

Kap. 2 - Dopad elektromagnetického záření

E. Tomková

[1],[2],[3],[4],[10],[16 i]

fotoelektronová emise

fotoelektronové spektroskopie

Dopad záření

Při dopadu elektromagnetického záření na povrch pevné látky probíhají tři hlavní procesy: *odraz* záření, jeho *průchod* látkou a *absorpce* v látce. K získání informací o vlastnostech povrchu se nejčastěji využívá absorpce v povrchové oblasti, méně často odrazu záření (analyzovaného v metodě zvané optická elipsometrie).

Absorpce fotonu

Při absorpci fotonu dojde k předání jeho energie absorbujiícímu objektu. Přitom musí být splněna podmínka, že proces vyhovuje jak *zákonu zachování energie*, tak *zákonu zachování hybnosti*. Z tohoto požadavku plynou *výběrová pravidla* pro absorpci elektromagnetického záření.

Je-li absorbujiícím objektem elektron, bude při pohlcení fotonu převeden ze stavu o počáteční energii E_i do stavu s konečnou energií $E_f = E_i + hv$ a jeho impuls se při tom musí změnit z \vec{p}_i na \vec{p}_f . U volného elektronu není takový proces možný, protože impuls fotonu, jehož velikost je velmi malá - h/λ - nestačí pokrýt změnu velikosti impulsu elektronu $p_i = \sqrt{2mE_i} \rightarrow p_f = \sqrt{2mE_f}$. K pohlcení fotonu volným elektronem tedy principiálně nemůže dojít.

Jsou-li elektrony vázány v nějaké soustavě (atom, pevná látka), interagují s ostatními částmi soustavy. Tyto interakce mohou zajistit potřebnou změnu impulsu $\vec{p}_i \rightarrow \vec{p}_f$. Např. v izolovaném atomu se absorpce fotonu, převádějící elektron z jedné diskrétní hladiny na druhou, může uskutečnit tak, že jeho energie hv odpovídá přechodu elektronu mezi dvěma atomárními hladinami o různém hlavním kvantovém čísle n a současně jeho spin ($=1$) změní impulsmoment elektronu tak, že vedlejší kvantové číslo l se změní o ± 1 a změna magnetického kvantového čísla m bude 0 nebo rovněž ± 1 . Při absorpci záření se tedy mohou atomární stavy \underline{s} kombinovat se stavy \underline{p} , stavy \underline{p} se stavy \underline{s} a \underline{d} atd. (výběrové pravidlo pro absorpci a emisi světla atomy plynu).

Pro elektrony valenčního a vodivostního pásu pevné látky může být zákon zachování hybnosti splněn interakcí elektronů s mřížkou (Braggovskou reflexí $\vec{k}_f = \vec{k}_i + 2\pi\vec{b}$ nebo prostřednictvím fononů); absorpce také může probíhat na povrchových stavech. Pro elektrony na vnitřních hladinách (netvořících pásy) platí obdobná výběrová pravidla jako u izolovaného atomu. Energie, kterou elektron získá absorpcí fotonu, může být opět vyzářena, předána mřížce ve formě tepla nebo se projeví tím, že elektron pevnou látku opustí - dojde k *fotoemisi*. Vznikají-li fotoelektrony pod vlivem monochromatického záření, nesou řadu informací o energetické struktuře látky. Jsou proto často využívány k povrchové analýze.

Fotoelektronová emise:

Podmínka absorpce: foton může být absorbován jen elektrony na těch hladinách E_i , ze kterých může být kvantem hv převeden na neobsazené hladiny (u kovů může být kvantum libovolně malé - v blízkosti Fermiho hladiny jsou obsazené i neobsazené stavy. U polovodičů musí kvantum stačit k tomu, aby elektron překonal zakázaný pás nebo rozdíl energií mezi hranou některého z pásů a příměsovou hladinou v zakázaném pásu). Pravděpodobnost absorpce je pak dána hustotou počátečních i koncových stavů a pravděpodobností přechodu mezi nimi.

Podmínka emise: konečná hladina E_f se nachází alespoň na hladině vakua, tj. její rozdíl proti Fermiově hladině E_F je alespoň roven hodnotě výstupní práce χ . K tomu je třeba, aby mělo pohlcené kvantum velikost větší nebo rovnou vzdálenosti hladiny E_i od hladiny vakua. Při výstupu elektronu z látky se přebytek jeho energie nad hladinou vakua E_{vak} projeví jako kinetická energie E_{kin} . Nejmenší kvantum, vedoucí k emisi fotoelektronu s nulovou kinetickou energií - práh fotoemise $h\nu_0$ - je rovno vzdálenosti nejvyšší obsazené hladiny od E_{vak} . U kovů je nejvyšší obsazenou hladinou E_F a $h\nu_0 = \chi$.

Fotoelektrony mohou být využity:

a) Ve fotodetektorech - objemových (např. polovodičové fotodiody) nebo povrchových (fotokatody fotonásobičů) jako zdroj informace o dopadajícím záření. Charakteristikami fotokatod jsou: dlouhovlnná mez, integrální citlivost (vztažená k viditelnému světlu, udávaná obvykle v $\mu A/Lm$), spektrální charakteristika (vztažená k energii záření, udávaná v $\mu A/W$) a kvantový výtěžek (počet vzniklých elektronů na jeden dopadající foton). Jako fotokatody jsou používány kovové i polovodičové materiály, pro dosažení vhodných parametrů je jejich povrch složitě upravován. Dosahují hodnot citlivosti až cca 3000 $\mu A/Lm$ ([16 i], fotokatoda s negativní afinitou na bázi GaAs).

b) V měničích optického signálu na signál elektrický.

c) Ve zdrojích elektronů (fotokatodách), nezatěžujících elektrovakuový systém žhavením, resp. galvanickým kontaktem.

d) Jako zdroj informace o povrchové oblasti látky. Metody, ve kterých je sledováno energetické rozdělení fotoelektronů, nesou název fotoelektronové spektroskopie.

Fotoelektronové spektroskopie.

Zdroje monochromatického záření.

Pro běžná laboratorní měření, při kterých potřebujeme znát energii dopadajících fotonů, se k osvětlení povrchu nejčastěji používá zdrojů čárového spektra. Jsou to hlavně:

laser - zdroj s nízkou energií fotonů. Velikost kvanta $h\nu$ nepřesahuje hodnotu $\sim 3,6$ eV; ani při použití např. zdvojovače frekvencí se nedosahuje energií vyšších než 6 eV. Je to ovšem zdroj výhodný pro svou monochromaticnost a dobrou kolimovanost.

výbojky - zdroje záření s nízkou energií do ~ 40 eV, s malou šířkou čáry (do 20 meV, tj. čára je užší než je např. šířka píků fotoelektronů způsobená analyzátor).
Nejobvyklejší výbojky:

Viditelné světlo: Na.....2,1 eV
Hg.....2,23 eV

Blízká UV oblast: Hg.....6,7 eV

Vakuové UV záření: H - Lymanova serie, čára α 10,2 eV
Ne I16,8 eV
He I21,1 eV
He II40,8 eV

rentgenky - zdroje záření s vysokou energií, schopné vybudit fotoelektrony z vnitřních atomárních hladin.

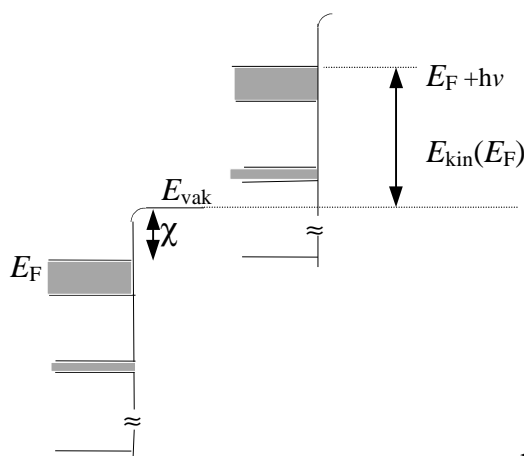
Rentgenové záření: K_{α} Al.....1486,6 eV (šířka čáry 0,85 eV)

K_{α} Mg.....	1253,6 eV (0,7 eV)
M_{ξ} Zr.....	131,4 eV (~1 eV)
K Be.....	108,9 eV (~1 eV)

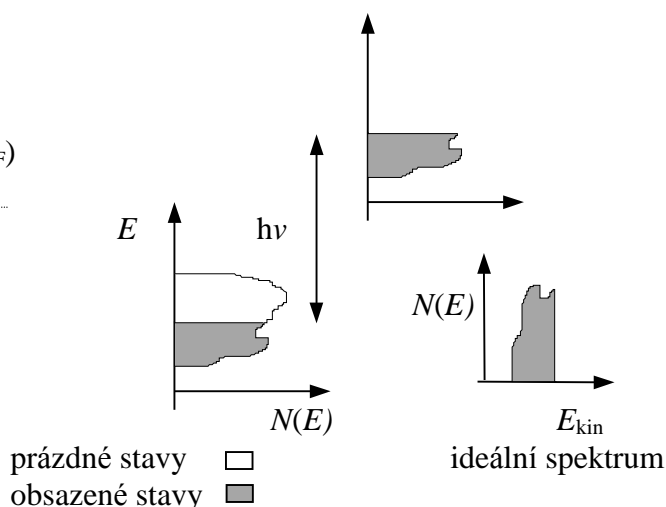
Ve velkých laboratorních komplexech se prosazuje synchrotronové záření, jehož hlavní výhodou je velká intenzita - o několik řádů vyšší než intenzita výbojek a rentgenek - a široký obor spojitě proměnných energií (až po energie nad 10 keV); záření je polarizované. K výběru záření o požadované vlnové délce je ovšem nutno pracovat s monochromátory.

Spektroskopie:

Vycházejí z představy, podle níž se spektrum energetických hladin látky obsazených elektrony „přenes“ do vakua prostřednictvím fotoelektronů, které všechny vznikly adsorcí stejného kvanta $h\nu$ (obr.2.1). Toto spektrum se pak „prohlédne“ pomocí analyzátoru. Výsledný obraz bude ovšem zkreslen jak vlivem toho, že absorpce fotonů



obr.2.1a
energetické schéma



obr.2.1b
hustoty stavů $N(E)$

neprobíhá na všech elektronových stavech se stejnou pravděpodobností, tak skutečností, že pravděpodobnost výstupu fotoelektronů do vakua závisí na jejich energii. Kromě toho budou elektrony, které na dráze k povrchu ztratily část své energie, vytvářet pozadí měřeného spektra.

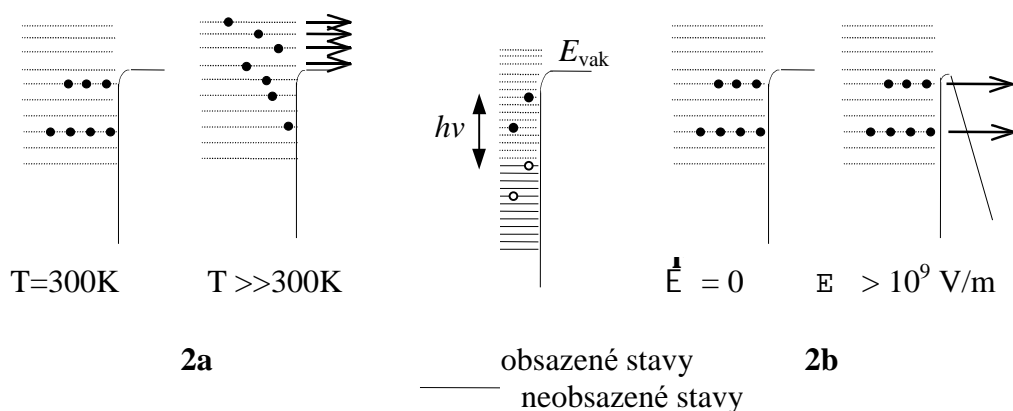
Výstup elektronů do vakua můžeme rozdělit do dvou nezávislých kroků: jeden je tvořen transportem z místa vzniku k povrchu a druhý je představován přechodem přes povrchovou bariéru. Nepružné srážky, které může elektron během transportu utrpět, vedou ke ztrátám energie charakteristickým - ty mají pro všechny elektrony stejnou velikost (jde o ionizaci vnitřních hladin atomů, vybuzení plazmonů, vybuzení vibračních spekter adsorbátu) nebo necharakteristickým - srážky s valenčními a vodivostními elektrony mohou vést k libovolné velikosti energetické ztráty. Pravděpodobnost srážek souvisí s energií elektronu, počet srážek závisí na délce jeho dráhy potřebné k dosažení povrchu, tj. na hloubce jeho vzniku. Výsledná úniková hloubka pak představuje jeden z parametrů, určujících povrchovost metody. Druhým je hloubka průniku záření do látky. Úniková hloubka fotoelektronů je podstatně menší - a tedy rozhodující. Dosáhl-li elektron povrchu s

energií dostatečnou k překonání povrchové bariéry, vystupuje do vakua s pravděpodobností danou poměrem jeho energie a elektronové afinity E_a emitujícího materiálu. Podrobněji budou tyto procesy probrány v příští kapitole.

Vymezení jednotlivých typů fotoelektronových spektroskopii (podprahová, prahová, UPS, XPS=ESCA) souvisí s energií budícího záření, se kterým pracují. Tím je také určeno, jaká část energetického spektra látky může být příslušnou metodou zkoumána.

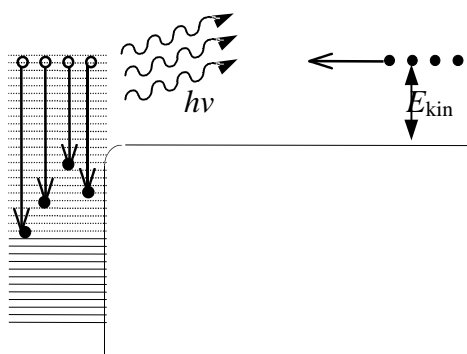
Podprahové spektroskopie: $h\nu < h\nu_0$

Kvantem o velikosti menší než je práh fotoemise může být elektron přenesen na některou z hladin mezi Fermiovou hladinou a hladinou vakua. Pravděpodobnost takového kroku odpovídá hustotě neobsazených stavů v tomto intervalu energií a je tedy metodou jejich zkoumání. Příslušné fotoelektrony ovšem zůstávají v látce; abychom je mohli analyzovat jako fotoelektrony, musíme použít k jejich emisi do vakua dalšího činidla. Může to být buď zvýšení teploty sledovaného vzorku, vedoucí k termoemisi elektronů excitovaných absorpcí záření (obr.2.2a) nebo aplikace silného elektrického pole \vec{E} , vedoucí k tunelové emisi excitovaných elektronů (obr.2.2b).



obr.2.2

V obou případech - při dodatečné excitaci teplotou nebo polem - je výsledná informace o neobsazených stavech podávána ve zkreslené formě. V prvním případě je to proto, že za vysoké teploty rozdělení elektronů podle tepelné energie nezanedbatelně „rozmazává“ jejich původní rozdělení, vzniklé excitací elektromagnetickým zářením. Ve druhém případě je rozdělení emitovaných elektronů značně ovlivněno tím, že pravděpodobnost jejich tunelování je silně (exponenciálně) závislá na šířce i výšce bariéry a tedy i na poloze hladiny, z níž vystupují.

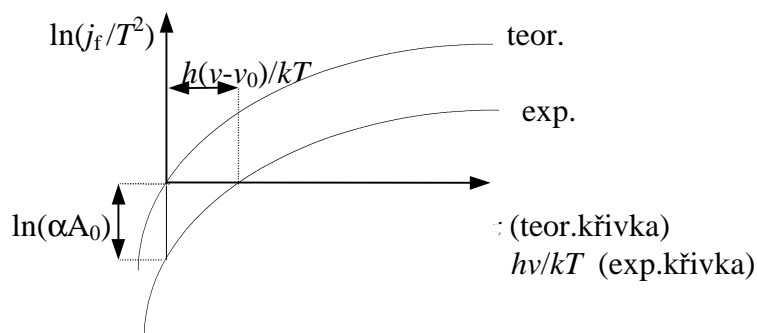


obr.2.3

K mapování neobsazených stavů je spíše používána **inversní fotoelektronová spektroskopie**, která využívá zářivých elektronových přechodů na nižší hladiny. Na vzorek dopadají elektrony o známé energii, při jejich přechodu na nižší neobsazené hladiny jsou vyzařovány fotony (obr.2.3). Jedním z hlavních faktorů, které určují intenzitu toku fotonů o různých energiích, je hustota odpovídajících stavů.

Prahové spektroskopie: $h\nu \sim h\nu_0$

Osvětíme-li povrch zářením o laditelné vlnové délce, je při její postupné změně možno najít takovou hodnotu, při níž se právě objeví fotoelektrony - tj. najít práh fotoemise $h\nu_0$. Tento práh je ovšem ostře určen jen při velmi nízkých teplotách vzorku;



obr.2.4

za normálních okolností (za pokojové teploty) se fotoelektrony objevují i při energiích fotonů nižších než je $h\nu_0$. Pro kovové materiály a pro energie absorbovaných fotonů z blízkosti prahu byla Fowlerem a Dubridgem vypracována teorie, umožňující vyjádřit fotoelektronový proud jako funkci energie fotonů $h\nu$ a teploty vzorku. Teorie zavádí řadu zjednodušujících předpokladů: chování elektronů je popsáno Sommerfeldovým modelem, elektrony excitované z blízkosti Fermiho hladiny si i po emisi do vakua zachovávají původní rozdělení podle energií: energie jsou jen zvětšeny o $h\nu$ a jejich počet je α -násobně snížen. Veličina α představuje pravděpodobnost excitace, konstantní v uvažovaném intervalu energií. Výsledný vztah pro hustotu proudu fotoelektronů j_f má tvar

$$j_f = \alpha A_0 T^2 \cdot f(x) \tag{2.1}$$

x je redukovaná proměnná $x=(\nu-\nu_0).h\nu/kT$, A_0 je Sommerfeldova konstanta $A_0=4\pi emk^2/h^3$. Pro funkci $f(x)$ je možno použít řady

$$\begin{aligned} f(x) &= e^x - e^{2x}/2^2 + e^{3x}/3^2 - \dots & x \leq 0 \\ f(x) &= x^2/2 + \pi^2/6 - e^{-x} + e^{-2x}/2^2 - \dots & x \geq 0 \end{aligned}$$

Výraz (2.1) se používá v logaritmickém tvaru

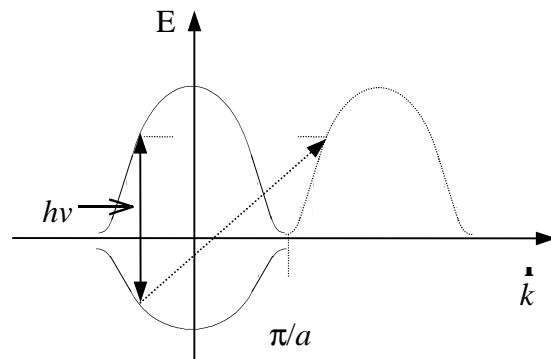
$$\ln(j_f/T^2) = \ln(\alpha A_0) + \ln(f(x)) \quad (2.2)$$

a porovnává se graficky s experimentálně zjištěnou křivkou $\ln(j_f/T^2) = f(v,T)$ (obr.2.4). Z posunutí teoretické a experimentální křivky na ose x určíme práh fotoemise v_0 , z posunutí na ose y pravděpodobnost absorpce fotonů α .

Fotoelektronové spektroskopie UPS a XPS.

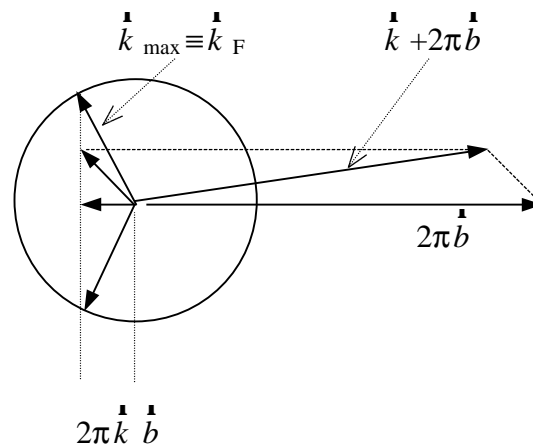
Ultrafialová fotoelektronová spektroskopie - UPS :

Fotony o energiích cca 4 - 40 eV dovolují excitaci elektronů z valenčního pásu a z povrchových stavů, případně z vazebných orbitů atomů adsorbovaných na povrchu. Tato skutečnost vymezuje okruh aplikací. Různé modifikace metody, z nichž základní jsou úhlově integrovaná UPS a úhlově rozlišená UPS - ARUPS (**angle resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy**) dovolují studovat elektronové stavy, změny objemových i povrchových stavů při rekonstrukci povrchu nebo při adsorpci, provádět identifikaci molekulárního adsorbátu, sledovat charakteristické energie vazeb v molekulách a jejich změny během chemických reakcí na povrchu (rozpad, syntéza).



obr.2.5

Průnik fotonů do látky je velký, proto je povrchovost metody určena střední volnou dráhou vystupujících elektronů. Protože jejich energie v látce mají hodnoty do ~ 40 eV nad Fermiho mezí, činí jejich střední volná dráha desítky až stovky Å. Mapují tedy povrch a část přilehlého objemu. Vystupující elektrony jsou pomalé a proto se snadno termalizují, ale bez význačných charakteristických ztrát (s výjimkou vibračních spekter adsorbátu).



obr.2.6

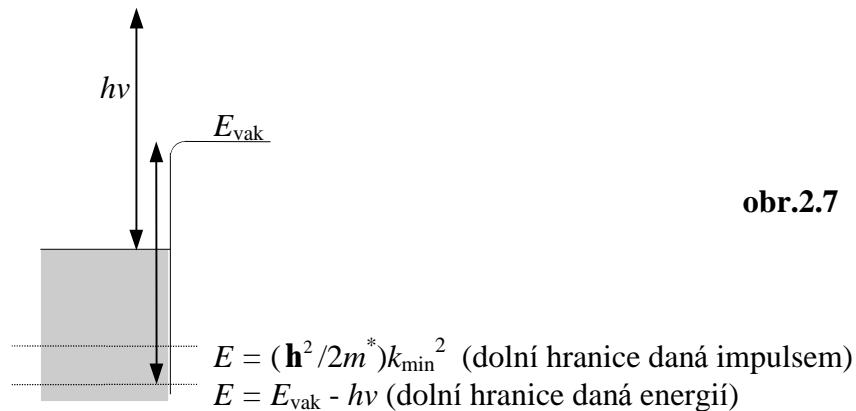
Při studiu elektronových stavů se velmi zřetelně uplatní pravidla absorpce. Nejpravděpodobnější jsou přímé přechody mezi pásy - $\Delta E = h\nu$, $\mathbf{k} = \mathbf{k} + 2\pi\mathbf{b}$ (obr.2.5). Body odpovídající těmto požadavkům musí ležet na dispersních křivkách.

Vztah mezi energií a vlnovým vektorem můžeme vyjádřit výrazem pro téměř volné elektrony $E = (\hbar^2/2m^*)k^2$ (m^* je efektivní hmotnost elektronu) a bude platit

$$(\hbar^2/2m^*)[(\mathbf{k} + 2\pi\mathbf{b})^2 - k^2] = h\nu$$

$$2\pi\mathbf{k} \cdot \mathbf{b} = (m^*/\hbar^2)h\nu - 2\pi^2b^2 \quad (2.3)$$

tj. skalární součin vlnového vektoru \mathbf{k} a 2π -násobku vektoru reciproké mřížky \mathbf{b} je určen velikostí tohoto vektoru b^2 a velikostí absorbovaného kvanta $h\nu$. Pro určitý vektor \mathbf{b} a pro určitou hodnotu energie fotonů je tedy velikost výše uvedeného skalárního součinu dána a velikost vlnového vektoru elektronu je omezena nejen shora (poslední obsazená hladina, k_F), ale i zdola ($k_{\min} \parallel \mathbf{b}$). V úhlově nerozlišené spektroskopii, kde

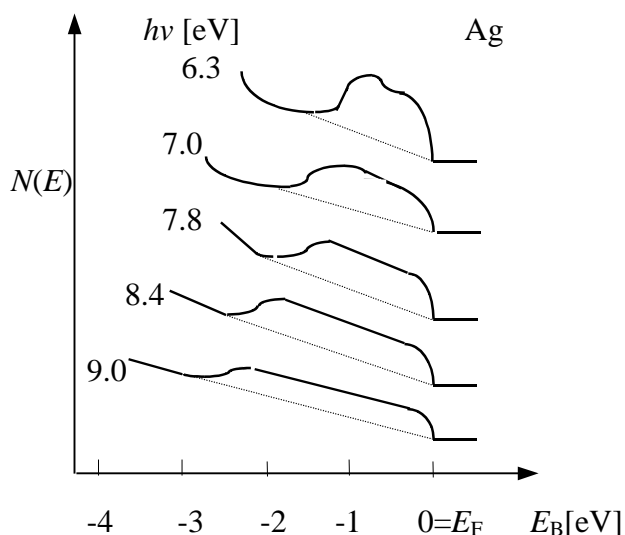


současně registrujeme fotoelektrony emitované do různých směrů, bude dolní hranice energií odpovídat nejmenšímu skalárnímu součinu. Situaci schematicky znázorňuje obr.2.7, ve kterém bylo použito jednoduchého pásového modelu.

Výše uvedený model absorpce elektromagnetického záření vysvětluje současně dvě skutečnosti: 1) spektrum fotoelektronů emitovaných z valenčního pásu nese málo charakteristických rysů, rozdělení podle hustoty stavů je značně zkreslené. 2) Spektrum nemusí obsáhnout celý pás ani při dostatečně krátké vlnové délce záření, dolní hranice přitom závisí na energii $h\nu$ (viz vztah (2.1)). Oba výsledky jsou demonstrovány na obr.2.8, převzatém (nepřesně) z [4, obr. 3.50, str. 217]. Pro energii je zde použito konvenční škály obvyklé ve fotoelektronových spektroskopiích: v energetickém rozdělení mají největší energii elektrony emitované z Fermiovy hladiny. Těm je přiřazena nula stupnice, takže energie ostatních elektronů jsou záporné a znamenají jejich vazebnou energii E_B odečítanou od hladiny E_F .

Podrobnější informace o elektronových stavech v látce můžeme získat pomocí úhlově rozlišené spektroskopie, ARUPS. Jak je vidět z obr.2.7, směr a velikost vlnového vektoru $\mathbf{k} + 2\pi\mathbf{b}$, s nímž

elektron z látky vystupuje, jsou určeny geometrickým směrem (\hat{b}) a původním vlnovým vektorem \hat{k} . Při znalosti krystalické struktury a orientace



obr.2.8

zkoumaného povrchu tedy můžeme každé hodnotě energie fotoelektronu přiřadit i vlnový vektor, tj. najít disperzní zákon elektronů valenčního pásu. Přiřazení je jednoznačné jen vzhledem ke složce vlnového vektoru rovnoběžné s povrchem $k_{||}$, protože složka k povrchu kolmá, k_{\perp} , je zpochybněna tím, že periodičita krystalu ve směru kolmém k povrchu může být narušena rekonstrukcí. Na spektrech ARUPS je možno odlišit objemové a povrchové stavy: povrchové stavy se vyskytují v gapu objemových stavů a jsou velmi citlivé na povrchové znečištění. Příklady spekter a disperzních křivek jsou např. v [4, obr. 3.52 a 3.53, str. 219 a 220].

Disperzní křivky v konkrétních krystalografických směrech (včetně projekce objemových stavů) jsou uvedené např. v [3, obr.4.44, str.103]. V krystalografii povrchu - stejně jako v krystalografii objemu - jsou jednotlivé směry popisovány konvenčními symboly, které označují body a osy význačné z hlediska symetrie konkrétní krystalické struktury.

Při studiu adsorpce dává cenné informace i úhlově integrovaná spektroskopie. Tyto informace se obvykle získávají z rozdílových spekter, vytvořených tak, že od spektra povrchu s adsorbátem odečteme spektrum čistého povrchu. Přitom vyniknou rozdíly, které vznikly a) odlišným obsazením stavů valenčního pásu substrátu, b) změnami ve valenčním pásu vyvolanými vazbou adsorbátu k povrchu a c) přítomností obsazených orbitů adsorbovaných atomů (molekul). Příklady jsou na obr.2.9, 2.10 (nepřesně převzaté obrázky [4, obr.3.58 a 3.60, str.234 a 234]). oba získané s použitím čáry He I.

Na obr.2.9 jsou spektra

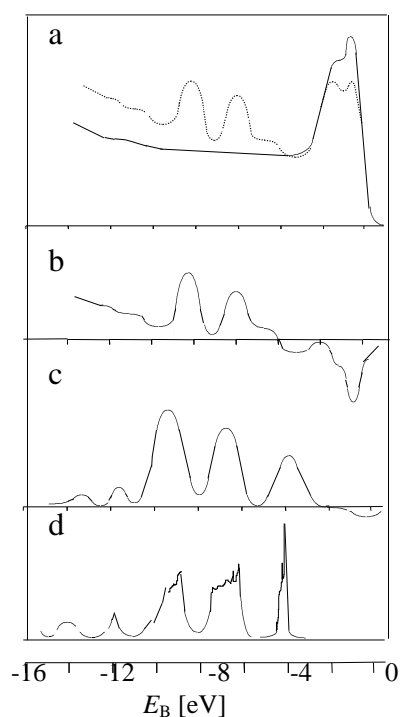
- 1) povrchu Ni (111) (2.9a, plná čára)
- 2) Ni (111) s povrchovou vrstvou benzenu, C_6H_6 (2.9a, čárkovaně), adsorpce při teplotě 300 K
- 3) rozdílové spektrum (2,9b)

4) Ni (111) s kondenzovanou povrchovou vrstvou C_6H_6 (2.9c), adsorpce (kondenzace) při teplotě 150 K a tlaku 0,1 Pa

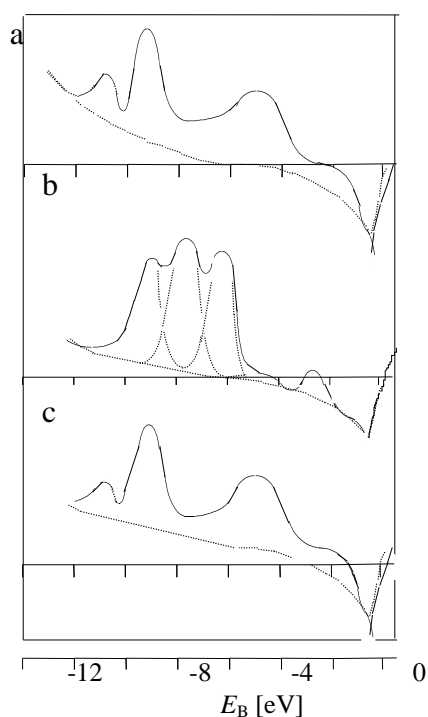
5) C_6H_6 v plynné fázi (2.9d), stupnice je posunuta tak, aby se vyrovnal jak rozdíl mezi výstupní prací a ionizačním potenciálem, tak vliv relaxačních procesů probíhajících při

emisi elektronu v pevné látce. Tím se srovnaly pozice píků tohoto spektra s pozicemi píků spektra C_6H_6 vázaného na povrchu Ni (111).

Odlišnosti spektra C_6H_6 od spektra čistého Ni odpovídají jak molekulárním orbitům molekul C_6H_6 (píky nad osou), tak částečnému vyprázdnění valenčních stavů Ni (píky pod osou).



obr.2.9



obr.2.10

Na obr.2.10 jsou rozdílová spektra uhlovodíků na Ni (111):

1) po expozici čistého povrchu množstvím 1,2 L acetylenu C_2H_2 při teplotě ~ 100 K (2.10a)

2) po expozici čistého povrchu množstvím 1,2 L etylenu C_2H_4 při teplotě ~ 100 K (2.10b)

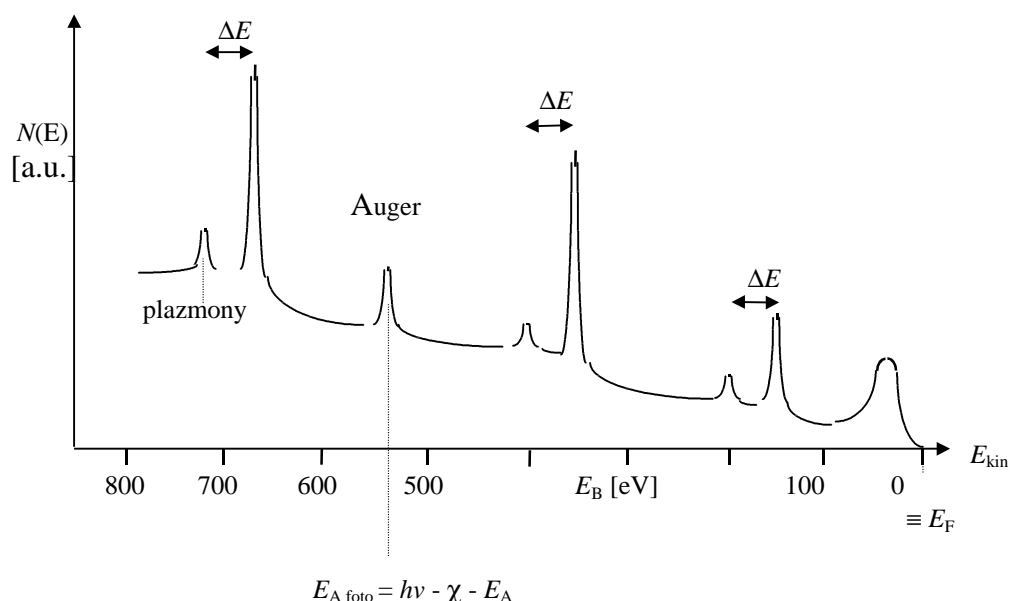
3) po vyhřátí Ni s etylenem na teplotu ~ 230 K (2.10c).

Srovnání se spektry C_2H_2 a C_2H_4 v plynné fázi potvrzuje totožnost uvedených uhlovodíků. Přejít vyhřátím od spektra 2.10b ke spektru 2.10c potvrzuje dehydrogenaci etylenu. Množství 1L odpovídá expozici (tj. součinu tlaku plynu a doby působení) rovné 10^{-6} torr.s.

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie - XPS :

Při použití rtg. záření stačí jeho energie k tomu, aby byly ionizovány vnitřní hladiny atomových zbytků. Např. čarou K_{α} Al o energii 1486,6 eV můžeme ionizovat hladiny K všech prvků, jejichž atomární číslo Z je menší než 13 (Al má $Z=13$), hladiny L prvků se $Z < 36$ atd. Vazebné energie hladin jednotlivých prvků jsou např. v [4], obr. 3.15, str. 143. Na spektru fotoelektronů (obr.2.11) se objeví píky při energiích $E_B = h\nu - \chi - E_{\text{kin}}$, E_B je opět vazebná energie odečítaná od E_F . Protože se energie vnitřních hladin jednotlivých prvků liší, je možno pomocí těchto píků prvky identifikovat a metodu použít k chemické analýze (odtud název ESCA - Electron Spectroscopy for Chemical Analysis).

Pravděpodobnost ionizace hladin je obvykle určována prostřednictvím tabelovaných hodnot účinných průřezů ionizace fotony; tato pravděpodobnost roste pro jednotlivé hladiny s růstem atomového čísla. Účinné průřezy pro fotony o energii 1.5 keV jsou např. v [4], obr. 3.16, str. 146.



obr.2.11

Za charakteristické ztráty je považováno:

- 1) vybuzení vibračních stavů molekulárního adsorbátu (energie ΔE je 50-500 meV)
- 2) vybuzení plazmonů (energie ΔE je 5-60 eV)
- 3) ionizační ztráty vzniklé tím, že fotoelektron vybudí při transportu látkou elektron z vnitřní hladiny.

Píky charakteristických ztrát jsou proti píků elektronů, které byly emitovány beze ztrát, posunuty směrem k nižším (vyšším záporným) energiím o ΔE . Je zřejmé, že při běžném rozlišení jsou viditelné pouze píky plazmonů a píky ionizačních ztrát.

Poloha píku Augerových elektronů je určena jen příslušným Augerovým procesem a nezávisí na tom, kterými elektrony byl proces vybuzen. Protože je však používána jiná škála než při běžné Augerově spektroskopii, kdy měříme kinetickou energii E_A Augerových elektronů, přísluší Augerovým píkům na fotoelektronovém spektru jiná hodnota energie (označíme ji $E_{A \text{ foto}}$). Kinetickou energii E_A (udávanou v tabulkách) z ní můžeme určit vztahem $E_A = h\nu - \chi - E_{A \text{ foto}}$.

Polohy píků fotoelektronů z vnitřních hladin jsou, jak již bylo řečeno, charakteristické pro daný prvek. Můžeme však z nich získat i další informace: např. poloha hladiny, z níž jsou fotoelektrony excitovány, závisí na chemickém okolí příslušného atomu. Poloha určitého píku atomárně čisté látky se tedy bude lišit (až o několik eV) od polohy téhož píku, daného atomy téhož prvku ve sloučenině. Rozdíl jejich poloh je nazýván chemický posuv a je používán k experimentálnímu stanovení chemického okolí atomu.

Na tvar a polohu píků mají dále vliv relaxační procesy, provázející ionizaci vnitřní hladiny.

Ke kvantitativní analýze je obvykle používáno metody standartů.

Protože se rentgenové záření absorbuje jen slabě, je povrchovost metody dána transportem fotoelektronů: pro elektrony o energii cca 1 keV činí v kovech střední volná dráha neelastických interakcí cca 2,5 nm, mohou tedy elektrony nést příslušné informace z hloubky odpovídající asi 10 atomárním vrstvám.