho(E), \quad (11)$$

gdzie $|M_{fi}|^2$ jest powyżej zdefiniowanym elementem macierzowym oddziaływania, a $\rho(E)$ — gęstością stanów pasma przewodnictwa.

7. Synchrotronowa spektroskopia optyczna¹⁰

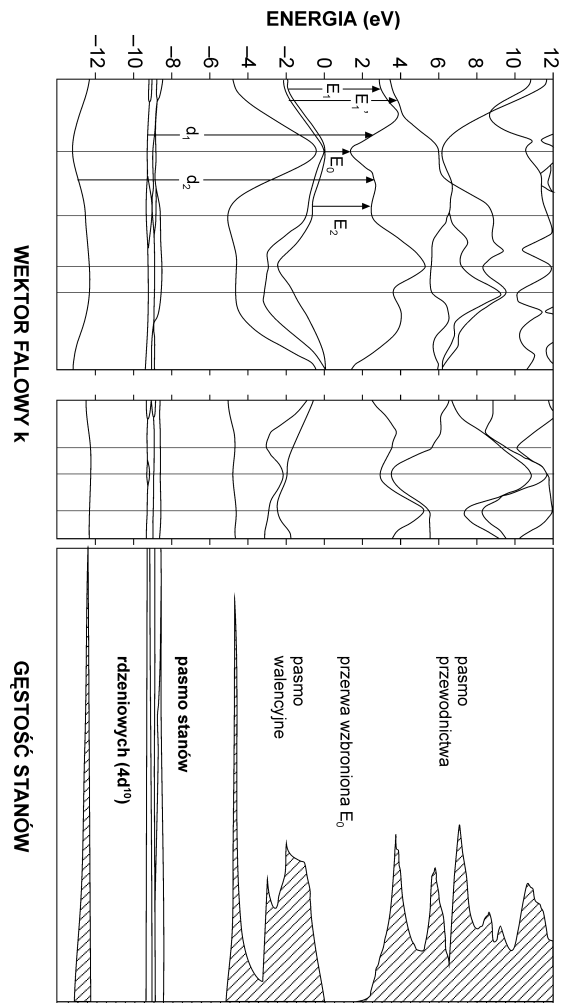
Oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego z ciałem stałym, jak przedstawiono w poprzednim rozdziale, jest odzwierciedlane we własnościach stałych optycznych, tzn. również we współczynnikach absorpcji i odbicia światła. Do uzyskania analitycznej zależności współczynnika odbicia światła od współczynnika absorpcji, tzn. prawdopodobieństwa wzbudzenia w strukturze elektronowej, wykorzystuje się podane powyżej zależności pomiędzy stałymi optycznymi (formuła (6)), wzór na współczynnik absorpcji (5) oraz stosuje się relację Kramersa-Kroniga w postaci:

$$n(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \omega' k(\omega') \frac{1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (12)$$

która wyraża ogólny związek pomiędzy współczynnikiem załamania n będącym częścią rzeczywistą i k - częścią urojoną zespolonego współczynnika załamania N . W celu uzyskania właściwego opisu relacji amplitudy i fazy fali

odbitej od ośrodka, definiuje się dodatkowo zespolony współczynnik odbicia. Jak łatwo widać, procedura powiązania współczynnika odbicia ze współczynnikiem absorpcji oraz z prawdopodobieństwem przejść optycznych w strukturze elektronowej ciała stałego jest matematycznie skomplikowana i z tego względu odpowiednie obliczenia są zazwyczaj wykonywane numerycznie.

Zgodnie z powyższymi rozważaniami strukturę elektronową dowolnego materiału krystalicznego charakteryzuje odpowiednia struktura zajętego przez elektrony pasma walencyjnego i leżącego powyżej nie zajętego przez elektrony pasma przewodnictwa. W półprzewodnikach i dielektrykach (izolatorach) pasmo walencyjne i pasmo przewodnictwa są rozdzielone przerwą energetyczną (pasmem wzbronionym), E_0 . W metalach pasmo walencyjne i najniższe pasmo przewodnictwa wypełnione są elektronami tylko do energii poziomu Fermiego. Poniżej pasm przewodnictwa i walencyjnego, które są opisane przez zhybrydowane funkcje falowe elektronów walencyjnych, znajdują się głębiej położone elektronowe stany rdzeniowe, tworzone przez elektrony z powłok zamkniętych (zob. Rys. 12).



Rys. 12. Teoretycznie obliczona struktura elektronowa i gęstość stanów pasm walencyjnego i przewodnictwa dla ZnSe. Dane do rysunku zaczerpnięto z publikacji [17] za zgodą wydawcy.

¹⁰ Bibliografia uzupełniająca: w poz. [14 – 17] spisu literatury.

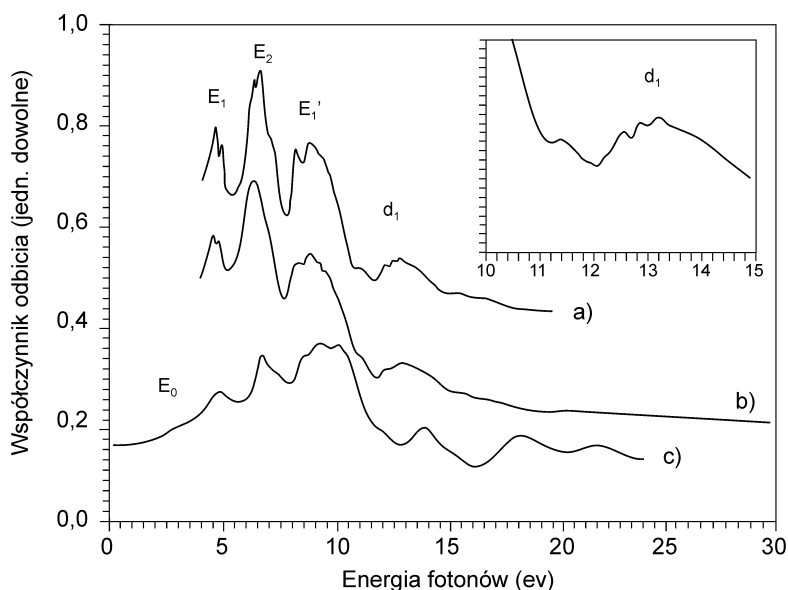
W pokazanym na Rys. 13 widmie eksperymentalnym współczynnika odbicia dla ZnSe, będącego typowym półprzewodnikiem, jest widoczna wyraźna struktura subtelna widma, złożona z szeregu maksimów dla określonych energii fotonów światła wzbudającego. Aby wyjaśnić związek obserwowanych maksimów w widmie światła odbitego z przejściami elektronowymi pomiędzy odpowiednimi gałęziami pasm w paśmie walencyjnym i w paśmie przewodnictwa, zostały przeprowadzone teoretyczne obliczenia struktury pasmowej. Wyniki tych obliczeń pokazano na Rys. 12. Na tym rysunku zaznaczono najbardziej prawdopodobne przejścia optyczne przewidywane przez teoretyczną analizę funkcji łącznej gęstości stanów J_{vc} . Prawa strona rysunku przedstawia rozkłady gęstości stanów pasma przewodnictwa, pasma walencyjnego i leżące poniżej pasma walencyjnego kilka, rozmytych przez częściową hybrydyzację, stanów elektronowych elektronów zapełnionej podpowłoki $4d^{10}$ cynku. Rysunek 13 pokazuje dobrą zgodność eksperymentalnie wyznaczonego współczynnika odbicia dla ZnSe (krzywa a i b) z odpowiednimi obliczeniami teoretycznymi (krzywa c). Z tego porównania można wnosić, że proponowana lokalizacja przejść optycznych i ich identyfikacja jest całkowicie uzasadniona [17].

Ze względu na dogodne warunki doświadczalne tworzone w ostatnich trzydziestu latach w laboratoriach optycznych usytuowanych przy pierścieniach akumulacyjnych, mógł być intensywnie badany współczynnik odbicia światła w szerokim zakresie energii od 2 do 30 eV. Badania te niezbędnie potrzebne do analizy doświadczalnej przejść międzypasmowych w półprzewodnikach i metalach były prowadzone szczególnie szeroko dla energii fotonów powyżej 6 eV tzn. w obszarze tak zwanego nadfioletu próżniowego. Struktura widma światła odbitego dla półprzewodników, poczynając od energii przerwy energetycznej E_0 do energii ok. 10 eV, jest skojarzona z przejściami międzypasmowymi opisanymi przez, zdefiniowaną poprzednio, funkcję łącznej gęstości stanów dla pasma walencyjnego i pasma przewodnictwa. Z tego względu, w tym zakresie widma światła odbitego otrzymuje się nie

rozdzielone (łączone) informacje o gęstości stanów w paśmie walencyjnym i w paśmie przewodnictwa. Jednakże nawet te nie rozdzielone informacje o własnościach pasm walencyjnego i przewodnictwa są istotnym źródłem oceny poprawności teoretycznych modeli struktury pasmowej. Jest to ważne szczególnie w przypadkach porównywania obliczonych i zmierzonych doświadczalnie współczynników odbicia światła.

Powyżej energii fotonów 10 eV struktura widma światła odbitego, widoczna na Rys. 13, jest wynikiem przejść elektronowych między najwyższym położonym wąskim pasmem złożonym ze stanów rdzeniowych utworzonych ze stanów elektronowych elektronów zapełnionej powłoki zamkniętej $4d$ cynku i pasmem przewodnictwa. Zaznaczone na Rys. 12 pasmo rdzeniowe $4d$ jest prawie niezależne od wektora falowego, zatem widmo światła odbitego, zaznaczone na Rys. 13 jako struktury d_1 i d_2 , odpowiadające przejściom z tego pasma do pasma przewodnictwa, odwzorowują głównie charakterystyczne cechy gęstości stanów pasma przewodnictwa. W celu lepszego uzmysłowienia złożonej struktury przejść d_1 i d_2 jest ona uwidoczniona w powiększeniu w okienku w prawym górnym rogu Rysunku 13.

Podsumowując rezultaty synchrotronowej spektroskopii optycznej w pierwszym rzędzie należy podkreślić możliwość wykorzystania wyników doświadczalnych do identyfikowania międzypasmowych przejść optycznych w wielu punktach pierwszej strefy Brillouina. Służą one także do interpretacji funkcji łącznej gęstości stanów pasma walencyjnego i pasma przewodnictwa oraz dają możliwości weryfikowania teoretycznie wyliczonej struktury elektronowej dla ogromnej liczby kryształów i substancji amorficznych. W przypadku przejść optycznych z najwyższych stanów rdzeniowych nd i ns do stanów pasma przewodnictwa, ważnym rezultatem spektroskopii optycznej okazała się unikalna możliwość opisu rozkładu rzutowanych gęstości stanów pasma przewodnictwa. Podobnych rezultatów może dostarczyć tylko analiza XANES, omawiana w paragrafie 8.1.



Rys. 13. Widmo współczynnika odbicia dla ZnSe w temperaturze ciekłego azotu (a), w temperaturze pokojowej (b) i teoretycznie obliczony współczynnik odbicia światła (c). W okienku w powiększeniu struktura subtelna przejść d_1 w temperaturze ciekłego azotu. Dane do rysunku zaczerpnięto z publikacji [17] za zgodą wydawcy.

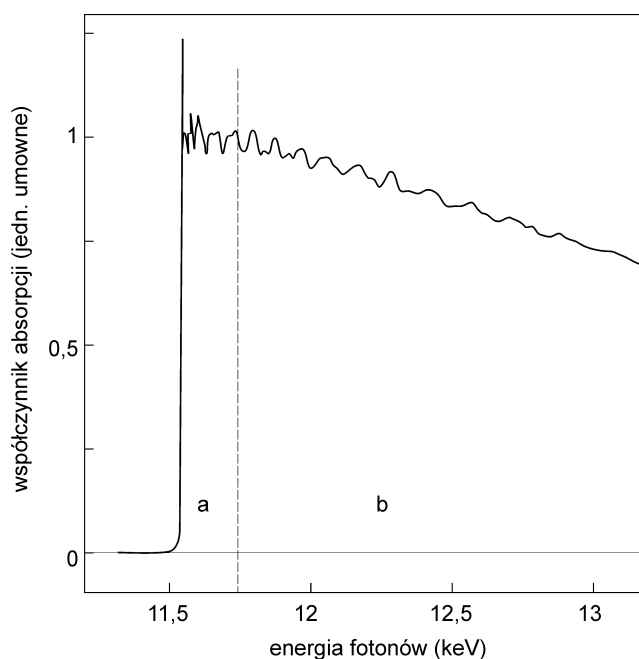
8. Synchrotronowa absorpcyjna spektroskopia rentgenowska (X-ray Absorption Spectroscopy, XAS)¹¹

W analizie własności pasma przewodnictwa ciała stałego bardzo przydatne okazało się badanie krawędzi absorpcji promieniowania rentgenowskiego. Atomy, z których składa się krystaliczne ciało stałe, mogą absorbować selektywnie promieniowanie rentgenowskie o energii odpowiadającej wzbudzeniom z głębokich stanów rdzeniowych do nie zajętych stanów pasma przewodnictwa. Procesy te opisuje współczynnik absorpcji $\mu(E)$ promieniowania rentgenowskiego, wyrażony przez złotą regułę Fermiego wzorem (11). Typowy kształt współczynnika $\mu(E)$ w pobliżu krawędzi absorpcji rentgenowskiej przedstawia Rysunek 14. W tym widmie można wyróżnić dwa charakterystyczne obszary: obszar Kossela (obszar a) i obszar Kroniga (obszar b). W obszarze Kossela współczynnik absorpcji gwałtownie wzrasta, tworząc ostrą krawędź absorpcji rentgenowskiej. Powyżej tej krawędzi widmo absorpcji promieniowania rentgenowskiego ma zazwyczaj bogatą strukturę. Gwałtowny wzrost współczynnika absorpcji (krawędź absorpcji) jest wynikiem rezonansowego wzbudzenia elektronów rdzeniowych do dna pasma przewodnictwa. Wzbudzenie do wyższych stanów pasma przewodnictwa jest opisane przede wszystkim przez rozkład gęstości stanów energetycznych pasma przewodnictwa, $\rho(E)$. Rozkład ten, określony teoretycznie, można potwierdzić doświadczalnie przez pomiar współczynnika absorpcji w pobliżu krawędzi rentgenowskiej. Otrzymana w widmie rentgenowska absorpcyjna struktura przykrawędziowa jest potocznie nazywana strukturą XANES (ang. *X-Ray Absorption Near Edge Structure*). Dla wyższych energii (w obszarze Kroniga), współczynnik absorpcji promieniowania rentgenowskiego posiada słabą, subtelną strukturę o charakterze oscylacyjnym. Ta rentgenowska ponadkrawędziowa struktura subtelną widm absorpcji jest nazwana strukturą EXAFS (ang. *Extended X-ray Absorption Fine Structure*), dostarcza przede wszystkim cennych informacji o odległościach i liczbie najbliższych sąsiadów w określonych strefach (strefach koordynacyjnych) wokół wybranego przez eksperymentatora atomu centralnego. Informacje te, określające tzw. strukturę lokalną materiału, są nadzwyczaj ważne przy bardziej szczegółowym opisie kryształów i materiałów amorficznych.

8.1. Rentgenowska absorpcyjna struktura przykrawędziowa (*X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES*)

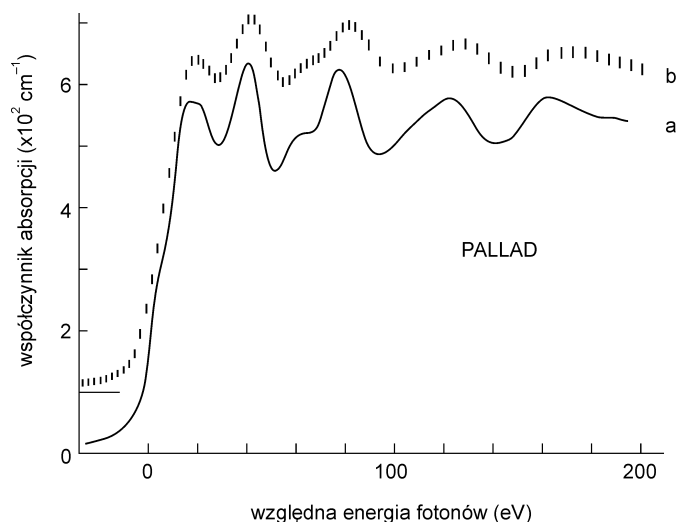
W spektroskopii rentgenowskiej elektryczne dipolowe przejścia elektronowe ze stanów rdzeniowych do pasma przewodnictwa, podlegają znanym ze spektroskopii atomowej dipolowym regułom wyboru, $\Delta l = \pm 1$ i $\Delta j = 0, \pm 1$. Zatem elektrony wzbudzone do pasma przewodnictwa ze stanów rdzeniowych o określonych liczbach kwantowych mogą zapełniać w zhybrydowanej gęstości stanów pasma przewodnictwa tylko te stany kwantowe, które spełniają przytoczone powyżej reguły wyboru, a odpowiadająca tym przejściom eksperymentalnie otrzymana struktura widma rentgenowskiego powyżej krawędzi absorpcji ma strukturę charakterystyczną dla tzw. rzutowanych gęstości stanów

pasma przewodnictwa. W absorpcji rentgenowskiej analizuje się zazwyczaj krawędzie K odpowiadające przejściom z najniższego stanu rdzeniowego $1s^2$ do stanów rzutowanych gęstości stanów w paśmie przewodnictwa, opisanych funkcjami falowymi typu p . Dla równie często badanych rentgenowskich krawędzi absorpcji L konfiguracją stanu podstawowego jest stan rdzeniowy $2s^2 2p^6$ z liczbami kwantowymi momentu orbitalnego $L = 0, \pm 1$ i momentu całkowitego $J = L + S = 0, \pm 1/2$ i $\pm 3/2$. Krawędzie L_1, L_2 i L_3 są odpowiednio wynikiem przejść $s_{\pm 1/2} \rightarrow p_{1/2}$ i $p_{3/2}, p_{1/2} \rightarrow s_{1/2}$ i $d_{3/2}, p_{3/2} \rightarrow s_{1/2}$ i $d_{5/2}$. W ten sposób spektroskopia XANES, użyta do analizy krawędzi absorpcji K, L i M promieniowania rentgenowskiego w badanych materiałach, dostarcza unikatowych informacji o odpowiednich udziałach rzutowanych gęstości stanów w całkowitej gęstości stanów pasma przewodnictwa i ułatwia pełniejszą weryfikację obliczonej struktury elektronowej pasma przewodnictwa. Rysunek 15 ilustruje bardzo dobrą zgodność wyników doświadczalnych otrzymanych metodą spektroskopii XANES dla krawędzi K palladu z wyznaczoną teoretycznie strukturą elektronową pasma przewodnictwa tego materiału [18]. Jak dotychczas, tak dokładne informacje o strukturze elektronowej pasma przewodnictwa ciał stałych można uzyskać jedynie powyższą techniką pomiarową poprzez przedstawioną w paragrafie 7. analizą przejść optycznych ze stanów nd i ns do pasma przewodnictwa w obszarze nadfioletu próżniowego.



Rys. 14. Zależność współczynnika absorpcji od energii fotonów dla typowej rentgenowskiej krawędzi absorpcji, (a) – obszar struktury przykrawędziowej (struktura XANES) tzw. obszar Kossela, (b) – obszar struktury oscylacyjnej (struktura EXAFS), tzw. obszar Kroniga.

¹¹ Bibliografia uzupełniająca: w poz. [4, 18 – 24] spisu literatury.



Rys. 15. Współczynnik absorpcji rentgenowskiej palladu obliczony teoretycznie (krzywa a) i wyznaczona doświadczalnie struktura XANES (krzywa b); Pionowe kreski na krzywej doświadczalnej określają błąd pomiaru. Względna energia fotonów jest liczona od początku krawędzi absorpcji palladu. Dane do rysunku zaczerpnięto z publikacji [18]. za zgodą American Physical Society, <http://link.aps.org/abstract/PRB/v29/p4331>.

8.2. Rentgenowski kołowy dichroizm magnetyczny (X-ray Magnetic Circular Dichroism, XMCD)

Kolejnym ważnym wykorzystaniem rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej, blisko spokrewnionym ze spektroskopią XANES, jest analiza kołowego dichroizmu magnetycznego dla krawędzi absorpcji rentgenowskich w materiałach magnetycznych. Zjawisko dichroizmu, obserwowane zwykle dla kryształów dwójłomnych, wiąże się ze zmianami współczynnika absorpcji promieniowania w ciele stałym w zależności od polaryzacji padającej wiązki światła. Ponieważ promieniowanie synchrotronowe jest spolaryzowane liniowo bądź kołowo lub eliptycznie (zob. Rys. 5), może zatem z powodzeniem służyć w analizie kołowego dichroizmu magnetycznego.

Pierwsze badania rentgenowskiego kołowego dichroizmu magnetycznego z zastosowaniem promieniowania synchrotronowego zostały przeprowadzone w 1987 r. dla rentgenowskiej krawędzi absorpcji K żelaza, w cienkiej folii żelaznej umieszczonej w porządkującym spiny elektronów w polu magnetycznym równoległym do wiązki światła [19]. Krawędź absorpcji K żelaza (7.112 keV) odpowiada przejściu elektronowemu z najgłębszego stanu rdzeniowego $1s^2 (s_{1/2}, s_{+1/2})$ do rzutowanej gęstości stanów typu $p (p_{1/2}$ i $p_{3/2})$ w paśmie przewodnictwa. Elementy macierzowe przejść $s_{-1/2} \rightarrow p_{1/2}$ i $s_{+1/2} \rightarrow p_{3/2}$ są różne wskutek różnic oddziaływań spinów z momentem orbitalnym (oddziaływanie spin-orbita), co w wyniku oddziaływania ze spolaryzowaną wiązką światła prowadzi do polaryzacji spinu elektronów i konieczności uwzględnienia tej polaryzacji w opisie krawędzi absorpcji. Pomiar rentgenowskiego dichroizmu magnetycznego jest przeprowadzany w spolaryzowanej kołowo prawo- oraz lewo-skrętnie wiązce promieniowania w próbce namagnesowanej jednorodnym polem magnetycznym

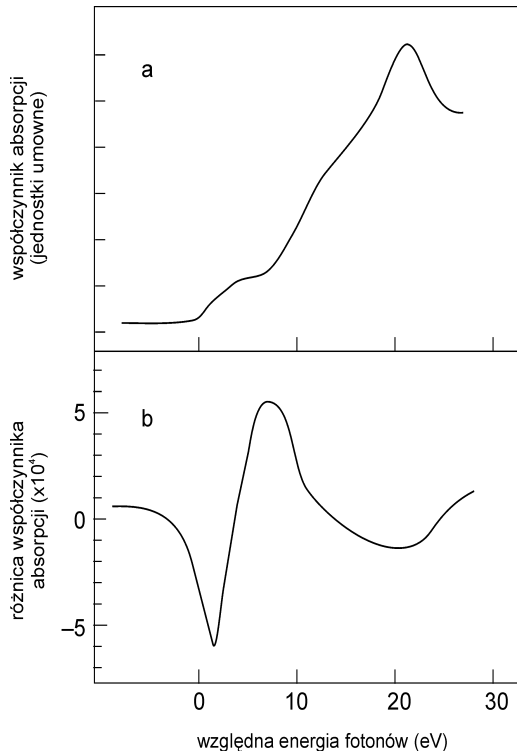
skierowanym równoległe do padającej wiązki światła. Jest on w istocie równoważny stosowanemu zwykle w eksperymencie, mniej technicznie skomplikowanemu pomiarowi dichroizmu magnetycznego, wykonanemu w wiązce spolaryzowanej kołowo, w równoległym i antyrównoległym do niej polu magnetycznym porządkującym spiny elektronów w próbce.

Rys. 16a przedstawia analizowany współczynnik absorpcji w krawędzi absorpcji Fe dla kołowo spolaryzowanej wiązki promieniowania rentgenowskiego w równoległym i antyrównoległym polu magnetycznym orientującym spiny elektronów stanów typu $p (p_{1/2}$ i $p_{3/2})$. Efekt dichroizmu magnetycznego obserwowany na krawędzi K żelaza dla obydwu kierunków pola orientującego jest bardzo niewielki i wobec tego jest praktycznie niewidoczny na Rys. 16a. Natomiast na Rys. 16b w skali około 10^4 razy większej widać wyraźnie różnicę wielkości współczynników absorpcji w otoczeniu krawędzi rentgenowskiej, zaobserwowanych dla dwu przeciwnych kierunków orientującego pola magnetycznego. Zaprezentowany wynik doświadczalny daje bezsporne potwierdzenie doświadczalne, że w stanach $p_{1/2}$ i $p_{3/2}$ mają miejsce różne oddziaływania spinów z momentem orbitalnym elektronów. Ponieważ bezpośrednia interpretacja wyników rentgenowskiego dichroizmu magnetycznego jest prostsza dla krawędzi L, wobec tego najbardziej powszechne są badania krawędzi absorpcji L_3 i L_2 (odpowiadających przejściom $p_{3/2} \rightarrow d_{3/2}$ i $d_{5/2}$ oraz $p_{1/2} \rightarrow d_{3/2}$) w materiałach magnetycznych przede wszystkim z metalami przejściowymi (Fe, Co, Ni). Krawędzie L_3 i L_2 są obserwowane w obszarze miękkiego promieniowania rentgenowskiego, co niestety wymaga specjalnej techniki pomiarowej.

Rysunek 17 pokazuje rentgenowski kołowy dichroizm magnetyczny dla krawędzi L_3 i L_2 niklu [20]. Jak widać z porównania Rys. 16 i Rys. 17, zjawisko dichroizmu występuje znacznie wyraźniej dla krawędzi L niż dla krawędzi K. Wiąże się to z tym, że za właściwości magnetyczne metali przejściowych są odpowiedzialne przede wszystkim elektrony z niezapelnionej powłoki $3d$, a ponadto stany d są zwykle słabo zhybrydyzowane z innymi stanami tworzącymi pasmo przewodnictwa i zachowują wobec tego częściowo atomowy charakter. Warto podkreślić, że po zmianie kierunku pola magnetycznego wzrasta współczynnik absorpcji krawędzi absorpcji L_3 , a dla krawędzi L_2 maleje, wobec tego różnica współczynników absorpcji określająca wielkość kołowego dichroizmu magnetycznego jest ujemna dla krawędzi L_3 i dodatnia dla krawędzi L_2 . Jest to zgodne z przewidywaniami teoretycznymi. W wypadku materiałów zawierających lantanowce, analizuje się zazwyczaj krawędzie M odpowiadające przejściom z powłoki $d \rightarrow f$. Analiza dichroizmu magnetycznego krawędzi absorpcji okazała się bardzo skutecznym narzędziem badań anizotropii magnetokrystalicznej w materiałach magnetycznych wykorzystywanych jako silne magnesy stałe. Szczególnie wartościowe zastosowania znalazł rentgenowski dichroizm magnetyczny w diagnostyce oddziaływań momentów magnetycznych podsięci magnetycznych metali przejściowych i lantanowców w ferromagnetycznych związkach międzymetalicznych. Z pomocą dichroizmu magnetycznego diagnozuje się podstawowe własności tzw. magnetyzmu pasmowego, opisującego propagację elektronów w strukturze elektronowej z uwzględnieniem orientacji przestrzennej spinów w różnych materiałach magnetycznych.

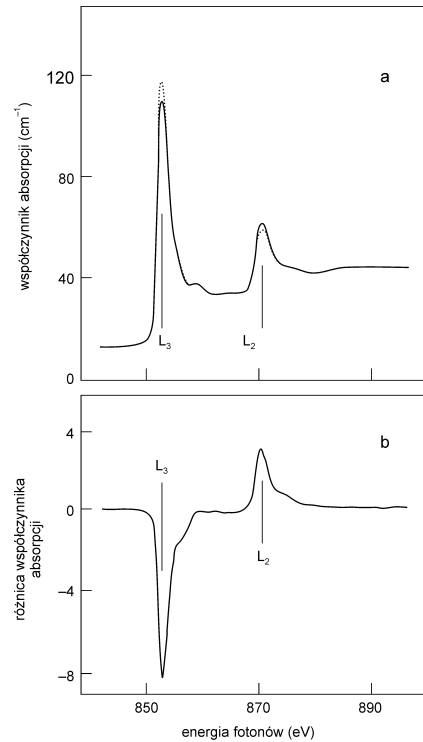
8.3 Rentgenowska subtelna struktura ponadkrawędziowa (X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS)

W celu opisanego mechanizmu powstawania oscylacyjnej rentgenowskiej subtelnej struktury ponadkrawędziowej (X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS) współczynnika absorpcji promieniowania rentgenowskiego, tzn. współczynnika absorpcji w obszarze Kroniga (zob. Rys. 14 b), należy prześledzić proces propagacji elektronów wzbudzonych z głębokich stanów rdzeniowych, do wysoko wzbudzonych stanów pasma przewodnictwa. Jak wiadomo, elektron poruszający się w paśmie może być opisany również przez rozchodzącą się w ośrodku kulistą falę materii. Rozchodzenie się tej fali może być rozpatrywane w oparciu o teorię uwzględniającą porządek dalekiego zasięgu z wykorzystaniem własności funkcji Blocha lub o teorię porządku bliskiego zasięgu uwzględniającą rozproszenia pochodzące tylko od sąsiednich atomów. Jak zostało udowodnione, obydwa podejścia są równoważne.



Rys. 16. Współczynnik absorpcji w otoczeniu rentgenowskiej krawędzi K żelaza dla kołowo spolaryzowanej wiązki promieniowania rentgenowskiego w równoległym i antyrównoległym polu magnetycznym orientującym spiny elektronów. Różnice współczynników absorpcji dla obydwu orientacji są bardzo niewielkie i na rysunku (a) zawierają się w grubości linii, krzywa na rysunku (b) jest rezultatem odjęcia współczynników absorpcji w kołowo spolaryzowanej wiązce promieniowania dla równoległego i antyrównoległego pola magnetycznego. Względna energia fotonów jest liczona od początku krawędzi absorpcji żelaza. Dane do rysunku zaczerpnięto z publikacji [19] za zgodą American Physical Society <http://link.aps.org/abstract/PRL/v58/p737>.

W rozważaniach uwzględniających uporządkowanie dalekiego zasięgu należy mieć na uwadze, że przy wzbudzeniu elektronu do pasma przewodnictwa pojawia się dodatkowe oddziaływanie elektron-dziura. Także należy wziąć pod uwagę, że elektron w stanie wzbudzonym posiada skończony czas życia, który jest odpowiedzialny za tłumienie amplitudy elektronowej fali materii. Z wymienionych powodów elektrony atomów wzbudzonych są opisywane przez inne funkcje Blocha niż elektrony walencyjne atomów przed wzbudzeniem. W końcu należy również pamiętać o drganiach sieci krystalicznej będących źródłem rozproszeń fali elektronowej. Nie wchodząc zatem w kolizję z bez rozproszeniowym opisem propagacji elektronów Blocha w idealnej sieci krystalicznej, jest w pełni uzasadnione rozważanie rozproszenia fali materii elektronów pochodzących ze wzbudzonego atomu centralnego (zob. Rys. 18) na elektronach z powłok elektronowych atomów otaczających.



Rys. 17. Współczynnik absorpcji w otoczeniu rentgenowskiej krawędzi L_3 i L_2 niklu dla kołowo spolaryzowanej wiązki promieniowania rentgenowskiego w równoległym i antyrównoległym polu magnetycznym orientującym spiny elektronów (a), różnica współczynników absorpcji w kołowo spolaryzowanej wiązce promieniowania dla równoległego i antyrównoległego pola magnetycznego (b). Dane do rysunku zaczerpnięto z publikacji [17] za zgodą American Physical Society <http://link.aps.org/abstract/prb/v42/p7262>.

Rys. 18 ilustruje rozchodzenie się czoła fali materii elektronu wzbudzonego w atomie centralnym (atom A) oraz czoła fal rozproszonych na atomach sąsiednich (atomy B). Fale elektronowe rozproszone wstecz, tzn. wzdłuż kierunku wyznaczonego przez atom rozpraszający i wzbudzany, interferują z elektronową falą rozpraszaną, dając w wyniku oscylacje współczynnika absorpcji. Można wykazać, że oscylacje współczynnika absorpcji są zawarte w elementach macierzowych oddziaływania, i nie pochodzą z modyfikacji gęstości stanów pasma przewodnictwa atomu wzbudzonego. W strukturach uporządkowanych (w kryształach) oscylacje współczynnika absorpcji mogą być wzmacniane, gdy kilka jednakowych atomów znajduje się w takich samych odległościach wokół analizowanego centrum. Taki zespół atomów tworzy tzw. strefę koordynacyjną. Proces interferencji fal materii, opisany teoretycznie w przybliżeniu jednoelektronowym, można wyrazić w przestrzeni wektorów falowych k poprzez funkcję EXAFS.

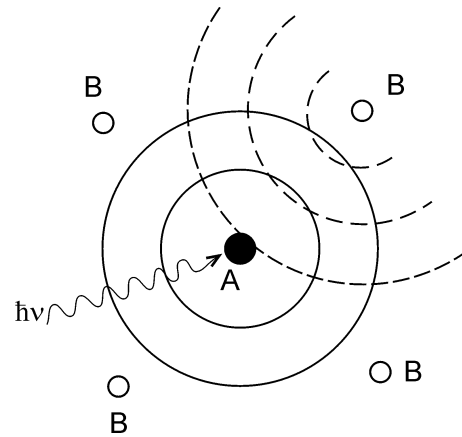
$$\chi(k) = \frac{1}{k} \sum_j A_j(k) \sin \phi_j(k) \quad (13)$$

gdzie $\chi(k)$ jest fazą rozproszonej fali elektronowej, wskaźnik j wyraża sumowanie po kolejnych strefach koordynacyjnych, a $A_j(k)$ — amplitudą funkcji $\phi(k)$, daną wzorem

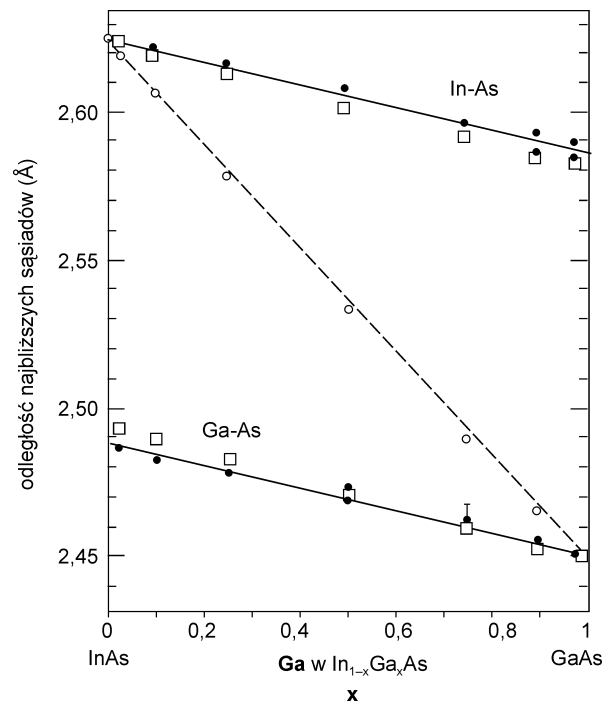
$$A_j(k) = \frac{N_j}{R_j^2} |f_j(\pi, k)| \exp\left(-\frac{2R_j}{\lambda}\right) \exp(-2\sigma_j^2 k^2) \quad (14)$$

W powyższym wzorze $f_j(\pi, k)$ jest amplitudą rozproszenia wstecznego od sąsiednich atomów leżących w tej samej strefie koordynacyjnej, o liczbie koordynacyjnej N_j , oddalonej od wzbudzanego centrum o odległość R_j , $\exp(-2\sigma_j^2 k^2)$ jest czynnikiem Debye'a-Wallera opisującym termiczne drgania vibracyjne sieci o kwadratowym średnim przesunięciu σ_j ; czynnik $\exp(-2R_j/\lambda)$ jest odpowiedzialny za straty energii spowodowane niesprężystym rozpraszaniem z czynnikiem tłumienia λ . Łatwo zauważyć, że amplituda funkcji $A_j(k)$ jest proporcjonalna do liczby sąsiadów (liczby koordynacyjnej) w kolejnych strefach i odwrotnie proporcjonalna do kwadratu odległości od wzbudzanego centrum. Wskutek silnego tłumienia amplitudy (wywołanego tłumieniem fali elektronowej w ciele stałym), istotną rolę w tej analizie odgrywają głównie pierwsi i drudzy sąsiedzi, tzn. atomy z pierwszej i drugiej strefy koordynacyjnej. Tylko w wyjątkowych warunkach eksperymentalnych może być brana pod uwagę trzecia i dalsze strefy koordynacyjne. Fourierowska analiza oscylacji współczynnika absorpcji promieniowania rentgenowskiego obserwowanych na Rys. 14b, przy znajomości amplitudy i fazy dla funkcji EXAFS $\chi(k)$, prowadzi do określenia odległości R_j oraz liczby atomów N_j leżących w tych samych odległościach od atomu centralnego. W rezultacie otrzymuje się średnie odległości atomów od wybranego centrum, tego, dla którego jest mierzona krawędź absorpcji rentgenowskiej i ciąg oscylacji pojawiający się powyżej krawędzi absorpcji.

W związku z dużym zainteresowaniem analizą EXAFS przedstawiamy przykład typowego opisu struktury lokalnej w $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$. Półprzewodnikowy związek potrójny $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$, można uzyskać z InAs, gdy część jonów In zastąpi się jonami Ga. Z Rysunku 19 widać, że wyznaczona metodami



Rys. 18. Ilustracja rozproszenia elektronowej fali materii elektronu wzbudzonego w atomie centralnym A (krążek zaczerpniony) na sąsiednich atomach B (krążki nie zaczerpnione). Pierścienie przerywane ilustrują czoła fal rozproszonych wstecznie.



Rys. 19. Struktura lokalna $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ wyznaczona metodą EXAFS. Odległości par jonów In-As i Ga-As w funkcji składu x ilustrują dwie krzywe, punkty pełne – wyniki doświadczalne, kwadraty nie wypełnione – przewidywania teoretyczne oparte na modelu sztywnej sieci kationów [23, 24], średnią odległość jonów w funkcji składu wyznaczona metodą dyfrakcji rentgenowskiej ilustrują punkty doświadczalne (otwarte kółka) i krzywa przerywana (krzywa Vegarda). Dane do rysunku zaczerpnięto z publikacji [24] za zgodą American Physical Society, <http://link.aps.org/abstract/PRB/v31/p7526>.

dyfrakcji rentgenowskiej średnia odległość między parami jonów Ga-As i In-As w związku $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ zależy liniowo od zawartości Ga w kryształ (linia przerywana). Jednakże rezultaty analizy EXAFS przedstawione na Rys. 19 pokazują dodatkowo, że jony Ga nie zastępują jonów In w odległościach charakterystycznych dla związku InAs, lecz lokują się w przybliżeniu w odległościach charakterystycznych dla związku GaAs, co jest przede wszystkim spowodowane tym, że rozmiary jonów Ga i In są różne [16,17]. Przedstawiony rezultat wydaje się być oczywisty, lecz przed przeprowadzeniem szczegółowych badań struktury lokalnej nie był powszechnie akceptowany. W przypadku związku potrójnego $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ odległości jonów Ga-As i In-As zależą liniowo od składu. Taka zależność nie jest jednak regułą spełnianą dla innych związków potrójnych.

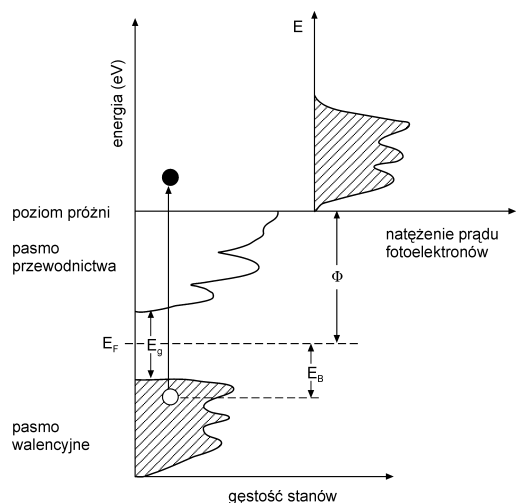
Analiza EXAFS, opisująca strukturę lokalną materiału, znalazła szerokie zastosowanie w badaniach procesów katalitycznych, w których określanie i modyfikowanie otoczenia atomowego użytych katalizatorów ma istotne znaczenie techniczne. Metoda EXAFS jest również często wykorzystywana w biologii i medycynie przy określaniu bardzo złożonych sekwencji procesów zachodzących w organizmach żywych, np. w analizie procesów przyswajania wapnia i strontu przez organizm oraz odkładania się ich w kościach względnie w układzie krążenia.

9. Synchrotronowa emisja fotoelektronowa ¹²

W fotoemisji elektronicznej natężenie (liczbę) fotoelektronów wyemitowanych z ciała stałego oświetlonego fotonami opisuje złożona funkcja wielu zmiennych:

$$I = F(\hbar\omega, \mathbf{p}, \theta_f, \Psi_f, E, \sigma_e, \theta_e, \Psi_e), \quad (15)$$

gdzie $\hbar\omega$ jest energią fotonów, \mathbf{p} — wektorem polaryzacji fali elektromagnetycznej, θ_f i Ψ_f — współrzędnymi biegunowymi określającymi kierunek padania wiązki światła na powierzchnię próbki, E — energią kinetyczną



Rys. 20. Schemat ideowy analizy fotoemisyjnej pasma walencyjnego. Objasnienia w tekście.

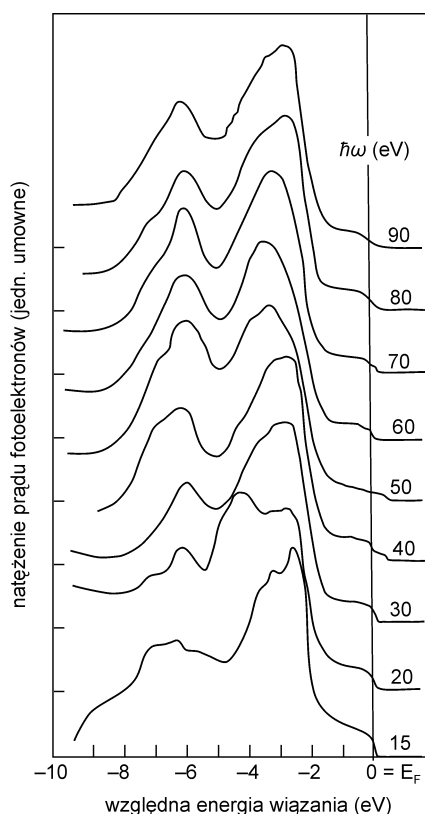
fotoelektronów, σ_e — polaryzacją spinów elektronów (w górę lub w dół), θ_e i Ψ_e — współrzędnymi biegunowymi określającymi kierunek emisji fotoelektronów. Liczba zmiennych jeszcze wzrasta, gdy w procesie fotoemisji uwzględnia się dodatkowo rozkłady pędów elektronów w strukturze elektronicznej ciała stałego. Tę bardzo złożoną zależność natężenia fotoemisji od wielu zmiennych analizuje się zazwyczaj w uproszczonej postaci, z radykalnie zmniejszoną liczbą wyznaczanych doświadczalnie zmiennych parametrów. Wybierając kierunek padającej wiązki światła względem próbki oraz położenie spektrometru elektronicznego z detektorem fotoelektronów ustala się kąty padania światła i kierunki obserwacji fotoelektronów. Jeżeli w eksperymencie z założenia nie uwzględnia się polaryzacji wiązki światła oraz orientacji spinów fotoelektronów, pozostają wówczas jako zmienne jedynie energia padających fotonów $\hbar\omega$ i energia kinetyczna fotoelektronów E . Prowadzi to do opisu emisji fotoelektronów metodą krzywych rozkładu energetycznego (ang. *energy distribution curves* – EDC).

9.1. Analiza krzywych rozkładu energetycznego (Energy Distribution Curves, EDC)

Elektrony z pasma walencyjnego o energii wiązania E_B liczonej względem energii poziomu Fermiego, wzbudzone monochromatycznym światłem o energii fotonów większej od energii tzw. pracy wyjścia Φ (charakterystycznej dla badanego materiału), opuszczają materię z energią kinetyczną $E = \hbar\omega - E_B - \Phi$ (zob. Rys. 20). Ponieważ fotoelektrony mogą pochodzić ze stanów o różnych energiach wiązania E_B w paśmie walencyjnym, zatem natężenie fotoelektronów pierwotnych (tzn. fotoelektronów, które opuściły ciało stałe bez zderzeń) jest określone przez rozkład gęstości stanów elektronicznych w paśmie walencyjnym i przy stałej energii padających fotonów odtwarza ten rozkład. Metoda analizy krzywych rozkładu energetycznego (Energy Distribution Curves, EDC) jest powszechnie stosowana do badań w ciele stałym z użyciem konwencjonalnych źródeł światła. Zastąpienie tych źródeł światła promieniowaniem synchrotronowym podwyższa czułość analizy fotoemisyjnej i umożliwia wobec tego analizowanie subtelnych, słabych efektów w widmie EDC. Rysunek 21 przedstawia widmo EDC otrzymane dla złota z użyciem promieniowania synchrotronowego przy różnych energiach fotonów wzbudzających fotoemisję. Ze względu na określoną głębokość wnikania światła do kryształu, opisaną współczynnikiem absorpcji materiału i tzw. głębokość ucieczki fotoelektronów, zależnej od energii kinetycznej fotoelektronów, widma fotoemisji na Rys. 21 zmieniają się od bogatej struktury widma dla niskich energii, określonej przez fotoemisję z objętości i z powierzchni kryształu, do struktury dla wyższych energii, opisującej głównie strukturę gęstości stanów pasma walencyjnego. Ważnymi modyfikacjami analizy krzywych rozkładu energetycznego są omawiane poniżej:

1. analiza rezonansowej emisji fotoelektronowej (*Resonance Photoemission*, RPES),
2. analiza stałej energii stanu początkowego (*Constant initial state*, CIS) i analiza stałej energii stanu końcowego (*constant final state*, CFS).

¹² Bibliografia uzupełniająca: w poz. [25 - 31] spisu literatury.



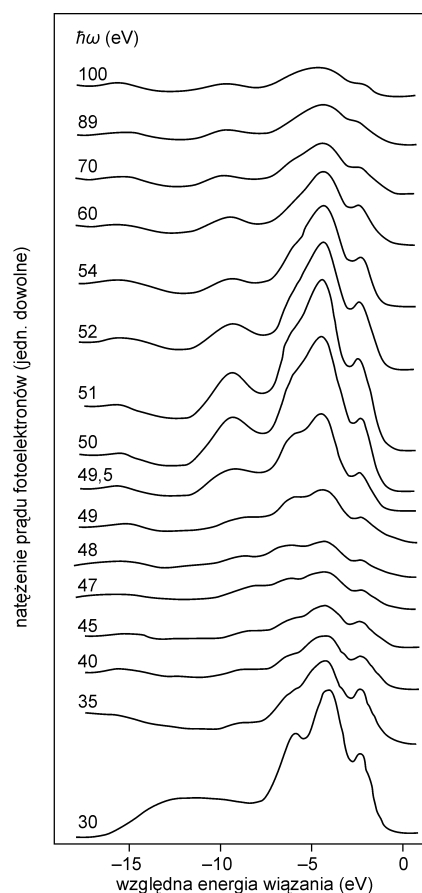
Rys. 21. Analiza fotoemisji elektronowej dla złota metodą EDC z użyciem promieniowania synchrotronowego (opis w tekście).

9.2. Analiza rezonansowej emisji fotoelektronowej (Resonance Photoemission, RPES).

Duże natężenie i ciągły rozkład widmowy światła promieniowania synchrotronowego umożliwiły rozwój analizy metodą rezonansowej emisji fotoelektronowej, będącej bardzo cennym rozwinięciem metody EDC, szczególnie przydatnym w badaniach materiałów zawierających metale przejściowe o nie zapełnionych powłokach $3d$ lub $4f$. W tych eksperymentach dla energii wzbudzenia fotoelektronów z jakiegoś stanu rdzeniowego do pasma walencyjnego jak np.

w przypadku metali przejściowych dla przejść $3p \rightarrow 3d$, jest możliwy przebiegający rezonansowo proces autojonizacji, polegający na przekazaniu energii wzbudzenia elektronu wzbudzanemu ze stanu rdzeniowego do pasma walencyjnego, jakiemś elektronowi z pasma walencyjnego, który w wyniku takiego sprzężenia jest emitowany do poziomu próżni z rezonansową energią kinetyczną. Opisany mechanizm umożliwia bardzo precyzyjną analizę rozkładu gęstości stanów dla elektronów $3d$ metalu przejściowego częściowo zhybrydyzowanych z pasmem walencyjnym.

Na Rysunku 22 jest widoczny maksymalny wzrost natężenia fotoelektronów dla energii rezonansowego wzbudzenia stanów $3p \rightarrow 3d$ Mn w MnCl_2 ($\hbar\omega = 51$ eV). Po odejściu od energii wzbudzenia rezonansowego o kilka eV następuje zatarcie tej struktury, np. dla $\hbar\omega = 48$ eV. Z różnicy wykresów dla 51 eV i 48 eV określa się wielkość udziału elektronów $3d$ Mn w całkowitej gęstości stanów pasma walencyjnego [24].



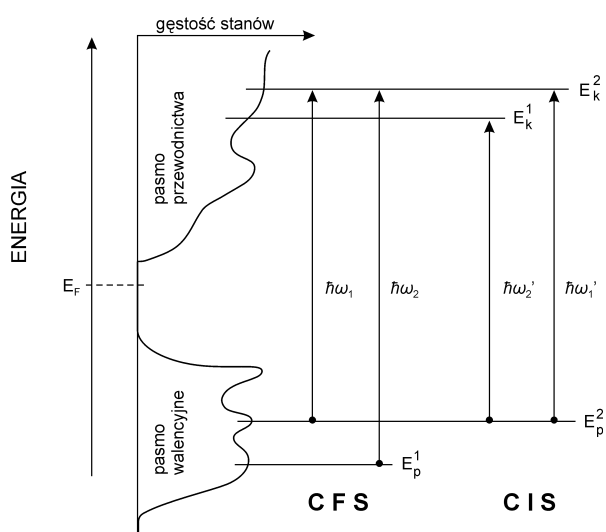
Rys. 22. Fotoemisja rezonansowa dla MnCl_2 (opis w tekście). Dane do rysunku zaczerpnięto z publikacji [29] za zgodą American Physical Society, <http://link.aps.org/abstract/PRB/v28/p1026>.

Niezaprzeczalne walory promieniowania synchrotronowego stały się bodźcem do powstania nowych technik pomiarowych wymagających dużego natężenia światła. Do takich metod należą analiza stałej energii stanu początkowego (metoda CIS - *Constant Initial State*) i analiza stałej energii stanu końcowego (metoda CFS - *Constant Final State*), a także rozwoju spektroskopii fotoelektronowej z uwzględnieniem zmienności kierunków obserwacji (spektroskopia fotoelektronów z analizą kątową — ARPES) oraz analizy fotoemisyjnej w świetle spolaryzowanym i spektroskopii fotoemisyjnej spolaryzowanych spinów.

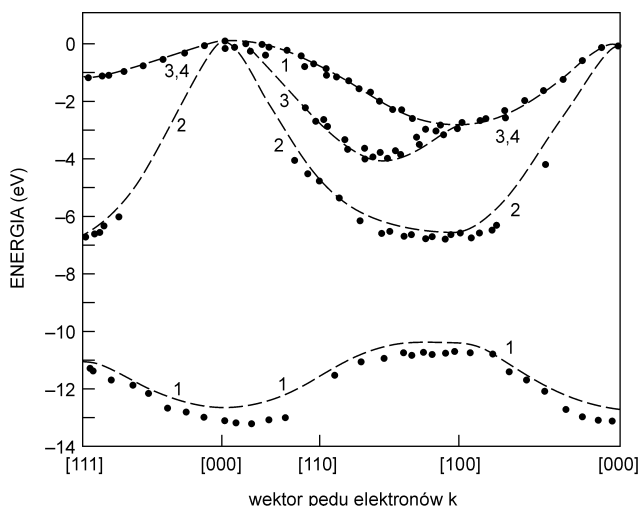
9.3. Analiza stałej energii stanu początkowego (Constant Initial State, CIS) i stałej energii stanu końcowego (Constant Final State, CFS)

Poprzednio opisywane techniki analizy fotoemisyjnej były rozwinięciami metody EDC przy których koniecznie należało wykorzystywać promieniowanie synchrotronowe. Opisywane obecnie metody analizy stałej energii stanu początkowego (CIS) i analizy stałej energii stanu końcowego (CFS), opierają się na specyficznym opisie natężenia fotoelektronów w zależności od energii padającego promieniowania. W metodzie CFS przyjmuje się stałą energię stanu końcowego E_k^i fotoelektronów. Wówczas

zmiana energii wzbudających fotonów $\hbar\omega$ powoduje rejestrację fotoelektronów ze stanów początkowych o różnych energiach E_p^i . (zob. Rys. 23). Ta technika pomiarowa dostarcza widma fotoelektronów bezpośrednio odpowiadające rozkładowi gęstości stanów wyjściowych, np. rozkładowi pasma walencyjnego. Otrzymane zależności są zbieżne z wynikami uzyskiwanymi metodą EDC. W metodzie CIS analizuje się, podobnie jak w metodzie EDC, jednocześnie energię fotonów $\hbar\omega$ i energię kinetyczną fotoelektronów E_k , z tym że w czasie skanowania zachowana zostaje relacja $E_k - \hbar\omega = \text{const}$. Zachowanie stałości tej różnicy jest sterowane przez komputer w trakcie eksperymentu.



Rys. 23. Schemat ideowy analizy CIS i CFS (opis w tekście).



Rys. 24. Struktura pasmowa pasma walencyjnego GaAs. Krzywe przerywane - obliczone teoretycznie gałęzie pasma walencyjnego 1, 2, 3 i 4 - gałęzie krzywych dyspersji dla elektronów walencyjnych, czarne punkty - dane doświadczalne z analizy ARPES. Dane zaczerpnięto z publikacji [23] za zgodą wydawcy.

Metoda CFS, poprzez wybór energii końcowej i analizę dla kilku wybranych energii, eliminuje obecny w krzywych EDC udział optycznego współczynnika absorpcji. Daje to istotną przewagę metody CFS nad metodą EDC, ponieważ ta ostatnia niesie faktycznie informacje o funkcji łącznej gęstości stanów pasma walencyjnego i wysoko wzbudzonych stanów pasma przewodnictwa, zamiast informacji wyłącznie o gęstości stanów pasma walencyjnego. Rysunek 23 pokazuje, że procedura stosowana w metodzie CIS umożliwia opis struktury pasma przewodnictwa również powyżej poziomu próżni. Ten wynik oznacza, że połączenie metod CFS i CIS daje możliwość analizy gęstości stanów zajętych i niezajętych.

9.4. Kątowo-rozdzielcza spektroskopia emisji fotoelektronowej (Angular Resolved Photoemission, ARPES)

W kątowo-rozdzielczej spektroskopii emisji fotoelektronowej (ARPES), głównymi źródłami informacji są: kąt padania wiązki światła na zorientowaną powierzchnię monokryształu oraz kątowy rozkład energii fotoelektronów. Analizowanie tych zmiennych umożliwia równoczesne określenie energii wiązania i wektora pędu fotoelektronów przed emisją. Otrzymane dane prowadzą do wyznaczania krzywych dyspersji elektronów, tzn. do określenia kształtu gałęzi pasm w paśmie walencyjnym ciała stałego. Pewne trudności sprawia określenie składowej prostopadłej pędu fotoelektronów, przekazywanej sieci krystalicznej w procesie fotoemisji. Tę trudność można pokonać poprzez analizę fotoemisji elektronowej dla różnych energii fotonów padających oraz przez pomiar fotoemisji elektronowej dla monokryształów zorientowanych różnymi płaszczyznami krystalograficznymi względem kierunku padającej wiązki światła.

Rysunek 24 przedstawia wyznaczone doświadczalnie i przewidywane teoretycznie gałęzie krzywych dyspersji (pasm) elektronów dla GaAs. Metoda ARPES jest dotychczas jedyną metodą doświadczalnego potwierdzenia kształtu obliczonych gałęzi pasm walencyjnych. Obecnie rozwija się dynamicznie analiza kątowa fotoemisji zależnej od polaryzacji światła padającego. Przy projektowaniu eksperymentu z taką analizą, należy pamiętać o ważnej regule sformułowanej przez Hermansona [30], według której foton spolaryzowany równoległe do zwierciadlanej powierzchni kryształu nie zmienia parzystości stanu podstawowego, zaś fotony inaczej spolaryzowane zmieniają parzystość tego stanu. Oznacza to, że jeżeli foton wzbudający jest spolaryzowany równoległe do powierzchni zwierciadlanej, to gdy stan końcowy jest parzysty, wówczas stan początkowy jest również parzysty. Dla innej polaryzacji światła, gdy stan końcowy jest parzysty, wtedy stan początkowy jest nieparzysty.

9.5. Spektromikroskopia fotoelektronowa

Spektromikroskopia fotoelektronowa jest jedną z odmian mikroskopii elektronowej, w której źródłem elektronów jest próbka, a nie wyrzutnia elektronowa. Powierzchnia próbki (Rys. 25) oświetlana promieniowaniem rentgenowskim z pierścienia akumulacyjnego emituje fotoelektrony, które niosą szczegółowe informacje o emitujących atomach oraz o

wiązaniach chemicznych i strukturze pasmowej materiału. Natężenie fotoelektronów jest proporcjonalne do współczynnika absorpcji promieniowania rentgenowskiego w badanym materiale, zatem struktura widma fotoelektronów odtwarza kształt współczynnika absorpcji materiału w obszarze widmowym wzbudzenia fotonami.

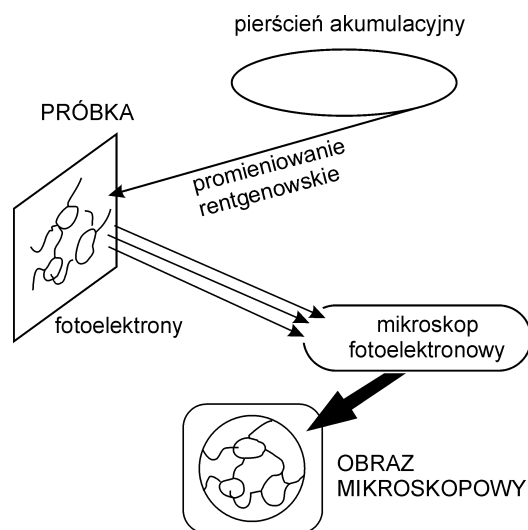
Przez odpowiedni dobór zakresu energii promieniowania w pobliżu rentgenowskich krawędzi absorpcji poszukiwanych domieszek, można określić w skali mikroskopowej lokalny skład próbki. Spektromikroskopia fotoelektronowa rozwinęła się z końcem lat 80. XX w. i bardzo szybko stała się podstawowym narzędziem w badaniu materiałów. Dzięki tej metodzie uzyskuje się podstawowe informacje o mikrostrukturze elementów mikroelektroniki. Metoda ta odnosi także sukcesy w badaniach biologicznych i medycznych. Rysunek 26 ilustruje rozmieszczenie kobaltu w komórkach neuronów, uzyskane z analizy rentgenowskich krawędzi absorpcyjnych L_2 i L_3 kobaltu. Ten sposób badania własności komórek biologicznych daje znacznie dokładniejsze wyniki niż jakiegokolwiek inne metody.

10. Podsumowanie

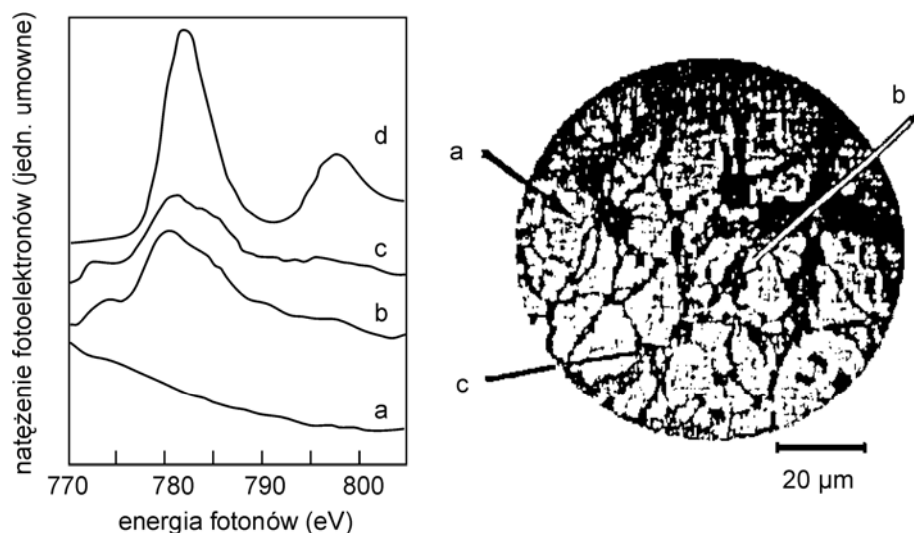
W artykule omówiono podstawowe zasady wytwarzania promieniowania synchrotronowego i jego najbardziej charakterystyczne cechy. Przeanalizowano również kilka podstawowych zastosowań promieniowania synchrotronowego w spektroskopii ciała stałego ze szczególnym uwzględnieniem wykorzystywania promieniowania synchrotronowego w badaniach struktury elektronowej pasm walencyjnego i przewodnictwa. Jak wiadomo, eksperymentalne poznanie podstawowych cech struktury elektronowej pasm walencyjnego i przewodnictwa, określającej różne własności ciał stałych, ma fundamentalne znaczenie przy weryfikacji prawdziwości teoretycznego opisu struktury elektronowej fazy skondensowanej.

Konfrontacja szeregu metod spektroskopowych a wśród nich metody spektroskopii optycznej, absorpcyjnej spektroskopii rentgenowskiej z uwzględnieniem metod XANES i rentgenowskiego kołowego dichroizmu magnetycznego, oraz

rentgenowskiej i ultrafioletowej spektroskopii fotoelektronowej z teoretycznym modelem struktury elektronowej, wydaje się być bardzo interesująca i wartościowa ze względów poznawczych. W ramach opisu metod spektroskopii fotoelektronowej zostały omówione tylko najczęściej używane metody takie jak analiza krzywych rozkładu energii (EDC), analiza rezonansowej fotoemisji elektronowej (RPES), analiza krzywych rozkładu energii z ograniczeniem opisu krzywych rozkładu energii (EDC) do stałej energii stanu początkowego (analiza CIS) względnie do stałej energii stanu końcowego (analiza CFS) oraz analizy kątowno-rozdzielczej fotoemisji elektronowej (ARPES). W artykule zostały pominięte techniki badania krzywych rozkładu energii fotoemisji elektronowej uwzględniające orientację spinów w badanych materiałach, chociaż ten kierunek zainteresowania wydaje się mieć bardzo obiecującą przyszłość zwłaszcza w badaniach substancji magnetycznych.



Rys. 25. Schemat ideowy spektromikroskopu fotoelektronowego.



Rys. 26. Rozmieszczenie kobaltu w komórkach neuronów z użyciem spektromikroskopu, a, b i c oznaczają punkty w których przeprowadzono analizę, dla porównania krzywa (d) jest krawędzią L_3 i L_2 próbki metalicznego kobaltu. Dane do rysunku zaczerpnięto z publikacji [31] za zgodą wydawcy.

Wykorzystanie metody EXAFS, wymagającej dużych natężeń wiązek promieniowania rentgenowskiego, do analizy struktury lokalnej kryształów i ciał niekryształicznych dostarcza wielu nowych ważnych informacji o realnej strukturze badanych materiałów. Dość nieoczekiwane wsparcie dla analizy struktury lokalnej pojawiło się ze strony analizy struktury linii fononowych w kryształach w dalekiej podczerwieni, badanych obecnie coraz częściej z użyciem promieniowania synchrotronowego. Struktura lokalna kryształów jest bowiem odwziewiedlona przez kolektywne drgania sieci krystalicznej.

Dynamika wzrostu liczby pierścieni akumulacyjnych w świecie oraz postępy w budowie nowych urządzeń takich jak np. lasery na swobodnych elektronach, będących ekstremalnie intensywnymi źródłami promieniowania, stoją w dalszym ciągu bardzo poważne wyzwania. Tak więc zgodnie z cytowanym powyżej tytułem artykułu w *Physics Today*, promieniowanie synchrotronowe pozostanie przez najbliższe dziesięciolecie „fantastycznym światłem” dla wielu dziedzin badań podstawowych.

Literatura:

- [1] M.L. Perlman, E.M. Rowe, R.E. Watson, "Synchrotron radiation - light fantastic", *Phys. Today*, July (1974) 30.
- [2] D.H. Tombouliau, P.L. Hartman, "Spectral and singular distribution of ultraviolet radiation from the 300-Mev Cornell synchrotron", *Phys. Rev.* **102** (1956) 1423.
- [3] *Synchrotron Radiation. Techniques and Applications*, Topics in Current Physics, vol. 10, C. Kunz, (Ed.), (Springer Verlag, Berlin 1979).
- [4] G. Margaritondo, *Introduction to Synchrotron Radiation*, (Oxford University Press, New York 1988).
- [5] *Third Generation Hard X-ray Synchrotron Radiation Sources: Source Properties, Optics and Experimental Techniques*, D.M. Mills (Ed.), (John Wiley & Sons, Inc., New York, 2002).
- [6] J. Gronkowski, "Promieniowanie synchrotronowe - nowe perspektywy rozwoju metod rentgenowskich", *Postępy Fizyki* **37** (1986) 514.
- [7] *European Synchrotron Radiation Facility, The Feasibility Study*, Collective edition presented by Y. Farge (European Science Foundation, Strasbourg 1979).
- [8] *European Synchrotron Radiation Facility, Supplement I: The Scientific Case*, Y. Farge, P.J. Duke (Eds.), (European Science Foundation, Strasbourg 1979).
- [9] *European Synchrotron Radiation Facility Supplement II: The Machine*, D.J. Thompson, M.W. Poole (Eds.), (European Science Foundation, Strasbourg 1979).
- [10] *European Synchrotron Radiation Facility, Supplement III: Instrumentation*, B. Buras, G.V. Marr (Eds.), (European Science Foundation, Strasbourg 1979).
- [11] A. Oleś, *Metody doświadczalne fizyki ciała stałego* (WNT, Warszawa 1998).
- [12] M. Altarelli, "Physics with third generation synchrotron sources", *Phys. Scripta* **T55** (1994) 9.
- [13] I.H. Munro, C.A. Boardman, J.C. Fuggle, *World Compendium of Synchrotron Radiation Facility, The European Synchrotron Radiation Society*, Orsay 1991.
- [14] F. Bassani, G. Pastori-Paravicini, w: *Electronic States and Optical Transitions in Solids*, R.A. Ballinger, (Ed.), (Pergamon Press, Oxford 1975), str. 244.
- [15] J.C. Phillips, w: "The fundamental optical spectra of solids", *Solid State Physics* vol. **18** (Ed.) F. Seitz i D. Turnbull, (Academic Press, London 1966), str. 58.
- [16] A. Kisiel, "Spektroskopia optyczna w próżniowym nadfiolecie", *Postępy Fizyki* **28** (1977) 515.
- [17] R. Markowski, M. Piacentini, D. Dębowska, M. Zimnal-Starnawska, F. Lama, N. Zema, A. Kisiel, "Electronic structure of zincblende ZnSe: theory and experiment", *J. Phys.: Condens. Matter* **6** (1994) 3207.
- [18] J.E. Müller, J.W. Wilkins, "Band structure approach to the x-ray spectra of metals", *Phys. Rev. B* **29** (1984) 4331.
- [19] G. Schütz, W. Wagner, W. Wilhelm, P. Keinle, R. Zeller, R. Frahm, G. Materlik, "Absorption of circularly polarized X rays in iron", *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 737.
- [20] C.T. Chen, F. Sette, Y. Ma, S. Modesti, "Soft x-ray magnetic circular dichroism at the L_{2,3} edges of nickel", *Phys. Rev. B* **42** (1990-I) 7262.
- [21] *EXAFS Spectroscopy, Techniques and Application*, (ed.) B.K. Teo, D.C. Joy (Plenum Press, New York 1981).
- [22] P.A. Lee, P.H. Citrin, P. Eisenberger, B.M. Kincaid, "Extended x-ray absorption fine structure - its strengths and limitations as a structural tool", *Rev. Mod. Phys.* **53** (1981) 769.
- [23] J.C. Mikkelsen, J.B. Boyce, "Atomic-scale structure of random solid solutions: extended X ray absorption fine structure of In_{1-x}Ga_xAs", *Phys. Rev. Lett.* **49** (1982) 1412.
- [24] A. Balzarotti, N. Motta, A. Kisiel, M. Zimnal-Starnawska, M.T. Czyżyk, M. Podgórnny, "Model of the local structure of random ternary alloys: experiment versus theory", *Phys. Rev. B* **31** (1985) 7526.
- [25] *Photoemission in Solids I: General Principles*, Topics in Applied Physics, vol. 26, M. Cardona, L. Ley (Eds.), (Springer Verlag, Berlin 1978).
- [26] G. Margaritondo, J.H. Weaver, "Photoemission spectroscopy of valence states", w: *Methods of Experimental Physics*, Solid State Physics, vol. 22, R.L. Park, M.G. Legally (Eds.), (Academic Press, New York 1985).
- [27] A.Z. Hryniewicz, A. Kisiel, "Electron spectroscopy using synchrotron radiation", *Nukleonika* **40** (1995) 3.
- [28] F.J. Himpsel, "Angle-resolved measurements of the photoemission of electrons in the study of solids", *Adv. Phys.* **32** (1983) 1.
- [29] A. Kakizaki, K. Sugano, T. Ishii, H. Sugawara, I. Nagakura, S. Shin, "Resonant photoemission in transition-metal chlorides", *Phys. Rev. B* **28** (1983) 1026.
- [30] J. Hermanson, "Final-state symmetry and polarization effects in angle-resolved photoemission spectroscopy" *Solid State Commun.* **22**, (1977) 9.
- [31] G. De Stasio, "New possibilities opened by synchrotron radiation spectromicroscopy in neurobiology", *Acta Phys. Polon. A* **91** (1997) 715.