

**Федеральное агентство по образованию
Московский инженерно-физический институт
(государственный университет)**

В.И. Троян, М.А. Пушкин, В.Д. Борман, В.Н. Тронин

**ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ
НАНОСТРУКТУР И ПОВЕРХНОСТИ
ТВЕРДОГО ТЕЛА**

Под редакцией В.Д. Бормана

Рекомендовано УМО «Ядерные физика и технологии»
в качестве учебного пособия для студентов
высших учебных заведений

**МОСКВА
2008**

УДК 539.2 (075)

ББК 22.36я7

ф50

Троян В.И., Пушкин М.А., Борман В.Д., Тронин В.Н.
Физические основы методов исследования наноструктур и поверхности твердого тела / Под ред. В.Д. Бормана: Учебное пособие. – М.: МИФИ, 2008. – 260 с.

В книге представлены физические основы экспериментальных методов, являющихся базовыми в исследованиях наноструктур и поверхности твердого тела: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, оже-электронная спектроскопия, спектроскопия рассеяния медленных ионов, сканирующая зондовая микроскопия и дифракция медленных электронов. Набор этих методов позволяет проводить исследования структурных, электронных и магнитных свойств нанобъектов и поверхности.

Для специалистов в области физики поверхности и наноструктур, аспирантов и студентов старших курсов физических специальностей университетов.

Пособие подготовлено в рамках Инновационной образовательной программы.

Рецензент д-р физ.-мат. наук, проф. А.П. Менушенков.

ISBN 978-5-7262-1020-3

© Московский инженерно-физический институт (государственный университет), 2008

Оглавление

Предисловие.....	6
Глава 1. Введение	14
1.1. Классификация методов исследования наноструктур и поверхности твердого тела.....	14
1.2. Сверхвысокий вакуум.....	19
Глава 2. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.....	31
2.1. Общие замечания	31
2.2. Физические принципы РФЭС	32
2.3. Качественный анализ спектров.....	36
2.3.1. Спектроскопические обозначения уровней.....	36
2.4. Количественный анализ спектров. Расчет интенсивности.....	38
2.4.1. Характеристика процесса фотоионизации	39
2.4.2. Характеристика образца.....	42
2.4.3. Аппаратный фактор.....	45
2.4.4. Интенсивность фотоэлектронной линии	47
2.5. Количественный анализ спектров. Расчет энергии связи	50
2.6. Структура РФЭ спектров.....	59
2.6.1. Первичная структура РФЭ спектров.....	60
2.6.1.1. Остовные уровни.....	60
2.6.1.2. Спин-орбитальное расщепление уровней	68
2.6.1.3. Валентные уровни.....	70
2.6.1.4. Серии оже-переходов, возбуждаемых рентгеновским излучением	73
2.6.1.5. Сдвиг фотоэлектронных и оже-электронных линий	76
2.6.2. Вторичная структура РФЭ спектров	86
2.6.2.1. Ложные пики низкой интенсивности	86
2.6.2.2. Истинные пики вторичной структуры РФЭ спектров... ..	88
2.6.3. Эффект статической зарядки непроводящих образцов	98
2.7. Аппаратура для РФЭС.....	100
2.7.1. Источник рентгеновского излучения.....	101
2.7.2. Энергоанализатор.....	108
2.7.3. Детектор электронов	113
2.8. Использование метода РФЭС в исследовании наноструктур и поверхности твердого тела.....	114
2.8.1. Образование наноструктур на поверхности Si (100), индуцированное адсорбцией кислорода.....	114
2.8.2. Прямое наблюдения монослойного роста оксидных слоев на поверхности Si(100) на начальной стадии окисления с помощью РФЭС	117

2.8.3. Исследование кинетики роста островков оксидной фазы на поверхности Ni в окрестности точки Кюри	118
2.8.4. Анализ химического состава ПАН-волокна	120
2.8.5. Эволюция электронной структуры нанокластеров благородных металлов	122
2.8.6. Исследование наноразмерных слоев методом РФЭС с угловым разрешением	126
2.9. Контрольные вопросы к главе 2	128
Глава 3. Оже-электронная спектроскопия.....	129
3.1. Общие замечания и историческая справка	129
3.2. Физические основы ОЭС.....	130
3.3. Общий вид электронного спектра в ОЭС	133
3.4. Расчет кинетической энергии оже-электрона.....	134
3.5. Форма оже-электронных спектров	136
3.6. Тонкая структура оже-электронных спектров.....	140
3.7. Интенсивность спектральных линий оже-электронов.....	141
3.8. Количественный анализ оже-электронных спектров	145
3.9. Сравнение характеристик ОЭС и РФЭС.....	145
3.10. Аппаратура для ОЭС	147
3.11. Использование метода ОЭС в исследовании наноструктур и поверхности твердого тела.....	147
3.12. Контрольные вопросы к главе 3	149
Глава 4. Спектроскопия рассеяния медленных ионов	150
4.1. Общие замечания	150
4.2. Физические основы СРМИ	152
4.3. Общий вид обзорного спектра РМИ	154
4.4. Интенсивность спектральных линий. Сечение рассеяния	157
4.5. Эффект нейтрализации ионов.....	158
4.6. Структурные эффекты в СРМИ.....	163
4.6.1. Эффект затенения	164
4.6.2. Эффект многократного рассеяния.....	167
4.6.3. Применение метода СРМИ для определения степени покрытия поверхности	170
4.6.4. Влияние структуры поверхности на линии спектров РМИ	172
4.7. Аппаратура СРМИ.....	172
4.8. Использование метода СРМИ в исследовании наноструктур и поверхности твердого тела.....	175
4.8.1. Исследование <i>in situ</i> эволюции электронной структуры наноразмерных слоев HfO_2 при отжиге в вакууме	175
4.8.2. Исследование начальной стадии окисления поверхности никеля.....	176

4.8.3. Возбуждение электрон-дырочных пар в процессе рассеяния ионов на поверхности нанокластеров Au	178
4.8.4. Исследование релаксации поверхности Ag(111) при нагреве методом СРБИ	180
4.9. Контрольные вопросы к главе 4	182
Глава 5. Сканирующая зондовая микроскопия	183
5.1. Введение	183
5.2. Физические основы СТМ	187
5.3. Аппаратура для СТМ	203
5.4. Физические основы АСМ	207
5.5. Использование методов СЗМ в исследовании наноструктур и поверхности твердого тела	212
5.6. Контрольные вопросы к главе 5	229
Глава 6. Дифракция медленных электронов	230
6.1. Введение	230
6.2. Кристаллография поверхности	230
6.2.1. Трехмерные кристаллические решетки	230
6.2.2. Двумерные кристаллические решетки	233
6.2.3. Индексы Миллера для атомных плоскостей	235
6.3. Дифракция на кристаллической решетке	238
6.3.1. Дифракция на трехмерной решетке	238
6.3.2. Дифракция на двумерной решетке	241
6.4. Аппаратура, геометрия и структурные эффекты в ДМЭ	244
6.4.1. Влияние дефектов, доменной структуры и кластеров на поверхности	247
6.4.2. Учет тепловых колебаний атомов решетки	249
6.5. Использование метода ДМЭ в исследовании наноструктур и поверхности твердого тела	250
6.6. Контрольные вопросы к главе 6	254
Задачи	255
Список рекомендуемой литературы	256

Предисловие

Настоящая книга посвящена изложению физических основ экспериментальных методов, используемых при создании объектов нанометрового размера, наноструктурированных веществ и при изучении их свойств. Интерес к этим методам связан с тем, что современное развитие техники во многом определяется возможностями нанотехнологий. Под нанотехнологиями понимают методы формирования и использование новых необычных свойств объектов нанометрового размера и веществ, структурированных в нанометровом масштабе ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$). Нижняя граница размеров (хотя бы в одном измерении) нанобъектов определяется размерами атома, а верхняя граница – размерами $<100 \text{ нм}$, при которых свойства нанобъектов не совпадают со свойствами массивных тел.

В последние два десятилетия в русскоязычной литературе были опубликованы книги [1-6] по физике поверхности и наноструктур, в которых излагаются основы методов исследования наноструктур и поверхности твердых тел, однако в них не содержится систематического изложения этих методов. Настоящая книга может восполнить этот пробел. Вместе с тем в последние десятилетия было опубликовано много оригинальных работ, посвященных развитию и применению физических методов исследования наноструктур. В настоящей книге делается попытка систематического изложения общих основ методов исследования наноструктур, приводятся примеры их использования для изучения геометрии, структуры нанобъектов, атомного состава и химических связей, процессов, проходящих в наносистемах при их формировании. Собранный и обобщенный в книге материал предполагается использовать в качестве учебного пособия для студентов старших курсов, обучающихся по специальностям «Физика кинетических явлений», «Физика конденсированного состояния», «Физика плазмы» и других специальностей, в которых используются эти физические методы, а также для аспирантов и специалистов организаций, занимающихся разработкой нанотехнологий.

В настоящее время нанотехнологии позволяют создавать наноразмерные объекты, такие как нанопроволоки, нанокристаллы, кластеры (квантовые точки), многослойные пленочные структуры, которые находят применение в разработках нового поколения электронных устройств, оптоэлектроники, фотоники, спинтроники и

создании сверхплотной магнитной памяти, при создании квантового компьютера, катализаторов химических реакций, сенсоров. Ведутся активные исследования по разработке технологии получения фуллеренов, углеродных нанотрубок, наноструктурированных органических и полимерных материалов, углеродных волокон, использование которых, в силу высокой удельной прочности, позволит заменить традиционные конструкционные материалы на композитные. Современные методы получения пористых тел с нанометровым размером пор и методы модифицирования поверхности позволяют создать новые устройства для получения газообразного топлива, нетрадиционной энергетики, устройств аккумуляирования и преобразования механической энергии. Наноматериалы и нанотехнологии открывают новые возможности в механике трения, робототехнике, электромеханике, биотехнологии и медицине.

Наноструктурированные материалы, сплавы, пористые тела были известны сравнительно давно. Как пример можно привести алюминиевые сплавы для атомной и авиационной техники и пористые фильтры для разделения изотопов. Такие пористые фильтры с размером пор ~ 10 нм были использованы в 40–50-х годах прошлого столетия в крупном промышленном масштабе для изотопного обогащения урана методом газовой диффузии, что обеспечило решение оборонных задач и создание атомной энергетики.

Взрывообразное развитие в мире исследований свойств и разработок технологий получения и применения наноструктур и наноструктурированных материалов возникло в настоящее время во многом в силу появления доступной техники контроля структуры и геометрии, атомного и химического состава, необходимых при разработке методов создания объектов, содержащих малое количество атомов. Многие из этих методов разрабатывались с середины прошлого века для исследований в области физики поверхности. Переход к широким исследованиям нанообъектов стал возможен после появления в 1981 году первого сканирующего туннельного микроскопа (Г. Рорер, Э. Руска и Г. Бинниг, Нобелевская премия 1986 г.) и последующего серийного изготовления таких приборов. Эти приборы позволяют исследовать нанообъекты с разрешением по плоскости поверхности ~ 0.1 нм и в перпендикулярном к плоскости направлении ~ 0.01 нм.

Книга состоит из введения и пяти основных глав, каждая из которых посвящена одному методу исследования. Это методы рент-

геновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), оже-электронной спектроскопии (ОЭС), спектроскопии рассеяния медленных ионов (СРМИ), сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) и дифракции медленных электронов (ДМЭ). Как правило, в исследованиях и технологических разработках используются одновременно несколько из этих методов. Дополнительно к ним используют методы просвечивающей и растровой электронной микроскопии, более тонкие спектроскопические методы анализа протяженной тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения (EXAFS) и околопороговой структуры рентгеновского спектра поглощения (XANES), а так же масс-спектрометрические методы. Это позволяет контролировать все необходимые параметры наночастиц и наноструктур. Например, использование методов РФЭС и СЗМ позволяет контролировать атомный и химический состав при исследовании геометрии нанобъекта, его структуры, дефектов, электронных свойств.

Во второй главе обсуждаются физические принципы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. В этом разделе изучается распределение по кинетическим энергиям электронов, образующихся в результате фотоэффекта, вызванного облучением образца характеристическим рентгеновским излучением с энергией кванта ~ 1 кэВ. В силу малой длины пробега фотоэлектронов ($\lambda \sim 1$ нм для металлов и полупроводников) анализируется спектр фотоэлектронов, вышедших из приповерхностной области образца, толщиной $d \sim \lambda$. В спектре фотоэлектронов наблюдаются линии, характерные для фотоэлектронной эмиссии из определенных квантовых состояний атомов, что позволяет проводить анализ состава как поверхности, так и приповерхностного слоя. В тексте подробно анализируются возможности количественного анализа атомного состава, структура спектров, «ложные» линии, сдвиги линий атомов, находящихся в различных химических соединениях. Анализ таких линий позволяет установить химический состав образца. В тексте приведено также описание основных элементов рентгеновского фотоэлектронного спектрометра.

В этой книге приводятся примеры применения метода РФЭС для исследования механизма послыонного роста оксида кремния на кремнии и влияния флуктуаций магнитного момента магнетика в окрестности точки Кюри на скорость окисления поверхности магнетика, а также в комбинации с методом атомно-силовой микро-

скопии для исследования наноструктурирования поверхности кремния, индуцированного адсорбцией кислорода, и зависимости от размера нанокластера энергии связи и асимметрии остовных линий, связанной с рождением электрон-дырочных пар вылетающим из кластера фотоэлектроном.

Необходимо отметить, что метод РФЭС позволяет установить атомный и химический состав образца с пространственным разрешением по поверхности образца до 100 нм. Более высокое разрешение по поверхности (до 10 нм) при анализе атомного и химического составов дает оже-электронная спектроскопия (ОЭС), в которой оже-электроны возбуждаются сфокусированным электронным пучком (глава 3). В этом методе анализируется спектр оже-электронов, которые образуются в приповерхностном слое в результате процесса релаксации начального состояния остовной оболочки атомов, ионизованных первичным электронным пучком. В третьей главе дается описание физических основ оже-электронной спектроскопии, обсуждаются явления, определяющие форму и тонкую структуру спектров, интенсивность спектральных линий и возможность количественного анализа, а также дается описание оже-электронного спектрометра. Как пример применения ОЭС приведена зависимость соотношения интенсивностей оже-электронных линий L_3VV и L_2VV меди от размера нанокластера меди в области размеров, при которых теряются металлические свойства меди.

Отличительной особенностью метода спектроскопии рассеяния медленных ионов (СРМИ) является его высокая чувствительность к атомному слою на поверхности образца (глава 4). В этом методе исследуется энергетический спектр рассеянных поверхностью ионов малой массы (He^+ , Ne^+) и сравнительно низкой энергии ($E = 0.1 \div 1.0$ кэВ). Энергия попадающих в анализатор ионов зависит от соотношения масс падающего иона и атома поверхности, а также от атомов, окружающих рассеивающий атом. Это позволяет определять элементный состав поверхности и, в некоторых случаях, получать информацию о химическом состоянии атомов на поверхности. Возможность аналитического применения метода для анализа поверхности связана с эффектом затенения и эффектом нейтрализации падающих ионов, в результате которого до 99% и более падающих ионов после взаимодействия с поверхностью оказываются в состоянии нейтрального атома и не регистрируются

энергоанализатором. Как примеры применения метода СРМИ обсуждается его использование для определения механизма роста тонких пленок, а также исследования эволюции электронных свойств наноразмерного слоя оксида гафния на кремнии при отжиге в вакууме. Приведены также результаты исследования с помощью СРМИ начальной стадии окисления металла на примере никеля, в результате которого установлен эффект «проваливания» адсорбированных атомов кислорода под поверхностный атомный слой никеля, а также исследование возбуждения электрондырочных пар в процессе рассеяния ионов He^+ на поверхности нанокластеров золота.

Сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ) объединяет одним названием группу методов, включая сканирующую туннельную микроскопию (СТМ), сканирующую туннельную спектроскопию (СТС), атомно-силовую микроскопию (АСМ), электронно-силовую микроскопию (ЭСМ), магнитно-силовую микроскопию (МСМ) и их разновидности (см. главу 5). В этой главе обсуждаются физические основы СЗМ, в частности, эффект туннелирования электрона между острием иглы зонда и поверхностью образца, зависимости туннельного тока от расстояния между острием и поверхностью, от величины и знака потенциала на зонде, локальной плотности электронных состояний для зонда и образца, геометрии острия. Изображение поверхности в методе СЗМ получают при сканировании поверхности образца, используя пьезоэлектрический привод перемещения иглы (или образца), поддерживая при этом с помощью системы обратной связи туннельный ток между иглой и образцом, либо поддерживая постоянным расстояние до поверхности образца. Благодаря экспоненциальной зависимости тока от расстояния метод СЗМ широко используется для наблюдения с атомным разрешением наноструктур и дефектов на поверхности. Работа микроскопа в режиме сканирования напряжения на зонде позволяет исследовать локальную электронную структуру наночастиц и поверхности. В этой же главе описаны физические основы и аппаратная реализация АСМ и МСМ.

Как примеры приложения методов СЗМ описаны ставшие классическими результаты исследования реконструкции поверхности кремния Si(111), дефектов чистой поверхности Si(100) и поверхности Si(111), покрытой монослоем атомов алюминия, а также исследование нанокластеров золота на поверхности графита и оксида ти-

тана и нанокластеров германия на поверхности Si(100), исследование локальной плотности состояний вблизи дефектов на поверхности графита (0001). С помощью СТМ можно также исследовать явления упорядочения нанокластеров и определять фрактальную размерность кластеров. С его помощью наблюдались локализованные электронные состояния шероховатых нанокластеров, эффекты де-локализации и межэлектронной корреляции в линейных цепочках атомов золота, переход металл-неметалл при уменьшении размера нанокластера. Наблюдалась кулоновская блокада при пропускании туннельного тока через нанокластер, изолированный от проводящей подложки туннельно прозрачным слоем диэлектрика. Объем книги ограничивает описание известных, интересных с точки зрения авторов, результатов, полученных с помощью СЗМ.

Другим методом, позволяющим определить геометрию расположения атомов в поверхностном слое, является метод дифракции медленных электронов (ДМЭ). Этот метод описан в главе 6. В этой главе обсуждается кристаллография поверхности, дифракция электронов на кристаллической решетке, структурные эффекты в ДМЭ, а также аппаратура, необходимая для наблюдения дифракции электронов.

Собранный в книге материал не исчерпывает все проблемы физических методов, представляющих интерес для исследователей наноструктур и поверхности. В книге не содержится описание просвечивающей электронной микроскопии, растровой электронной микроскопии, EXAFS и XANES. Авторы планируют посвятить этим методам отдельную книгу. Подчеркнем, что каждый из описываемых в книге методов не дает исчерпывающей информации о нанобъектах или поверхности, и лишь использование комбинации методов может служить основой для экспериментаторов и разработчиков нанотехнологий для проведения работ в контролируемых условиях с контролируемым образцом.

Существуют и принципиальные трудности работы с нанобъектами. Сегодня, например, нет надежного метода контроля атомного состава с разрешением по плоскости лучше 10 нм. С другой стороны, наночастицы и наноструктурированные тела в силу содержания малого количества частиц являются объектами, для которых открыт вопрос об их статистических свойствах, в частности, о самоусреднении. Более того, наночастицы, получаются, как правило, в сильнонерасовесных условиях, что приводит к флуктуации их геомет-

рии, структуры, количества дефектов, атомного и химического состояния и электронных свойств. В связи с этим можно отметить, что вопрос о наборе методик для метрологического обеспечения нанотехнологий является открытым и должен решаться отдельно в каждом конкретном случае.

При написании книги авторы полагали, что читатель знаком с курсами общей физики, квантовой механики, статистической физики, теории поля, электродинамики, физической кинетики, физики твердого тела, введение в технику физического эксперимента, обязательных для изучения студентов и аспирантов, обучающихся по специальностям «Физика кинетических явлений», «Физика конденсированного состояния» и «Физика плазмы». Осознавая, что у некоторых читателей могут возникнуть трудности с пониманием физико-математических моделей, использованных при описании экспериментальных методов, в книге приведены также и простые объяснения сложных физических явлений. Авторы отдают себе отчет, что книга далеко не охватывает всех направлений применения изложенных в ней методов исследования. Набор приведенных примеров отражает лишь научные интересы авторов и, несомненно, ограничен.

Настоящее пособие подготовлено на основе материалов лекций по курсам «Физические методы исследования поверхности твердого тела», «Физические основы исследования наноструктур и поверхности твердого тела», читаемых профессором Трояном В.И. и доцентом Пушкиным М.А. на кафедре молекулярной физики МИФИ, а также по материалам работ, опубликованных в зарубежной и отечественной литературе и трудах научных конференций.

Исходным материалом для написания книги послужили конспекты лекций профессора В.И. Трояна, расширенные и значительно дополненные доцентом М.А. Пушкиным, который и подготовил начальный вариант текста с описанием физических основ всех описанных в книге методов исследования наноструктур и поверхности твердого тела. Этот вариант был переработан ими при участии В.Д. Бормана и В.Н. Тронина. По материалам опубликованных работ всеми авторами были добавлены параграфы 2.8, 3.11, 4.8, 5.5, 6.5, в которых приведены примеры применения описанных в книге методов. Предисловие к книге написано В.Д. Борманом.

Коллектив авторов благодарен А.П. Менушенкову за обсуждение содержания книги и критические замечания. Авторы благодарны также П.В. Борисюку за помощь при подготовке рукописи.

Глава 1. Введение

1.1. Классификация методов исследования наноструктур и поверхности твердого тела

Физические методы, наиболее часто используемые в настоящее время для исследования наноструктур и поверхности твердого тела, представлены в табл. 1.1. В основу данной таблицы положена группировка методов по способу внешнего воздействия на исследуемый объект и по типу регистрируемого ответного сигнала. Внизу таблицы дана расшифровка сокращенных названий перечисленных в ней методов.

В качестве внешнего воздействия на исследуемый объект может использоваться электромагнитное излучение с энергией $h\nu$, пучки ускоренных до определенной энергии электронов, ионов или нейтральных атомов, температура, электрические и магнитные поля. Сигнал, регистрируемый прибором и несущий информацию о свойствах исследуемого объекта, определяется характером его взаимодействия с выбранным воздействием и лежащими в его основе физическими явлениями. К таким явлениям можно отнести поглощение и эмиссию электромагнитного (в частности, рентгеновского) излучения, фотоэмиссию, эмиссию оже-электронов и ионов, упругое и неупругое рассеяние электронов и ионов, дифракцию рентгеновского излучения и электронов, десорбцию атомов с поверхности, туннелирование электронов через потенциальный барьер между исследуемым объектом и зондом, а также взаимодействие (магнитное, кулоновское, ван-дер-ваальсово) зонда и локального участка поверхности исследуемого объекта.

По способу регистрации ответного сигнала исследуемого объекта на внешнее воздействие физические методы исследования наноструктур и поверхности твердого тела можно разделить на спектроскопические методы, в основе которых лежит регистрация энергетического спектра поглощенного или испущенного электромагнитного излучения (РЭС, РСМА, ПТСРСП, ОСРСП), электронов (РФЭС, УФЭС, ФЭС, РОЭС, ОЭС, ИОЭС, СХПЭЭ, ИНС) или ионов (СРМИ, СРБИ, ОРР); микроскопические методы, в которых наблюдается сформированное определенным образом прямое изо-

бражение исследуемого объекта (СТМ, АСМ, МСМ, ПЭМ, РЭМ, СОЭМ, ПИМ, полевая эмиссионная микроскопия); дифракционные методы, анализирующие дифракционные картины, образующиеся при прохождении или рассеянии на образце излучения или пучка частиц (РСА, ДМЭ, ДБЭ, ПЭМ в режиме дифракции); масс-спектрометрические методы, в которых регистрируется распределение испущенных частиц по массе (ВИМС, МС с бомбардировкой быстрыми атомами, электронно-зондовая МС, ТПД, ЭСД).

Следует отметить, что один и тот же источник воздействия на исследуемый объект может использоваться в различных методах в зависимости от вида регистрируемого сигнала. Например, при облучении образца монохроматическим рентгеновским излучением можно регистрировать картину дифракции рентгеновского излучения на кристаллической решетке образца (метод РСА), спектр поглощения рентгеновского излучения, прошедшего через образец (методы РАС, ПТСРСП, ОСРСП), спектр испущенного образцом характеристического рентгеновского излучения (РСМА, РЭС), энергетический спектр испущенных образцом фотоэлектронов (РФЭС) и оже-электронов (РОЭС). Эти спектры несут информацию об элементном и химическом составе образца, его электронной и локальной атомной структуре.

Разные методы позволяют получить различную информацию об исследуемом объекте. Как правило, при анализе наноструктур и поверхности твердого тела наиболее важной является информация об их *атомной структуре, элементном составе и электронных свойствах*.

Возможности основных методов исследования наноструктур и поверхности с точки зрения получаемой с их помощью информации проиллюстрированы в табл. 1.2. Плюсы означают, что информацию данного типа можно получить путем стандартного анализа экспериментальных данных. Плюсы в скобках указывают, что экспериментальные данные несут информацию указанного типа, однако ее извлечение либо требует специальной методики анализа полученных данных, либо возможно только для ограниченного набора исследуемых объектов. Отметим, что объем и характер информации, получаемой с помощью того или иного метода, может существенно варьироваться.

Таблица 1.1. Основные физические методы исследования наноструктур и поверхности, сгруппированные по типам воздействия на исследуемый объект и регистрируемого сигнала. $h\nu$ – электромагнитное излучение, e^- , N^\pm – пучки ускоренных электронов и ионов, T – температура

		Регистрируемый сигнал			
		$h\nu$	e^-	N^\pm	Прочее
Воздействие на исследуемый объект	$h\nu$	РСА, РЭС, РАС, ПТСРСП ¹⁾ , ОСРСП ¹⁾	РФЭС, УФЭС, ФЭС, РОЭС		
	e^-	РСМА, ИФЭС	ОЭС, СОЭМ, ДМЭ, ДБЭ, СХПЭЭ, ПЭМ ²⁾ , РЭМ		
	N^\pm		ИНС	СРМИ, СРБИ, ОРР, ВИМС	
	T , поле, прочее		ПЭМ ³⁾ , СТМ, СТС	ПИМ, ТПД	АСМ, МСМ

Расшифровка сокращенных названий методов:

РСА – рентгеноструктурный (или рентгенодифракционный) анализ

РЭС – рентгеновская эмиссионная спектроскопия

РАС – рентгеновская абсорбционная спектроскопия

ПТСРСП – протяженная тонкая структура рентгеновского спектра поглощения

ОСРСП – околопороговая структура рентгеновского спектра поглощения

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия = ЭСХА – электронная спектроскопия для химического анализа

УФЭС – ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия

ФЭС – фотоэлектронная спектроскопия

РОЭС – возбуждаемая рентгеновским излучением оже-электронная спектроскопия

РСМА – рентгеноспектральный микроанализ (энергодисперсионный / с волновой дисперсией)

ИФЭС – инверсионная фотоэмиссионная спектроскопия

ОЭС – оже-электронная спектроскопия

СОЭМ – сканирующая оже-электронная микроскопия

ДМЭ – дифракция медленных электронов

ДБЭ – дифракция быстрых электронов

СХПЭЭ – спектроскопия характеристических потерь энергии электронами

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

¹⁾ Ввиду громоздкости русских аббревиатур в литературе обычно используют англоязычные сокращения EXAFS (ПТСРСП) и XANES (ОСРСП).

²⁾ Просвечивающая электронная микроскопия.

³⁾ Полевая эмиссионная микроскопия.

РЭМ – растровая электронная микроскопия
 ИНС – ионно-нейтрализованная спектроскопия
 СРМИ – спектроскопия рассеяния медленных ионов
 СРБИ – спектроскопия рассеяния быстрых ионов
 ОРР – обратное резерфордовское рассеяние
 ВИМС – вторично-ионная масс-спектроскопия
 СЗМ – сканирующая зондовая микроскопия
 СТМ – сканирующая туннельная микроскопия
 СТС – сканирующая туннельная спектроскопия
 АСМ – атомно-силовая микроскопия
 МСМ – магнитно-силовая микроскопия
 ПЭМ – полевая эмиссионная микроскопия
 ПИМ – полевая ионная микроскопия
 ТПД – температурно-программируемая десорбция

Таблица 1.2. Возможности основных методов исследования наноструктур и поверхности твердого тела с точки зрения типа получаемой информации

Метод		Атомная структура	Элементный состав	Электронные свойства
Русское название	Английское название			
РСА, ДМЭ/ДБЭ, ПЭМ, РЭМ, ПЭМ, ПИМ, АСМ, МСМ	XRD, LEED/HEED, TEM, SEM, FEM, FIM, AFM, MFM	+	-	-
СТМ/СТС	STM/STS	+	-	+
СРБИ, ОРР	HEIS, RBS	+	+	-
СРМИ	LEIS	(+)	+	(+)
ПТСРСП	EXAFS	+	+	-
ОСРСРП	XANES	(+)	+	+
ОЭС, СОЭМ	AES, SAEM	-/+	+	+
РСМА	EDX/WDX	-	+	-
ВИМС	SIMS	-	+	-
РАС, РЭС	XAS, XES	-	+	(+)
ТПД	TPD	-	+	(+)
РФЭС/ЭСХА ФЭС, РОЭС	XPS/ESCA, PES, XAES	-	+	+
УФЭС, ИФЭС	UPS, IPES	-	-	+
СХПЭЭ	EELS	-	-	+
ИНС	INS	-	-	+

Расшифровка сокращенных английских названий методов:

XRD – x-ray diffraction
XES – x-ray emission spectroscopy
XAS – x-ray absorption spectroscopy
EXAFS – extended x-ray absorption fine structure
XANES – x-ray absorption near-edge structure
XPS – x-ray photoelectron spectroscopy = ESCA – electron spectroscopy for chemical analysis
UPS – ultra-violet photoelectron spectroscopy
PES – photoelectron spectroscopy
XAES – x-ray excited Auger-electron spectroscopy
EDX/WDX – energy/wave dispersive x-ray microanalysis
IPES – inverse photoemission spectroscopy = BIS – bremsstrahlung isochromat spectroscopy
AES – Auger-electron spectroscopy
SAEM – scanning Auger-electron microscopy
LEED – low energy electron diffraction
HEED – high energy electron diffraction
EELS – electron energy loss spectroscopy
TEM – transmission electron microscopy
SEM – scanning electron microscopy
INS – ion neutralization spectroscopy
LEIS – low energy ion scattering spectroscopy
MEIS – medium energy ion scattering spectroscopy
HEIS – high energy ion scattering spectroscopy
RBS – Rutherford backscattering spectroscopy
SIMS – secondary ion mass spectrometry
SPM – scanning probe microscopy
STM – scanning tunneling microscopy
STS – scanning tunneling spectroscopy
AFM – atomic force microscopy
MFM – magnetic force microscopy
FEM – field emission microscopy
FIM – field ion microscopy
TPD – temperature programmed desorption

Так, метод ДМЭ позволяет определить структуру кристаллической решетки образца, а метод EXAFS чувствителен к локальному атомному окружению; РЭМ используется для исследования морфологии объектов с размерами >10 нм, а СТМ и АСМ позволяют наблюдать отдельные атомы на поверхности твердого тела; метод РСМА используется для определения элементного состава приповерхностной области образца глубиной в единицы микрометров, а метод СРМИ чувствителен к первому атомному слою поверхности. Кроме того, некоторые методы предъявляют определенные требо-

вания к исследуемым образцам. Например, методы СТМ/СТС применимы только для проводящих образцов, МСМ – для исследования магнитных материалов, ПЭМ используется для анализа тонких пленок.

Помимимо сокращенных названий методов на русском языке, для справки в табл. 1.2 также приведены названия, используемые в англоязычной литературе.

Необходимо отметить, что табл. 1.1. и 1.2 не охватывают всего спектра экспериментальных физических методов, применяемых при исследовании наноструктур и поверхности твердого тела.

В силу ограниченного объема настоящей книги в нее вошли только шесть из перечисленных методов, используемых для исследования наноструктур и поверхности: РФЭС, ОЭС, СРМИ, СТМ/СТС, АСМ и ДМЭ. Каждому из данных методов посвящена отдельная глава. Описание ряда других методик можно найти в работах [5-12].

1.2. Сверхвысокий вакуум

Исследование свойств и структуры поверхности требует выполнения двух условий. Во-первых, получения атомарно-чистой поверхности и, во-вторых, поддержания чистоты поверхности в течение всего эксперимента (несколько часов). Выполнение обоих условий подразумевает содержание на поверхности исследуемого образца в процессе эксперимента менее одного монослоя адсорбированных атомов (адатомов).

Монослой (ML – monolayer) – это концентрация адатомов в одном молекулярном (атомном) адсорбированном слое на поверхности. Величина 1 ML зависит от типа адатомов и структуры поверхности. Каждая поверхность характеризуется собственным значением поверхностной концентрации активных центров адсорбции n_0 для атомов (молекул) определенного типа, которое не всегда совпадает со значением поверхностной концентрации атомов самой поверхности. Для адатомов Au на поверхности NaCl(100) величина n_0 составляет $n_0=5 \times 10^{14}$ ат./см², а для атомов золота на поверхности высокоориентированного пиролитического графита ВОПГ(0001) $n_0=6.7 \times 10^{14}$ ат./см².

Для оценки величины поверхностной концентрации атомов рассмотрим кристалл с простой кубической решеткой и межатомным расстоянием $a=3 \text{ \AA}=3 \times 10^{-8} \text{ см}$. Тогда объемная концентрация атомов в таком кристалле составляет

$$n_v = \frac{1}{a^3} = \frac{1}{3^3 \times 10^{-24} \text{ см}^3} \approx 3 \times 10^{22} \text{ ат./см}^3, \text{ а поверхностная концентрация } n_s = \frac{1}{a^2} = \frac{1}{3^2 \times 10^{-16} \text{ см}^2} \approx 1 \times 10^{15} \text{ ат./см}^2.$$

Количество адсорбированных атомов на поверхности, выраженное в единицах монослоев, называется *степенью заполнения* (или степенью покрытия) атомами данной поверхности:

$$\theta = \frac{n_{ads}}{n_0}, \quad (1.1)$$

где n_{ads} – поверхностная концентрация адсорбированных атомов. В случае, когда $0 < \theta < 1$, концентрация адатомов меньше 1 ML, т.е. адатомы занимают не все вакантные позиции адсорбции на поверхности (субмонослойное покрытие). В случае $\theta > 1$ количество адсорбированных атомов больше одного монослоя. Однако следует иметь в виду, что в последнем случае адатомы не обязательно занимают все вакантные позиции адсорбции на поверхности, а могут объединяться в трехмерные островки (кластеры), оставляя часть поверхности свободной ⁴⁾.

Доля атомов, адсорбирующихся на поверхности, от общего количества налетающих на поверхность атомов, называется *коэффициентом прилипания*:

$$C = \frac{n_{ads}}{n}, \quad (1.2)$$

где $n = j\tau$ – количество атомов, налетающих на поверхность единичной площади за время τ при потоке налетающих атомов j [ат./см²с]. Величина C может принимать значения от 0 до 1 и определяется типом адсорбции и способом доставки атомов к поверхности. В зависимости от характера связи адсорбированного атома с

⁴⁾ Данное замечание относится больше не к адсорбции атомов на поверхности, а к начальным стадиям роста тонких пленок при осаждении на поверхность атомов. В этом случае также принято пользоваться понятием степени заполнения поверхности осажденными атомами.

поверхностью принято различать физическую и химическую адсорбцию.

В случае *физической адсорбции* (физсорбции) адсорбированный атом (молекула) связывается с поверхностным атомом посредством сил Ван-дер-Ваальса. Эти связи не сопровождаются переносом электронов между подложкой и адатомом и возникают вследствие взаимодействия между мгновенными дипольными моментами адатома и ближайших к нему атомов поверхности. Налетающий на поверхность атом с определенной кинетической энергией либо рассеивается на поверхностных атомах, теряя часть своей энергии и отражаясь от поверхности, либо теряет всю свою энергию за счет возбуждения поверхностных фононов. В последнем случае атом переходит в состояние равновесия, осциллируя в потенциальной яме, глубина которой равна энергии связи, т.е. энергии адсорбции E_A . Для того чтобы уйти с поверхности, атом должен преодолеть потенциальный барьер высотой E_A . Таким образом, энергия десорбции равна энергии адсорбции. Типичные значения энергии связи газов на поверхности металлов составляют порядка 0.3 эВ и менее.

В случае *химической адсорбции*, или хемосорбции, между адсорбированным и поверхностным атомами происходит частичный или полный обмен электронами с образованием, соответственно, ковалентной или ионной химической связи. Диапазон энергий связи при хемосорбции достаточно велик, от 0.43 эВ для азота на никеле до 8.4 эВ для кислорода на вольфраме.

Доставка атомов или молекул к поверхности, необходимая для адсорбции, может осуществляться как в результате соударения с поверхностью частиц окружающей среды (газа в термодинамическом равновесии), определяющегося ее температурой и давлением, так и в результате принудительного осаждения атомов на поверхность (поток атомов из внешнего источника). Поскольку в данный момент нас интересует естественная адсорбция атомов окружающей среды на исследуемую поверхность, рассмотрим подробнее первый процесс и найдем связь между потоком атомов j и давлением и температурой окружающей атмосферы.

Рассмотрим находящийся в термодинамическом равновесии газ, заключенный в объеме V (например, остаточный газ в вакуумной камере спектрометра) с концентрацией $n=N/V$ ат./см³ (N – общее число атомов газа в данном объеме). Тогда для атомов данного газа

справедливо распределение Максвелла по скоростям $f(\vec{v})$. Вероятность обнаружить атом со скоростью в диапазоне от \vec{v} до $\vec{v} + d\vec{v}$ есть

$$dw_v = \frac{dn_v}{n} = f(\vec{v})d\vec{v}, \quad (1.3)$$

где dn_v – концентрация атомов, обладающих скоростью от \vec{v} до $\vec{v} + d\vec{v}$. Следовательно,

$$dn_v = nf(\vec{v})d\vec{v} = nF(v)dv d\Omega_{\theta\varphi}. \quad (1.4)$$

Здесь $F(v) = v^2 f(v)$ – функция распределения атомов газа по модулю скорости. Из всех атомов газа, имеющих скорости, лежащие в данном диапазоне значений, выделим те атомы, которые движутся в пределах телесного угла $d\Omega_{\theta\varphi} = \sin\theta d\theta d\varphi$ (см. рис.1.1). Концентрация таких атомов составляет

$$dn_{v\theta\varphi} = dn_v \frac{d\Omega_{\theta\varphi}}{4\pi} = \frac{1}{4\pi} nv^2 f(v)dv \sin\theta d\theta d\varphi. \quad (1.5)$$

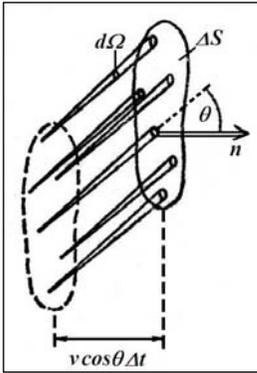


Рис. 1.1. Иллюстрация к расчету числа соударений частиц газа со стенкой сосуда

Выделим в сосуде элементарный элемент поверхности стенки ΔS . Число ударов об эту поверхность атомов газа, обладающих скоростями в диапазоне значений от v до $v+dv$ и движущихся в направлении телесного угла $d\Omega_{\theta\varphi}$, за интервал времени Δt равно количеству таких атомов, заключенных в объеме ΔV косого цилиндра с площадью основания ΔS и высотой $v\Delta t \cos\theta$:

$$\begin{aligned}
 d\kappa_{v\theta\varphi} &= dn_{v\theta\varphi} \Delta V = dn_{v\theta\varphi} \Delta S v \Delta t \cos \theta = \\
 &= \frac{1}{4\pi} \Delta S \Delta t n v^3 f(v) dv \sin \theta \cos \theta d\theta d\varphi.
 \end{aligned}
 \tag{1.6}$$

Для того чтобы найти общее число ударов всех атомов об участок поверхности площадью ΔS за время Δt , необходимо просуммировать величину $d\kappa_{v\theta\varphi}$ по телесному углу 2π (отвечающему изменениям θ от 0 до $\pi/2$ и изменениям φ от 0 до 2π) и по скоростям в пределах от 0 до максимальной скорости, которой могут обладать атомы в данных условиях v_{\max} :

$$\kappa = \int d\kappa_{v\theta\varphi} = \frac{1}{4\pi} \Delta S \Delta t n \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} \sin \theta \cos \theta d\theta \int_0^{v_{\max}} v F(v) dv. \tag{1.7}$$

Интегрирование по углу φ дает 2π , интеграл по θ равен $\int_0^{\pi/2} \sin \theta \cos \theta d\theta = \int_0^{\pi/2} \sin \theta d\theta = \frac{1}{2}$, а интеграл по скорости представляет собой по определению значение средней скорости атомов газа $\bar{v} = \int_0^{v_{\max}} v F(v) dv$. Таким образом, количество соударений атомов газа со стенкой сосуда площадью ΔS за интервал времени Δt составляет:

$$\kappa = \frac{1}{4\pi} \Delta S \Delta t n \cdot 2\pi \cdot \frac{1}{2} \cdot \bar{v} = \frac{1}{4} \Delta S \Delta t n \bar{v}. \tag{1.8}$$

Тогда поток атомов j [ат./см²с], т.е. число атомов, ударяющихся о поверхность единичной площади в единицу времени, есть

$$j = \frac{\kappa}{\Delta S \Delta t} = \frac{1}{4} n \bar{v}. \tag{1.9}$$

Значение средней скорости атомов газа, имеющих максвелловское распределение по скоростям, составляет:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}, \tag{1.10}$$

где m – масса атома.

Используя уравнение состояния идеального газа

$$p = nkT, \tag{1.11}$$

где k – постоянная Больцмана, выразим концентрацию атомов n через его давление p и температуру T и подставим в выражение (1.9) для потока j :

$$j = \frac{1}{4} n \bar{v} = \frac{1}{4} \frac{p}{kT} \bar{v}. \quad (1.12)$$

Подставляя выражение для средней скорости (1.10) в (1.12) получаем:

$$j = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k T}}. \quad (1.13)$$

Для упрощения количественных расчетов приведем выражение (1.13) в виде

$$j = 3.51 \times 10^{22} \frac{p}{\sqrt{MT}}, \quad (1.14)$$

где поток выражен в единицах атомов на квадратный сантиметр в секунду $[j]=\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$, давление – в миллиметрах ртутного столба $[p]=\text{мм рт.ст.}=\text{Торр}$ (1 мм рт. ст. = 1 Торр ≈ 133.33 Па), температура – в градусах Кельвина $[T]=\text{К}$, а масса M – в атомных единицах масс $[M]=\text{а.е.м.}$ (1 а.е.м. $\approx 1.66 \times 10^{-24}$ г).

Оценим поток j молекул кислорода ($M=32$) при комнатной температуре ($T=300$ К) и атмосферном давлении ($p=760$ мм рт. ст.):

$$j = 3.51 \times 10^{22} \frac{760}{\sqrt{32 \cdot 300}} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1} \approx 2.7 \times 10^{23} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}.$$

При таком потоке оценим время τ сплошного заполнения поверхности атомами кислорода ($\theta=1$), считая, что коэффициент прилипания $C=1$, десорбция с поверхности отсутствует, а поверхностная концентрация активных центров адсорбции $n_0=5 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Концентрация адсорбированных атомов

$$n_{ads} = \theta n_0 = Cj\tau, \quad (1.15)$$

откуда
$$\tau = \frac{\theta n_0}{Cj} = \frac{1.5 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}}{1 \cdot 2.7 \times 10^{23} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}} \approx 1.9 \times 10^{-9} \text{ с}.$$

Таким образом, образование монослоя адсорбата на поверхности при атмосферном давлении происходит за время порядка нескольких наносекунд. Очевидно, что в таких условиях исследование самой поверхности затруднено. Оценим теперь давление (т.е. уровень вакуума), при котором за время эксперимента (порядка одного часа,

$\tau = 3600$ с) на поверхности адсорбируется не более одной десятой доли монослоя ($\theta = 0.1$). Из (1.14) имеем:

$$p = \frac{j\sqrt{MT}}{3.51 \times 10^{22}},$$

$$j = \frac{\theta n_0}{C\tau}$$

и, следовательно,

$$p = \frac{\theta n_0 \sqrt{MT}}{3.51 \times 10^{22} \cdot C\tau} = \frac{0.1 \cdot 5 \times 10^{14} \cdot \sqrt{32 \cdot 300}}{3.51 \times 10^{22} \cdot 1 \cdot 3600} \approx 3.9 \times 10^{-11} \text{ Торр}.$$

Если коэффициент прилипания меньше единицы ($C=0.1$), тогда $p \approx 3.9 \times 10^{-10}$ Торр.

Таким образом, для обеспечения чистоты исследуемой поверхности в вакуумной камере аналитической установки на протяжении всего эксперимента необходимо поддерживать давление остаточных газов на уровне не ниже $p \sim 10^{-10}$ Торр $\sim 10^{-8}$ Па.

Сверхвысоким вакуумом (СВВ) называют такой уровень вакуума, при котором соударениями атомов остаточных газов с исследуемой поверхностью за время эксперимента можно пренебречь. Поскольку минимальное время исследования (например, получение одного РФЭ спектра) занимает несколько минут, уровень СВВ можно отсчитывать от величины порядка $\sim 10^{-8}$ Торр. В настоящее время предельно достигнутое значение вакуума составляет $\sim 10^{-16}$ Торр.

Из выражений (1.14) и (1.15) следует, что количество адсорбированных атомов на поверхности для данного типа атомов и температуры определяется произведением давления на время:

$$n_{ads} = \frac{3.51 \times 10^{22} \cdot C}{\sqrt{MT}} \cdot p\tau. \quad (1.16)$$

Величина, равная произведению давления на время

$$\varepsilon = p\tau, \quad (1.17)$$

называется экспозицией. Единицей измерения экспозиции является ленгмюр (Langmuir): $1 \text{ Л} = 10^{-6} \text{ Торр} \cdot \text{с}$. Нетрудно показать, что при экспозиции в 1 Л на поверхности образуется один монослой адсорбированных атомов (при $C=1$):

$$n_{ads} = \frac{3.51 \times 10^{22} \cdot C}{\sqrt{MT}} \cdot \varepsilon = \frac{3.51 \times 10^{22} \cdot 1}{\sqrt{32 \cdot 300}} \cdot 1 \approx 3.6 \times 10^{14} \text{ см}^{-2},$$

$$\theta = \frac{n_{ads}}{n_0} \approx \frac{3.6 \times 10^{14}}{5 \times 10^{14}} \approx 0.7 \text{ ML}.$$

Для иллюстрации эффекта экспозиции приведем экспериментальные данные по адсорбции молекул водорода, оксида углерода, кислорода и йода на поверхности никеля Ni(100) при одинаковой экспозиции $\varepsilon=1$ Л (табл. 1.3).

Таблица 1.3. Поверхностная концентрация различных адсорбированных молекул на поверхности Ni(100) при одинаковой экспозиции $\varepsilon=1$ Л

Молекула	M , а.е.м.	n_{ads} , см^{-2}
H ₂	2	1.43×10^{15}
CO	28	3.83×10^{14}
O ₂	32	3.83×10^{14}
I ₂	254	1.27×10^{14}

Видно, что с ростом массы молекулы наблюдается уменьшение количества адсорбированных молекул, таким образом, что величина $n_{ads} \sqrt{M} \sim \varepsilon$ остается постоянной.

Перечислим основные способы получения атомарно-чистой поверхности:

- 1) прогрев образца в СВВ для активации десорбции адсорбированных на поверхности образца атомов/молекул (обычно примеси кислорода, углерода, серы, адсорбирующиеся из атмосферы);
- 2) скол монокристалла в вакууме (или на атмосфере непосредствен перед загрузкой образца в СВВ камеру) вдоль определенной кристаллической грани, например, (100) для кристаллов NaCl и других щелочно-галогенидных соединений, (0001) для кристалла высокоориентированного пиролитического графита, (111) для кристаллов типа CaF₂. Недостатком данного метода является его ограниченность определенным типом материалов (не подходит для металлов) и возможное образование атомных ступенек на поверхно-

сти скола, что в ряде методов усложняет интерпретацию результатов анализа;

3) травление поверхности ионами благородных газов (Ar^+ , Ne^+ , He^+) в СВВ для физического удаления примеси. Основным недостатком данного способа очистки является разрушение поверхности при ее бомбардировке энергетичными ионами (с энергией в сотни эВ) и образование дефектов, а также частичное внедрение ионов в приповерхностные слои образца;

4) создание чистой поверхности в СВВ путем осаждения тонкого слоя вещества на монокристаллическую подложку (методами термического испарения, молекулярно-лучевой эпитаксии, импульсного лазерного осаждения и пр.).

В качестве примера экспериментальной СВВ установки на рис.1.2. приведены схема и фотография сверхвысоковакуумного комплекса для импульсного лазерного осаждения и *in situ* анализа поверхности, сверхтонких слоев и нанокластеров методами РФЭС, ОЭС, СРМИ и масс-спектрометрии, созданная в межкафедральной аналитической лаборатории МИФИ на базе электронного спектрометра XSAM-800 Kratos.

Основные характеристики СВВ систем для анализа поверхности:

1. Все элементы вакуумной камеры изготавливаются из нержавеющей стали, сваренной аргоно-дуговым способом, или из вакуумированной стали. Этот материал очень медленно корродирует и медленно выпускает из себя растворенные газы.

2. Вакуумные уплотнения (прокладки) делаются из металла (Au или Cu), а не из пластика, что предотвращает попадание в вакуум органических компонент и водяного пара, а также позволяет проводить общий прогрев установки.

3. Вся установка сконструирована так, что ее можно прогревать до ~ 470 К при работающих вакуумных насосах. Прогрев установки приводит к ускорению десорбции водяного пара и других газов со всех внутренних поверхностей камеры и улучшению достижимого уровня вакуума.

4. Насосы, используемые для откачки СВВ камер, обычно являются безмасляными (диффузионными, ионными).
5. Обычно система является комбайном, позволяющим проводить анализ образца в одной вакуумной камере несколькими методами.
6. Наличие нескольких СВВ камер в системе, которые могут быть изолированы друг от друга заслонками:
 - а) *шлюзовая камера* для ввода/вывода образца из атмосферы в вакуум без общей развакуумировки системы (поддержание СВВ в других камерах при загрузке образца);
 - б) *камера препарирования* для проведения предварительных манипуляций с образцом (нагрев/отжиг, осаждение тонких слоев, ионное травление);
 - в) *камера анализатора* для анализа подготовленной поверхности образца разными аналитическими методами; выделение измерительных устройств в отдельную камеру позволяет поддерживать их в условиях СВВ, что обеспечивает стабильность их характеристик;
7. Многоступенчатая система откачки камер, использующая различные вакуумные насосы:
 - а) предварительная откачка от атмосферного давления до уровня $p \sim 10^{-2} \div 10^{-4}$ Торр (шлюзовая камера после ввода образца, камера препарирования и анализатора после полной развакуумировки системы, выходы высоковакуумных насосов для откачки СВВ камер) с использованием *форвакуумных* (механические роторные масляные) или *цеолитовых* (безмасляных) насосов;
 - б) откачка основных СВВ камер после достижения форвакуума до уровня $p \sim 10^{-9} \div 10^{-11}$ Торр с использованием *диффузионных* и *ионных* насосов.

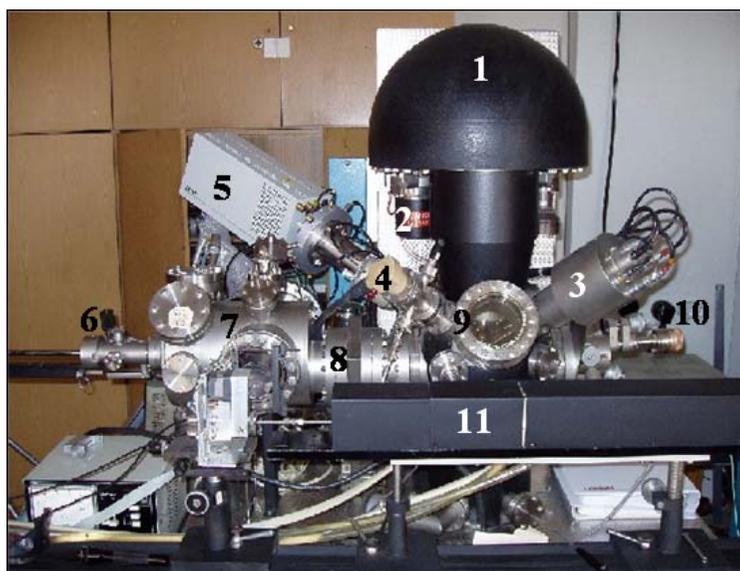
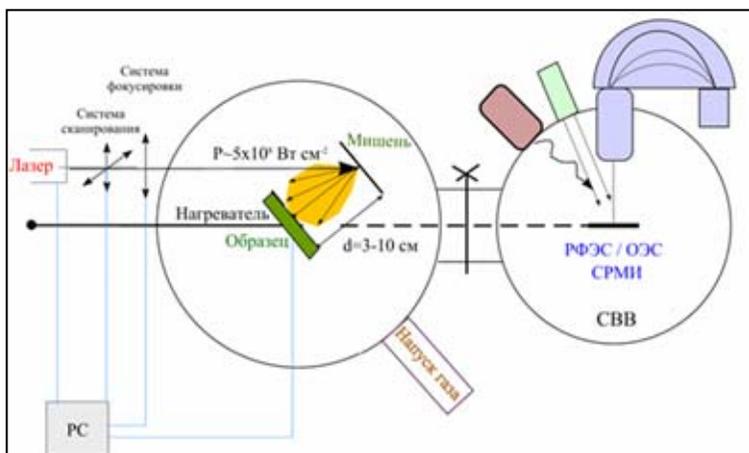


Рис. 1.2. Схема устройства и внешний вид СВВ комплекса для импульсного лазерного осаждения и *in situ* исследования электронной структуры и топологии поверхности, сверхтонких слоев и нанокластеров в процессе их роста методами РФЭС, ОЭС, СРМИ и масс-спектрометрии, созданный в лаборатории авторов на базе электронного спектрометра XSAM-800 Kratos: 1 – полусферический энергоанализатор, 2 – рентгеновский источник, 3 – электронная пушка, 4 – ионная пушка, 5 – квадрупольный масс-спектрометр, 6 – камера для загрузки образцов, 7 – камера препарирования, 8 – заслонка, 9 – камера анализатора, 10 – прецизионный манипулятор, 11 – YAG:Nd лазер

Последовательность проведения эксперимента:

1. Достижение СВВ в основных камерах установки для исследования поверхности.
2. Подготовка поверхности образца на атмосфере (предварительная очистка, полировка, скол, и т.д.).
3. Загрузка образца в камеру препарирования через шлюзовую камеру с последующей откачкой камер до первоначального уровня вакуума.
4. Подготовка поверхности образца в условиях СВВ (очистка поверхности путем нагрева и/или ионного травления, напыление тонких слоев на образец).
5. Перемещение образца на штоке в камеру анализатора в условиях СВВ.
6. Анализ образца различными методами исследования.
7. Выгрузка образца после анализа из СВВ камер на атмосферу.
8. Обработка результатов анализа.

Глава 2. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

2.1. Общие замечания

Историческая справка

Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (x-rays photoelectron spectroscopy, XPS) имеет также другое название, введенное его основоположником Каем Зигбаном (Kai Siegbahn) из Университета Уппсалы, Швеция – ЭСХА — электронная спектроскопия для химического анализа (electron spectroscopy for chemical analysis, ESCA).

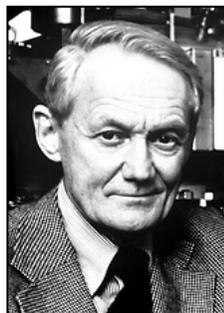


Рис. 2.1. Кай Зигбан (1918-2007), шведский физик, лауреат Нобелевской премии по физике 1981 г. «за вклад в разработку метода электронной спектроскопии высокого разрешения». До последних дней жизни работал в Лаборатории Ангстрема Упсальского университета ⁵⁾

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия зародилась при исследовании фотоэффекта (открыт Герцем в 1887 г.), в ходе которого в качестве источника возбуждения фотоэлектронов использовалось рентгеновское излучение. Затем последовали исследования Резерфорда, сделавшего в 1914 году первый шаг к выводу основного уравнения РФЭС. После первой мировой войны исследования проводились Робинсоном и Морисом де Бройлем. К 1920-м годам были получены спектры многих элементов. В 1925 г. Пьером Оже (Pierre Auger) был открыт эффект электронных переходов, названный его именем. С 1940-х годов в университете г. Упсала (Швеция) группа Зигбана исследовала спектроскопию бета-излучения. Был сделан вывод о возможности реализации электронной спектроско-

⁵⁾ Фото с сайта: http://nobelprize.virtual.museum/nobel_prizes/physics/laureates/1981

пии с возбуждением, при помощи рентгеновского излучения вместо использования радиоактивных источников. В 1954 г. был получен первый РФЭС спектр NaCl с отдельными пиками и введен термин ЭСХА, более точно отражающий назначение метода (так как в РФЭС есть не только фото-, но и оже-электроны). В 1958 г. появилась работа по различению методом РФЭС металлической меди и ее оксида CuO. Начало 1970-х годов с улучшением методов получения СВВ ознаменовалось появлением первых стандартных фотоэлектронных спектрометров.

Отличительные особенности РФЭС

- *Исследование приповерхностных слоёв.* Толщина анализируемого слоя определяется средней длиной свободного пробега λ (СДСП) фотоэлектронов относительно неупругих столкновений, которая составляет $\lambda = 5\text{--}25 \text{ \AA}$ для металлов и оксидов и $\lambda = 40\text{--}100 \text{ \AA}$ для органических материалов и полимеров.
- *Неразрушающий метод контроля поверхности:* рентгеновское излучение не создаёт повреждений образца, имеющих место при ионной и электронной спектроскопии.
- *Чувствительность к локальной электронной плотности.* Анализ химического состава образцов.

Химические сдвиги наблюдаются и в оже-спектроскопии, однако интерпретировать их сложнее, так как кинетическая энергия оже-электронов определяется энергиями трёх уровней оже-перехода. Методы СРМИ и ВИМС прямой информации о химическом сдвиге не дают. Поэтому РФЭС в этом смысле представляет собой уникальный инструмент.

2.2. Физические принципы РФЭС

Метод основан на явлении фотоэффекта, т.е. поглощении веществом рентгеновского излучения с энергией $h\nu$ ($h=6.62\times 10^{-34}$ Дж·с= 6.62×10^{-27} эрг·с – постоянная Планка, ν – частота излучения) с последующей эмиссией фотоэлектрона.

Уравнение фотоэффекта, полученное Эйнштейном и представляющее собой закон сохранения энергии, для проводников имеет следующий вид:

$$h\nu = KE + BE_j + \varphi, \quad (2.1)$$

где KE – кинетическая энергия фотоэлектрона, BE_j (от англ. binding energy) – энергия связи электрона на электронном уровне j в атоме исследуемого вещества, отсчитываемая относительно уровня Ферми, φ – работа выхода материала входной щели энергоанализатора («работа выхода спектрометра»). Из уравнения (2.1) следует, что рентгеновский квант может возбудить любую атомную оболочку с энергией связи $BE_j < h\nu$, однако различие вероятностей фотоионизации разных электронных оболочек приводит к неодинаковой интенсивности спектральных линий.

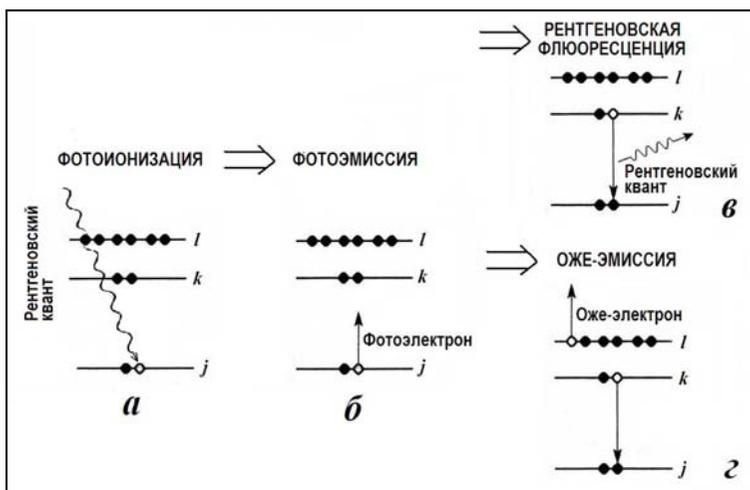


Рис. 2.2. Схематическое представление процессов фотоионизации (а), фотоэмиссии (б), рентгеновской флюоресценции (в) и оже-рекомбинации (г)

После фотоэмиссии на j -м уровне в атоме возникает вакансия. Такое состояние является энергетически невыгодным, поэтому она заполняется электроном с более высокого энергетического уровня k , в результате чего выделяется энергия, равная разности энергий связи двух уровней $\Delta BE = BE_j - BE_k$. Эта энергия может быть либо выделена в виде кванта электромагнитного излучения $h\nu = \Delta BE$ (такие электронные переходы называются излучатель-

ными), либо пойти на ионизацию другого электрона с уровня l при условии $BE_l < \Delta BE$. В результате последнего процесса, называемого оже-переходом с участием трех электронных уровней j , k и l , происходит эмиссия оже-электрона с кинетической энергией

$$KE_{jkl} \approx BE_j - BE_k - BE_l - \varphi. \quad (2.2)$$

В результате в конечном состоянии после эмиссии оже-электрона атом находится в дважды ионизованном состоянии, в отличие от конечного состояния при излучательном переходе, которое однократно ионизовано. Схематическое представление начального и конечного состояний описанных процессов показано на рис.2.2.

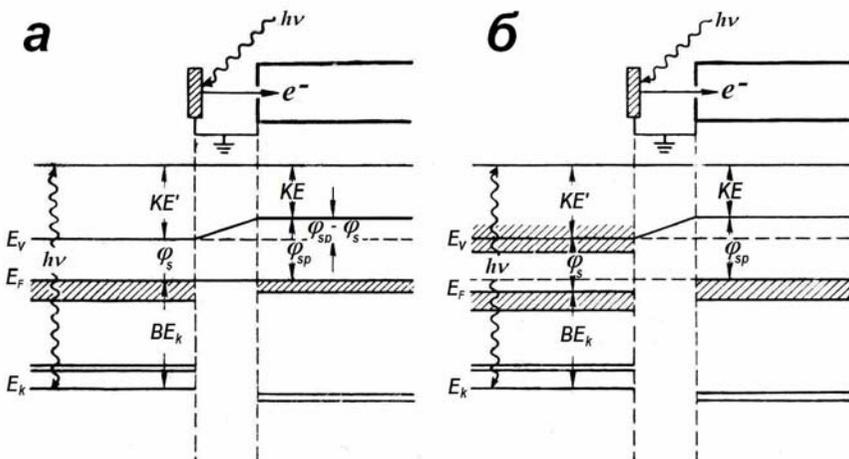


Рис. 2.3. Схема измерения энергии связи в РФЭС для металлического образца в контакте со спектрометром (а) и изолированного от контакта со спектрометром (б): $h\nu$ – квант рентгеновского излучения, поглощение которого сопровождается фотоионизацией электронного уровня образца E_k ; E_F – уровень Ферми образца;

E_v – уровень вакуума; φ_s – работа выхода образца; φ_{sp} – работа выхода спектрометра; BE_k – энергия связи электрона на уровне E_k , определяемая относительно уровня Ферми образца; KE' – кинетическая энергия фотоэлектрона, покидающего образец; KE – кинетическая энергия фотоэлектрона, регистрируемая энергоанализатором [13, 14]

Схема измерения энергии связи в методе РФЭС для металлического образца представлена на рис.2.3. В том случае, когда между спектрометром и образцом имеется электрический контакт, проис-

ходит выравнивание уровня Ферми во всей системе «образец-спектрометр» (рис.2.3, а). Для проводящих образцов отсчет энергии связи BE проводится относительно уровня Ферми.

Кинетическая энергия покидающего образец фотозлектрона, согласно (2.1), составляет

$$KE = h\nu - BE - \varphi, \quad (2.3)$$

здесь φ – работа выхода материала образца. Поскольку работа выхода материала входной щели спектрометра φ_{sp} в общем случае не равна работе выхода материала образца, в области между образцом и входной щелью спектрометра имеется электрическое поле, действие которого на фотозэлектрон приводит к изменению его кинетической энергии. Разность работ выхода $\varphi - \varphi_{sp}$ определяет различие в положении уровней вакуума E_{vac} , т.е. уровней энергии, для которых $KE = 0$, для фотозлектрона на вылете из образца и на входе в анализатор спектрометра. Это приводит к тому, что измеряемая анализатором кинетическая энергия фотозлектрона KE' отличается от значения, определяемого выражением (2.3), на величину $\varphi - \varphi_{sp}$:

$$\begin{aligned} KE' &= h\nu - BE - \varphi_{sp}, \\ KE' + \varphi_{sp} &= KE + \varphi. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Таким образом, энергия связи электрона может быть определена из измеряемой анализатором кинетической энергии KE' и известного для спектрометра значения φ_{sp} (которое определяется при калибровке спектрометра, т.е. измерении положения известной спектральной линии эталонного образца, например, линии золота $Au4f_{7/2}$):

$$BE = h\nu - KE' - \varphi_{sp}. \quad (2.5)$$

В случае непроводящего или изолированного от контакта со спектрометром образца (рис.2.3, б) выражение (2.5) становится неверным, поскольку положение уровней Ферми в материале спектрометра и образца (для изолированного проводящего образца) уже не совпадает (для непроводящего образца понятие уровня Ферми теряет смысл). К тому же, для таких образцов может иметь место эффект статической зарядки, приводящий к появлению дополни-

тельного потенциала на поверхности образца. Для определения положений спектральных линий в этом случае необходимо проведение процедуры калибровки по известной линии в спектре.

2.3. Качественный анализ спектров

Все химические элементы различаются строением атома. Изменяя энергию связи электронов в атомах исследуемого вещества (положение спектральных линий), можно получить информацию об электронной структуре атома и, тем самым, идентифицировать химические элементы. Для этой цели сначала получают так называемый **обзорный спектр** образца, т.е. полный спектр кинетических энергий фотоэлектронов от $KE=0$ до $KE=h\nu$, прописываемый для экономии времени с низким разрешением и позволяющий определить энергии связи основных фотоэлектронных пиков с точностью в несколько электронвольт. Далее для детального анализа прописывают отдельные спектральные линии (**частичный спектр**) в узком интервале энергий (обычно $\pm 5 \div 10$ эВ относительно положения пика) с более высоким разрешением. Любой элемент даёт одну или более спектральных линий. Линия с максимальной интенсивностью называется **основной** и обычно используется для идентификации элемента в спектре. Особенностью метода РФЭС является невозможность регистрации в спектрах линий водорода и гелия.

2.3.1. Спектроскопические обозначения уровней

Состояние электрона в атоме может быть описано четырьмя квантовыми числами: главным квантовым числом $n=0, 1, 2, \dots$; орбитальным квантовым числом $l=0, 1, 2, \dots, n-1$, определяющим проекцию вектора орбитального момента электрона \vec{l} ; спиновым квантовым числом $s=1/2$ и квантовым числом j , определяющим значение полного момента количества движения электрона \vec{j} .

Спины, орбитальные и полные моменты отдельных электронов в атоме определяют значения суммарного спина \vec{S} , орбитального \vec{L} и полного \vec{J} момента атома. Существует несколько методов определения полного момента атома, различающихся способами суммирования электронных моментов. Использование того или иного

метода зависит от силы электронного взаимодействия в описываемом атоме. Различают два предельных типа электронной связи и соответствующих правил суммирования моментов.

Слабая связь (LS-связь или рэссел-саундеровская связь). Данный тип связи наиболее адекватно описывает атомы, в которых взаимодействие орбитальных \vec{l}_j и собственных \vec{s}_j моментов количества движения электронов друг с другом сильнее, чем взаимодействие моментов \vec{l}_j и \vec{s}_j для каждого электрона в отдельности.

Связь орбитального и спинового моментов в этом случае называется **слабой** и является наиболее распространенной в «легких» атомах с номером $Z < 75$. В этом случае векторы орбитального и спинового моментов электронов складываются по отдельности, образуя

вектор суммарного орбитального момента атома $\vec{L} = \sum_{j=1}^N \vec{l}_j$ и сум-

марного спинового момента атома $\vec{S} = \sum_{j=1}^N \vec{s}_j$ (N – число электронов

в атоме). Оба суммарных момента векторно складываются в полный момент атома $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$.

Сильная связь (j-j связь). Данный тип связи осуществляется, когда взаимодействие \vec{l}_j и \vec{s}_j для каждого из электронов сильнее, чем взаимодействие порознь орбитальных и спиновых моментов различных электронов между собой. Такая связь существует преимущественно в «тяжелых» элементах с атомным номером $Z > 75$.

Векторы орбитального и спинового моментов каждого электрона складываются, образуя вектор полного момента электрона $\vec{j}_j = \vec{l}_j + \vec{s}_j$. Полный момент атома образуется сложением полных

моментов всех электронов $\vec{J} = \sum_{j=1}^N \vec{j}_j$.

Метод сильной связи лежит в основе терминологии, используемой для описания оже- и фотоэлектронных спектров всех элементов. Существует два исторически сложившихся способа обозначения электронных уровней: спектроскопическое и рентгеновское обозначение (см. табл. 2.1). Спектроскопические обозначения опи-

сывают состояние электрона в виде nl_j (где для указания орбитального квантового числа l используются латинские буквы s, p, d, f и т.д. для $l=0, 1, 2, 3\dots$) и используется для обозначения фотоэлектронных линий в РФЭС. Рентгеновские обозначения, основанные на рентгеновских индексах и первоначально введенные для рентгеновской эмиссионной спектроскопии, используются для обозначения пиков оже-электронов как в методе РФЭС, так и в методе ОЭС.

Таблица 2.1. Рентгеновские и спектроскопические обозначения электронных уровней

Число электронов в оболочке	Квантовые числа			Рентгеновский индекс	Спектроскопическое обозначение уровня (РФЭС)	Рентгеновское обозначение уровня (ОЭС)
	n	l	j			
2	1	0	1/2	1	$1s_{1/2}$	K
6	2	0	1/2	1	$2s_{1/2}$	L_1
		1	1/2	2	$2p_{1/2}$	L_2
			3/2	3	$2p_{3/2}$	L_3
10	3	0	1/2	1	$3s_{1/2}$	M_1
		1	1/2	2	$3p_{1/2}$	M_2
			3/2	3	$3p_{3/2}$	M_3
		2	3/2	4	$3d_{1/2}$	M_4
			5/2	5	$3d_{3/2}$	M_5

2.4. Количественный анализ спектров. Расчет интенсивности

Интенсивность рентгеновской фотоэлектронной линии зависит от нескольких факторов, что можно представить в следующем виде:

$$I = A \cdot B \cdot C, \quad (2.6)$$

здесь I — интенсивность (количество фотоэлектронов, испускаемых в единицу времени), A — характеристика процесса фотоионизации (вероятность ионизации атома рентгеновским излучением), B — характеристика образца (длина свободного пробега фотоэлектронов в образце), C — аппаратный фактор (регистрация вылетевших из образца фотоэлектронов).

Рассмотрим каждую составляющую.

2.4.1. Характеристика процесса фотоионизации

Общее число фотоэлектронов, рождающихся при ионизации nl оболочки m атомов в объеме образца при его облучении рентгеновским излучением с интенсивностью I_0 есть

$$N = I_0 m \sigma_{nl}. \quad (2.7)$$

Основной характеристикой процесса фотоионизации, определяющей интенсивность спектральной линии, является сечение фотоионизации.

Сечение фотоионизации $\sigma_{nl}(h\nu)$ для свободного атома определяется вероятностью ионизации оболочки атома с квантовыми числами n и l при попадании одного фотона с энергией $h\nu$ на поверхность образца единичной площади в единицу времени.

Сечение фотоионизации пропорционально квадрату матричного элемента перехода системы под действием фотона $h\nu$ из начального (*initial*) состояния $|i\rangle$, описываемого волновой функцией Ψ_i в конечное (*final*) ионизованное состояние $\langle f|$ с волновой функцией Ψ_f :

$$\sigma_{nl} \sim \left| \langle \Psi_f | \hat{H} | \Psi_i \rangle \right|^2, \quad (2.8)$$

где \hat{H} – гамильтониан взаимодействия фотона с электроном. В простейшем случае вычисление сечения проводят в одноэлектронном приближении, записывая волновые функции Ψ в виде определителя Слэтера (суперпозиции одноэлектронных волновых функций) и полагая, что основной эффект фотоэмиссии сводится к возбуждению электрона из связанного состояния φ_{nl} в свободное состояние φ_{ph} , тогда как остальные «пассивные» орбитали остаются неизменными. В этом случае можно записать:

$$\left| \langle \Psi_f | \hat{H} | \Psi_i \rangle \right|^2 = \left| \langle \varphi_{ph} | \hat{H} | \varphi_{nl} \rangle \right|^2 \cdot \left| \langle \Psi_f(N-1) | \Psi_i(N-1) \rangle \right|^2. \quad (2.9)$$

Пренебрегая релаксацией электронной подсистемы в конечном состоянии («замороженные орбитали») получается следующее выражение для сечения фотоионизации [14]:

$$\sigma_{nl} = \frac{4\pi\alpha a_0^2}{3} h\nu \left| \int \varphi_{ph}^* \vec{r} \varphi_{nl} d\vec{r} \right|^2, \quad (2.10)$$

где α – постоянная тонкой структуры, a_0 – радиус Бора. Для получения сечения фотоионизации для всей nl -подоболочки необходимо провести суммирование по всем конечным состояниям и усреднение по всем орбиталям φ_{nl} (т.е. по двум возможным значениям орбитального момента фотоэлектрона $(l-1)$ и $(l+1)$, определяющимся правилами отбора, и всем значениям магнитных квантовых чисел).

На рис.2.4 представлены расчетные зависимости сечения фотоионизации различных электронных оболочек атомов от атомного номера для ряда элементов при возбуждении рентгеновским излучением с энергией 1.5 кэВ.

Общее сечение фотоионизации представляет собой интегральную величину по всем углам испускания фотоэлектронов относительно направления распространения фотонов. Поскольку энергоанализатор спектрометра регистрирует лишь часть фотоэлектронов, испускаемых в направлении телесного угла Ω , определяемого геометрией спектрометра (диаметром входной щели анализатора электронов, расстоянием до образца и углом между направлением распространения фотонов и нормалью к поверхности образца (рис.2.5), необходимо знать угловую зависимость фотоэмиссии.

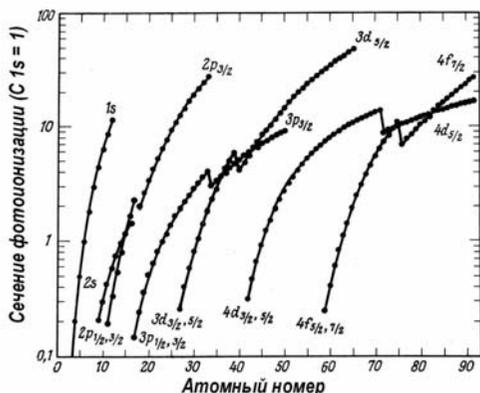


Рис. 2.4. Расчетные зависимости нормированного на сечение возбуждения C 1s сечения фотоионизации различных электронных оболочек атомов от атомного номера элемента при возбуждении рентгеновским излучением с энергией $h\nu=1.5$ кэВ. За единицу принято сечение фотоионизации оболочки 1s атома углерода [15]

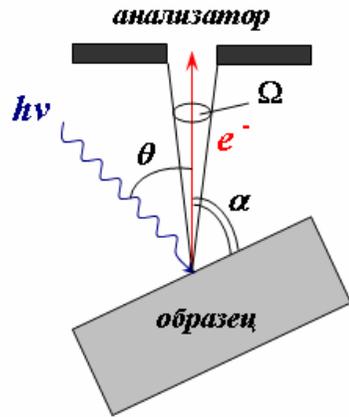


Рис. 2.5. Схематическое изображение геометрии спектрометра и образца при РФЭС: θ – угол между направлением падающего рентгеновского излучения с энергией $h\nu$ и вылетающего фотоэлектрона; α – угол поворота образца относительно входной щели анализатора; Ω – телесный угол, в направлении которого эмитированные фотоэлектроны попадают в энергоанализатор

Данную зависимость можно найти, используя понятие о *дифференциальном сечении фотоионизации* $\frac{d\sigma_{nl}}{d\Omega}$, которое характеризует поток фотоэлектронов за единицу времени в телесный угол Ω [14]:

$$\frac{d\sigma_{nl}}{d\Omega} = \frac{\sigma_{nl}}{4\pi} \left[1 + \frac{1}{2} \beta \left(\frac{3}{2} \sin^2 \theta - 1 \right) \right]. \quad (2.11)$$

Здесь величина β – параметр асимметрии, принимающий значения в интервале $-1 \leq \beta \leq 2$, θ – угол между направлениями распространения фотона и фотоэлектрона. Параметр асимметрии зависит от орбитального момента, радиальных волновых функций электронных орбиталей начального и конечного состояния и зависящих от кинетической энергии фотоэлектрона фазовых сдвигов. Значение $\beta > 0$ указывает на то, что максимум интенсивности фотоэлектронов приходится на $\theta = 90^\circ$, а отрицательные значения β свидетельствуют о преимущественной эмиссии в направлении, параллельном распространению фотонов. Для s -оболочки ($l = 0$) величина $\beta = 2$, для p -, d -, ... оболочек ($l = 1, 2, \dots$) область изменения β определяется неравенством $1 \leq \beta < 2$. Так, для урана $\beta = 0.86$, а для лития $\beta = 2$.

В итоге, для характеристики процесса фотоионизации получаем следующее выражение:

$$A = k \frac{\sigma_{nl}}{4\pi} \left[1 + \frac{1}{2} \beta \left(\frac{3}{2} \sin^2 \theta - 1 \right) \right]. \quad (2.12)$$

Здесь величина k введена для учета потерь интенсивности основного пика фотоэлектронов за счёт сателлитов и обычно принимает значения $k = 0.8 \div 0.9$.

2.4.2. Характеристика образца

Данный фактор учитывает общее число рожденных с вероятностью σ фотоэлектронов и уменьшение их числа за счет взаимодействия с материалом образца при движении в нем.

Для *полубесконечного* образца, состоящего из различных компонентов, величина $B = c \cdot \lambda$, где c — атомная концентрация элементов в образце, λ — средняя длина свободного пробега (СДСП) фотоэлектронов в образце.

Величина λ определяется *неупругими* потерями энергии фотоэлектронов при движении в твёрдом теле. Существуют следующие виды неупругих потерь:

а) потери, обусловленные рассеянием фотоэлектронов на фонах с характерными значениями энергии $\Delta E_{ph} \leq 0.01$ эВ;

б) потери, обусловленные рассеянием фотоэлектронов на плазмонах, $\Delta E_{pl} \approx 5 \div 25$ эВ;

в) потери, обусловленные рождением фотоэлектроном одночастичных электронных возбуждений (переход электронов из валентной зоны в возбуждённое состояние), $\Delta E_{ee} \sim 10$ эВ;

г) потери, обусловленные ионизацией фотоэлектроном остовов (возбуждение остовных электронов), $\Delta E_{ост} = 10 \div 1000$ эВ.

Потери энергии на возбуждение фононов на 4÷5 порядков меньше кинетической энергии фотоэлектронов и не могут дать существенного вклада в определение длины свободного пробега. Сечение же возбуждения остовных электронов на два порядка меньше сечения возбуждения плазмонов и валентных электронов. Таким образом, наиболее вероятными процессами являются процессы б и в.

Средняя длина свободного пробега фотоэлектронов $\lambda \sim (n\sigma)^{-1}$ (n — число атомов рассеивателей, σ — сечение неупругого рассеяния фотоэлектронов) зависит от атомного номера элементов, уменьшаясь с увеличением атомного номера элементов в периоде (слева на

право) и увеличиваясь в группе (сверху вниз), а также от энергии фотоэлектрона. Согласно общей теории неупругого рассеяния [16], зависимость сечения σ от энергии E должна носить немонотонный характер, возрастая при малых энергиях вследствие увеличения вероятности протекания процессов $(a)-(e)$ и уменьшаясь по закону $1/\sqrt{E}$ в соответствии с оптической теоремой при больших энергиях. На рис. 2.6 представлена экспериментальная зависимость средней длины свободного пробега электронов от их кинетической энергии в различных материалах. Минимум кривой ($\lambda \sim 5 \text{ \AA}$) приходится на энергию $KE \sim 50 \text{ эВ}$, что объясняется максимальным сечением плазмонных и одноэлектронных возбуждений.

Эмпирическая кривая, описывающая данную зависимость и показанная пунктирной линией на рисунке, при малых энергиях ($KE < 20 \text{ эВ}$) ведет себя как $\lambda \sim 1/KE^2$, а при больших энергиях ($KE > 100 \text{ эВ}$) $\lambda \sim \sqrt{KE}$. Для оценки величины СДСП основных фотоэлектронов с характерными энергиями $KE > 100 \text{ эВ}$ может быть использовано следующее соотношение:

$$\lambda = 1.16 \cdot r^{3/2} KE^{1/2}, \quad (2.13)$$

где r – атомный радиус материала образца.

Зависимость $\lambda(KE)$ на всем диапазоне энергий может быть описана эмпирическими выражениями:

$$\lambda = \frac{A}{KE^2} + B \cdot KE^{\frac{1}{2}},$$

где A , B , a и b – константы.

При фиксированной кинетической энергии электрона длина его свободного пробега уменьшается с увеличением атомного номера Z в одном периоде и возрастает при увеличении Z для элементов в одной группе таблицы Менделеева. Так, для элементов третьего периода от Na до Si СДСП при кинетической энергии электронов $KE=1 \text{ кэВ}$ составляет $\lambda(\text{Na})=36.5 \text{ \AA}$, $\lambda(\text{Mg})=25.1 \text{ \AA}$, $\lambda(\text{Al})=20.5 \text{ \AA}$, $\lambda(\text{Si})=19.6 \text{ \AA}$, а для элементов второй группы от Mg до Sr - $\lambda(\text{Mg})=25.1 \text{ \AA}$, $\lambda(\text{Ca})=27.6 \text{ \AA}$, $\lambda(\text{Sr})=31.7 \text{ \AA}$.

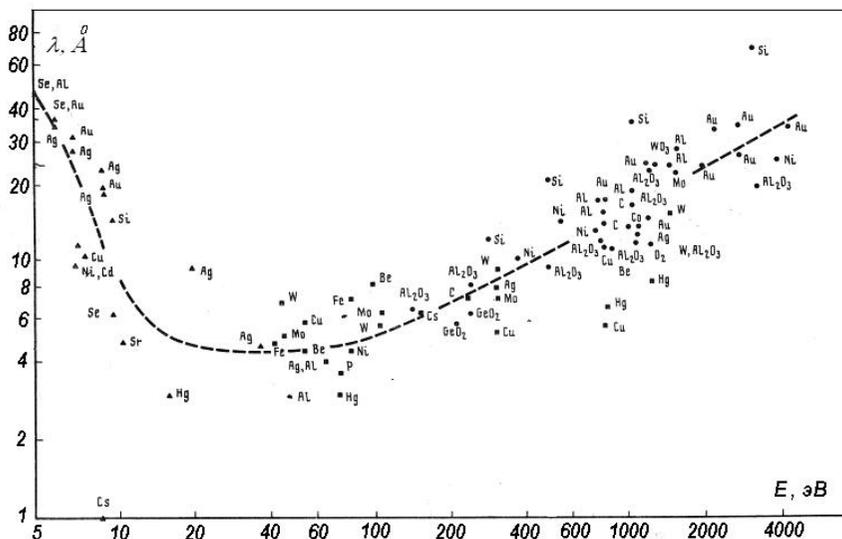


Рис. 2.6. Зависимость СДСП электронов λ от их кинетической энергии E [3]

Для *экспериментального определения* СДСП используют прием нанесения сплошной пленки толщиной $d \sim \lambda$ на поверхность образца. При этом интенсивность фотоэлектронного пика от материала образца экспоненциально зависит от толщины нанесенной пленки $I = I_0 \cdot \exp(-d/\lambda)$, где $I(d=0) = I_0$ – интенсивность пика от чистого образца. Тогда нетрудно показать, что $\lambda = d / \ln \frac{I_0}{I(d)}$. Та-

ким образом, измерив интенсивности пиков I_0 и $I(d)$, либо значения I для нескольких толщин пленки, а также толщину пленки d (например, с помощью кварцевых весов или по методу обратного резерфордовского рассеяния), можно определить СДСП.

Альтернативным вариантом является измерение угловой зависимости интенсивности фотоэлектронного пика при фиксированной толщине нанесенной пленки $d = \text{const}$. Из рис. 2.7 видно, что при регистрации фотоэлектронов, движущихся под углом α к поверхности образца, длина пройденного пути составляет $d / \sin \alpha$. В этом случае $\lambda = d / (\sin \alpha \cdot \ln \frac{I}{I_0})$.

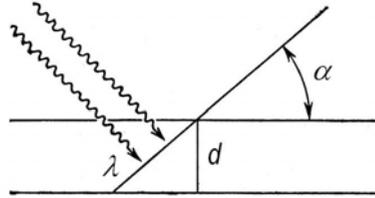


Рис. 2.7. Иллюстрация зависимости эффективной анализируемой глубины образца d от угла вылета фотоэлектронов α . Здесь λ – средняя длина свободного пробега электрона в образце [7]

В итоге, фактор B для образца с нанесенной на его поверхность тонкой пленкой толщины d составляет:

$$B = c \cdot \lambda \cdot e^{-d/\lambda}. \quad (2.14)$$

2.4.3. Аппаратный фактор

Аппаратный фактор учитывает пропускающую способность T анализатора электронов, представляющую собой отношение числа фотоэлектронов, попадающих на детектор электронов (на выходе анализатора), к общему числу фотоэлектронов, испущенных из образца в пределах телесного угла Ω , определяющегося диаметром входной щели анализатора и расстоянием от нее до образца (см. рис. 2.5).

Для более эффективного детектирования электронов их замедляют, прикладывая электрическое поле, уменьшая кинетическую энергию KE_2 электрона на выходе из анализатора (перед попаданием в детектор) в $k < 1$ раз:

$$KE_2 = k \cdot KE_1.$$

В зависимости от способа замедления различают два режима работы энергоанализатора: режим с постоянным коэффициентом замедления (FRR — *fixed retardation rate*) и режим с постоянной энергией пропускания (FAR — *fixed analyzer transmission*).

Режим с постоянным коэффициентом замедления (режим FRR). В этом режиме коэффициент замедления $k = \text{const}$ и энергия $KE_2 \sim KE_1$. Значение k может быть разным в зависимости от уровня разрешения и увеличения (низкое, среднее, высокое). Развертка спектра в этом случае осуществляется изменением потен-

циала на обкладках энергоанализатора. В данном режиме пропускающая способность анализатора пропорциональна кинетической энергии фотоэлектрона

$$T_{FRR} \sim KE_1 \cdot \Omega \quad (2.15)$$

и, следовательно, интенсивность спектральных линий линейно возрастает с увеличением кинетической энергии. Недостатком данного режима является слабая чувствительность к элементам, спектральные линии которых характеризуются низкой кинетической энергией.

Режим с постоянной энергией пропускания (режим FAR). В данном случае энергия электронов на выходе из анализатора $KE_2 = \text{const}$, а развертка по энергии производится путем изменения коэффициента k в процессе регистрации спектра. Величина KE_2 может различаться в зависимости от уровня разрешения и не зависит от увеличения. При этом пропускающая способность анализатора обратно пропорциональна кинетической энергии фотоэлектрона

$$T_{FAT} \sim \frac{KE_2}{KE_1^n} \Omega. \quad (2.16)$$

Здесь теоретическое значение показателя $n = 1$, а на практике оно обычно составляет $n \approx 1/2$. Преимущество режима FAR заключается в достижении большей интенсивности, чем в FRR при малых значениях кинетической энергии.

Помимо интенсивности отдельных пиков фотоэлектронов, режим работы анализатора влияет также на форму фона обзорного спектра РФЭС, определяемого вторичными и неупруго рассеянными электронами. Так, при малых значениях KE интенсивность фона в режиме FAT ($T \sim 1/KE$) значительно больше, чем в режиме FRR ($T \sim KE$), что затрудняет количественный анализ спектральных линий глубоких остовных уровней в режиме FAT. В качестве примера на рис.2.8 приведены обзорные спектры чистой меди, полученные в двух режимах работы анализатора.

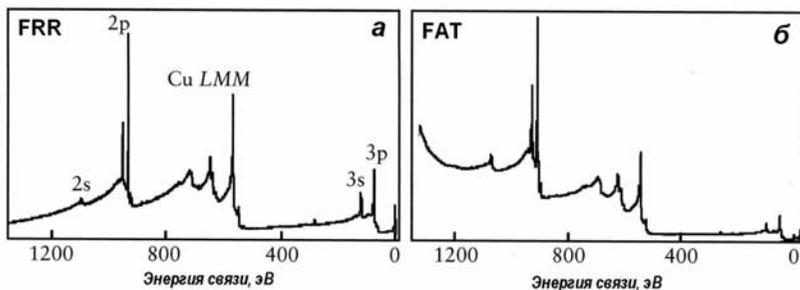


Рис. 2.8. Обзорный фотоэлектронный спектр Cu, измеренный в различных режимах работы полусферического анализатора: *а* – с постоянным коэффициентом замедления (режим FRR), *б* – с постоянной энергией пропускания (режим FAT) [17]

Влияние геометрии эксперимента

В общем случае угол между направлением движения фотоэлектронов, попадающих в энергоанализатор, и поверхностью образца может быть любым. В том случае, когда фотоэлектроны вылетают не по нормали к образцу, размер анализируемой области поверхности образца определяется не только площадью входной щели анализатора, но и углом α поворота образца относительно этой щели (см. рис.2.5), что также влияет на интенсивность фотоэлектронных пиков.

С учетом этого, аппаратный фактор можно представить в следующем виде:

$$C = I_0 \cdot \frac{A_0}{\sin \alpha} \cdot T(KE) \cdot F(KE), \quad (2.17)$$

где I_0 – интенсивность падающего рентгеновского излучения; $T(KE)$ пропускающая способность анализатора, $F(KE)$ – эффективность детектора фотоэлектронов, равная отношению числа электронов, зарегистрированных детектором, к общему числу попадающих на него электронов.

2.4.4. Интенсивность фотоэлектронной линии

В общем виде интенсивность фотоэлектронного пика с учетом выражений (2.12), (2.14) и (2.17) может быть представлена как:

$$I = I_0 \cdot \frac{A_0}{\sin \alpha} \cdot T(KE) \cdot F(KE) \cdot k \frac{\sigma_{nl}}{4\pi} \left[1 + \frac{1}{2} \beta \left(\frac{3}{2} \sin^2 \theta - 1 \right) \right] \cdot c \cdot \lambda \cdot e^{-\frac{d}{\lambda}}. \quad (2.18)$$

Для проведения **количественного анализа** образца методом РФЭС, т.е. для определения атомных концентраций c_i составляющих его элементов, рассматривают соотношение интенсивностей основных фотоэлектронных линий элементов, присутствующих в образце. Для примера рассмотрим двухкомпонентный образец, состоящий из атомов элементов 1 и 2. Тогда отношение интенсивностей их фотоэлектронных линий в режиме работы анализатора FAT с $T \sim 1/KE$ составляет:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{c_1 \sigma_1 \left[1 + \frac{1}{2} \beta_1 \left(\frac{3}{2} \sin^2 \theta - 1 \right) \right] \lambda_1 k_1 KE_2}{c_2 \sigma_2 \left[1 + \frac{1}{2} \beta_2 \left(\frac{3}{2} \sin^2 \theta - 1 \right) \right] \lambda_2 k_2 KE_1}. \quad (2.19)$$

Здесь мы сократили все величины, остающиеся одинаковыми для данного спектра (I_0, A_0, α) и пренебрегли различием эффективности детектирования $F(KE)$ и коэффициента k , учитывающего сателлиты. Оценим роль величины β , которая может быть различной ($-1 \leq \beta \leq 2$) для оболочек рассматриваемых элементов. Наибольшее возможное значение отношения I_1 / I_2 достигается при $\beta=2$ и $\sin^2 \theta = 1$ и равно $I_1 / I_2 = 1.5$. Наименьшее значение достигается при $\beta=-1$ и $\sin^2 \theta = 1$ и равно $I_1 / I_2 = 0.75$. Следовательно, максимальная ошибка в результате пренебрежения величиной β (т.е. считая $\beta_1 = \beta_2$) составит 50%. Однако на практике обычно она не превосходит $\sim 20\%$. Для простоты далее мы также пренебрежем различием в коэффициенте $k = 0.8-0.9$.

Тогда считая $\lambda \sim \sqrt{E}$, получим простое соотношение:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{c_1 \sigma_1 \sqrt{KE_2}}{c_2 \sigma_2 \sqrt{KE_1}}. \quad (2.20)$$

Если на поверхности образца присутствуют загрязнения (адсорбат) толщиной d , тогда:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{c_1 \sigma_1 \sqrt{KE_2}}{c_2 \sigma_2 \sqrt{KE_1}} \cdot e^{-\left(\frac{d}{\lambda_1} - \frac{d}{\lambda_2} \right)}. \quad (2.21)$$

Обозначим $\lambda_1 = \lambda(KE_1)$, $\lambda_2 = \lambda(KE_2)$. Поскольку толщина адсорбата не превышает несколько атомных слоев, то для оценки положим $d^{-1} = \lambda_1^{-1} + \lambda_2^{-1}$, откуда

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_1 + \lambda_2} \sim \frac{\sqrt{KE_1} \sqrt{KE_2}}{\sqrt{KE_1} + \sqrt{KE_2}}. \quad (2.22)$$

Тогда имеем

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{c_1 \sigma_1}{c_2 \sigma_2} \cdot C, \quad (2.23)$$

где $C = C(E_1, E_2) = \sqrt{\frac{KE_2}{KE_1}} \cdot e^{\frac{\sqrt{KE_1} - \sqrt{KE_2}}{\sqrt{KE_1} + \sqrt{KE_2}}}$. Введя обозначение $\sqrt{\frac{KE_2}{KE_1}} = \xi$,

получим:

$$C = \xi \cdot \exp\left(\frac{1 - \xi}{1 + \xi}\right).$$

Оценим вклад параметра C при характерных значениях кинетических энергий основных электронов $KE \sim 500 \div 1000$ эВ. При $\xi = E_2/E_1 = 1.5$ величина C составляет $C = 1.1$, а при $\xi = E_2/E_1 = 2.5$ - $C = 1.25$. Если $KE_1/KE_2 < 2$, то ошибка для c_1/c_2 не превосходит $20 \div 30\%$. Следовательно, вклад этого параметра оказывается относительно малым, и тогда выражение (2.23) упрощается:

$$\frac{I_1}{I_2} \approx \frac{c_1 \sigma_1}{c_2 \sigma_2}. \quad (2.24)$$

Отметим, что выражение (2.24) тем точнее, чем ближе друг к другу значения KE_1 и KE_2 . Отсюда

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{I_1}{I_2} \left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1} \right). \quad (2.25)$$

Для определения относительных сечений фотоионизации σ_1/σ_2 используют градуировочные кривые. Для их получения измеряют зависимость $I_1/I_2 = f(\sigma_1/\sigma_2)$ для эталонных многоэлементных образцов с известными значениями концентраций c .

На практике же обычно используют так называемые значения факторов чувствительности S , известных для основных линий всех элементов и пропорциональных сечению фотоионизации. В этом случае интенсивность линии i -го элемента выражается в виде $I_i = c_i \cdot S_i$. Значения факторов чувствительности, выражаемых в относительных единицах (обычно за $S=1$ принимают чувствительность к фтору F1s или углероду C1s) для ряда элементов представлены в табл. 2.2.

Таблица 2.2. Чувствительность некоторых элементов

Элемент	Фактор чувствительности
F1s	1
Cu2p _{3/2}	4.3
Au4f	1.9
Si2p	0.17

Следовательно, $c_i = I_i/S_i$, а отношение концентраций двух элементов

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{I_1/S_1}{I_2/S_2}. \quad (2.26)$$

Относительная атомная концентрация элемента x в многокомпонентной системе определяется как

$$n_x = \frac{c_x}{\sum_i c_i} = \frac{I_x/S_x}{\sum_i I_i/S_i}, \quad (2.27)$$

где суммирование проводится по всем элементам образца.

2.5. Количественный анализ спектров. Расчет энергии связи

Энергия связи BE электрона на уровне j в атоме определяется как разность полных энергий многоэлектронной системы в начальном (до процесса фотоионизации) и конечном (после фотоионизации) состоянии:

$$BE_j = E^f(j) - E^i. \quad (2.28)$$

Расчет полной энергии многоэлектронной системы представляет собой сложную задачу, решение которой в общем случае возможно лишь численно с помощью различных методов [18]. Наиболее простой из них, дающий качественное представление о происходящих процессах, есть метод Хартри-Фока. В рамках этого метода волновая функция Ψ для системы из N электронов может быть представлена в виде детерминанта Слэтера (J. Slater):

$$\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) & \dots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) & \dots & \chi_N(\vec{x}_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \chi_2(\vec{x}_N) & \dots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix}. \quad (2.29)$$

Здесь вектор \vec{x}_i обозначает набор трех пространственных координат i -го электрона $\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ и его спин $+1/2$ или $-1/2$, а $\chi_i(\vec{x})$ – одноэлектронные волновые функции («спин-орбитали»), представляющие собой произведение функции, зависящей только от пространственных координат электрона $\varphi_i(\vec{r})$, и функции, зависящей только от спина. В данной спин-орбитали пространственные части волновых функций совпадают для обоих направлений спина. Детерминант Слэтера отражает распределение $N=2n$ электронов по N спин-орбиталям всеми $N!$ возможными способами. Строго говоря, представление волновой функции в виде (2.29) справедливо только для систем с заполненными оболочками. Для систем с незаполненными оболочками волновая функция обычно представляется в виде суммы детерминантов Слэтера.

В отличие от прямого произведения одноэлектронных волновых функций (так называемые произведения Хартри $\Psi_H(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = \prod_{i=1}^N \chi_i(\vec{x}_i)$), детерминант Слэтера удовлетворяет принципу асимметричности для фермионов $\Psi(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = -\Psi(\vec{r}_j, \vec{r}_i)$. Так, например, для двухэлектронной системы волновая функция будет иметь вид:

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_1(\vec{x}_1) \cdot \chi_2(\vec{x}_2) - \chi_1(\vec{x}_2) \cdot \chi_2(\vec{x}_1)) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) \end{vmatrix}.$$

Из этого выражения напрямую следует запрет Паули: $\Psi(\vec{x}_1 = \vec{x}_2) = 0$, т.е. два электрона не могут занимать одну и ту же спин-орбиталь.

Пространственные части одноэлектронных волновых функций $\varphi_i(\vec{r})$ определяются из уравнений Хартри–Фока. Гамильтониан системы из N электронов и M ядер с зарядом Z имеет вид:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \Delta_i - \sum_{i=1}^N \sum_{l=1}^M \frac{Z_l e^2}{r_{il}} + \sum_{k>j} \frac{e^2}{r_{kj}} + \sum_{l>m} \frac{Z_l Z_m e^2}{r_{lm}}.$$

Здесь первый член описывает кинетическую энергию электронов (оператор Лапласа $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$), второй – энергию кулоновского притяжения электронов и ядер, а третий и четвертый – кулоновскую энергию отталкивания электронов и ядер соответственно. В этом случае уравнения Хартри–Фока могут быть записаны в виде:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \sum_{l=1}^M \frac{Z_l e^2}{r_{1l}} \right] \varphi_i(\vec{r}_1) + \sum_{k=1}^n [2J_k - K_k] \varphi_i(\vec{r}_1) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}_1), \quad (2.30)$$

где

$$J_k \varphi_i(\vec{r}_1) = \int \varphi_k^*(\vec{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_i(\vec{r}_1) \varphi_k(\vec{r}_2) d\vec{r},$$

$$K_k \varphi_i(\vec{r}_1) = \int \varphi_k^*(\vec{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_i(\vec{r}_2) \varphi_k(\vec{r}_1) d\vec{r}.$$

После нахождения самосогласованного решения системы уравнений (2.30) можно определить величины одноэлектронных орбитальных энергий ε_i по формуле:

$$\varepsilon_i = \varepsilon_i^{HF} \equiv \varepsilon_i^0 + \sum_{k=1}^n (2J_{ik} - K_{ik}),$$

где ε_i^0 – решения уравнения $H^0 \varphi_i(\vec{r}_1) = \varepsilon_i^0 \varphi_i(\vec{r}_1)$ с гамильтонианом $H^0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \sum_{l=1}^M \frac{Z_l e^2}{r_{1l}}$, а J_{ik} и K_{ik} – соответственно, кулоновские и обменные интегралы:

$$J_{ik} = \langle \varphi_i | J_k | \varphi_i \rangle = \iint \varphi_i^*(\vec{r}_1) \varphi_k^*(\vec{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_i(\vec{r}_1) \varphi_k(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2,$$

$$K_{ik} = \langle \varphi_i | K_k | \varphi_i \rangle = \iint \varphi_i^*(\vec{r}_1) \varphi_k^*(\vec{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_i(\vec{r}_2) \varphi_k(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2.$$

Общая энергия системы в начальном состоянии не равна сумме одноэлектронных значений энергии:

$$E^i = \langle \Psi^i | H | \Psi^i \rangle = 2 \sum_{i=1}^n \varepsilon_i^0 + \sum_{i,k=1}^n (2J_{ik} - K_{ik}). \quad (2.31)$$

Отметим, что в это выражение не включен аддитивный член, описывающий ядерное отталкивание.

Вычисление энергии системы в конечном состоянии, т.е. после фотоионизации, представляет собой более сложную задачу, поскольку образование дырки приводит к изменению одноэлектронных волновых функций $\varphi_i(\vec{r})$, входящих в выражение для Ψ^f (релаксации электронной подсистемы). Для упрощения задачи обычно используют теорему Купманса (Koortmans), которая справедлива при условии, что одноэлектронные волновые функции системы в начальном состоянии совпадают с соответствующими одноэлектронными волновыми функциями системы в конечном состоянии. Физически это означает отсутствие релаксации электронной системы. В этом случае выражение для энергии системы в конечном состоянии может быть получено из формулы (2.31) исключением членов, связанных с одним из двух электронов на j -й оболочке:

$$E^f(j) = \varepsilon_j^0 + 2 \sum_{i \neq j} \varepsilon_i^0 + \sum_{i,k=1}^n (2J_{ik} - K_{ik}) - \sum_{i=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}).$$

Тогда, согласно (2.28), энергия связи электрона на j -оболочке может быть представлена в виде:

$$BE_j = -\varepsilon_j^0 - \sum_{i=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) = -\varepsilon_j^{HF}, \quad (2.32)$$

что и является содержанием теоремы Купманса. При выводе этого выражения предполагалось, что ядра при фотоионизации не меняют своих положений, поскольку период колебаний ядер ($\sim 10^{-13}$ с) гораздо больше времени фотоионизации ($\sim 10^{-16} \div 10^{-15}$ с, см. ниже). Следует отметить, что теорема Купманса не выполняется для частично заполненных оболочек переходных металлов, где энергия связи электрона существенно зависит от заполнения других состояний [18].

Рассмотренный метод определения энергии связи справедлив только в том случае, когда процессами электронной релаксации можно пренебречь, т.е. когда характерное время релаксации τ_{rel} значительно больше времени процесса фотоионизации τ_{phi} . В противном случае, когда $\tau_{rel} \leq \tau_{phi}$, система будет релаксировать в процессе ионизации. Поэтому в качестве одноэлектронных орбита-

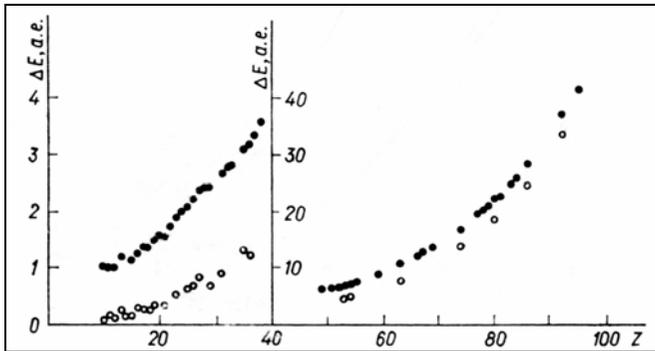


Рис. 2.9. Зависимость разницы ΔE между теоретическими значениями энергии связи $1s$ электронов, вычисленная методами A (\bullet) и B (\circ), и соответствующими экспериментальными значениями от атомного номера элемента Z . Как видно, для глубоких остовных уровней метод B дает более точное совпадение с экспериментальными данными [14]

лей и значений энергии лучше использовать орбитали и энергии, получаемые решением соответствующей задачи для ионного состояния. Первый метод определения BE назван в литературе методом A (адиабатическое приближение, или метод «замороженных» орбиталей), а второй – методом B (приближение внезапного возмущения). Сравнение расчетных значений с экспериментальными показывает (рис.2.9), что для $1s$ электронов лучшее согласие с экспериментом дают результаты, полученные методом B . Это означает, что для остовных электронов время релаксации меньше или сопоставимо со временем ионизации. В то же время для внешних орбиталей лучшее согласие с экспериментом дает метод A .

Рассмотрим **характерные времена** процессов, сопровождающих фотоэмиссию. Время фотоионизации τ_{phi} можно оценить как $\tau_{phi} \sim a / v_e \sim (1 \div 2) \cdot 10^{-17}$ с ($a \sim 2 \text{ \AA}$ – характерный размер атома, $v_e \sim 10^9$ см/с – скорость фотоэлектрона с кинетической энергией $KE = 300 \div 1200$ эВ при фотоионизации остовного уровня с энергией связи $BE = 50 \div 950$ эВ квантом рентгеновского излучения $h\nu = 1253.6$ эВ) [14]. Отклик электронной системы на появление остовой дырки приводит к релаксационным процессам, которые можно условно разделить на две составляющие: **внутриатомную** (intra-atomic relaxation) и **межатомную** (extra-atomic или inter-

atomic relaxation) **релаксацию**. Внутриатомная релаксация обусловлена откликом локализованных электронов ионизованного атома и может быть условно рассмотрена как увеличение локальной электронной плотности около данного атома, в то время как межатомная релаксация обусловлена перераспределением электронного заряда во всем твердом теле. Очевидно, что межатомная релаксация наиболее чувствительна к электронной структуре вещества: она более ярко выражена в металлах и отсутствует в изолированных атомах газа. Характерные времена внутриатомной и межатомной релаксации можно оценить как $\tau_r^{in} \leq a/v_F \sim 10^{-16}$ с и $\tau_r^{ex} \leq d/v_F \sim 10^{-15}$ с соответственно ($v_F \approx 10^8$ см/с – скорость электрона на уровне Ферми, $d \sim 10 \div 30$ Å – характерный размер кластера).

Следующим процессом является процесс рекомбинации остоной дырки внешним электроном (излучательная рекомбинация или оже-рекомбинация), определяющий характерное время жизни остоной дырки. Данное время τ_h можно оценить из принципа неопределенности: $\tau_h \sim \hbar/\gamma \sim 10^{-15}$ с ($\gamma \sim 0.5$ эВ – собственная ширина спектральной линии). Так, время жизни дырки на остоном уровне $2p$ переходных металлов, главным образом, определяется $L_{23}M_{45}M_{45}$ оже-переходом (например, для Сг отношение вероятностей P оже- и излучательного переходов составляет $P_{Auger}/P_{rad} = 3 \times 10^{-3}$, а время жизни остоной дырки $\tau_h = 1/P_{Auger} \approx 1.9 \times 10^{-15}$ с⁶⁾).

Таким образом, иерархию характерных времен процессов, сопровождающих фотоионизацию, можно представить в виде:

$$\tau_{phi} < \tau_r^{in} < \tau_r^{ex} \sim \tau_h. \quad (2.33)$$

Процесс релаксации обусловлен тем, что состояние электронной системы с незранированной остоной дыркой не обладает минимальной потенциальной энергией. Экранировка дырки электронами приводит к понижению общей энергии системы, поэтому является энергетически выгодным процессом. Разность полной энергии системы до и после процесса релаксации называют **энергией релаксации**. В соответствии с разделением процессов релаксации на внут-

⁶⁾ См.: E.J. McGuire // Phys. Rev. A 3 (1971) p.587.

ри- и межатомную, энергию релаксации R также условно представляют в виде суммы энергии внутриатомной и межатомной релаксации: $R = R^{in} + R^{ex}$. Выделившаяся в процессе релаксации энергия может быть унесена вылетающим фотоэлектроном, что приведет к увеличению его кинетической энергии и соответствующему уменьшению измеряемой РФЭС энергии связи на величину R :

$$BE_j = h\nu - KE_j - \varphi = -\varepsilon_j^{HF} - R_j. \quad (2.34)$$

Здесь $-\varepsilon_j^{HF}$ – энергия связи электрона на уровне j , полученная методом Хартри–Фока в приближении «замороженных» орбиталей (без учета релаксации), а R_j – энергия релаксации электронной системы в ответ на образование дырки на уровне j в результате фотоионизации. Схематически данный процесс представлен на рис. 2.10.

Полная энергия E системы (атома – в начальном состоянии и иона – в конечном состоянии) схематично представлена в зависимости от параметра, характеризующего состояние системы, описываемое его волновой функцией Ψ . В приближении «замороженных орбиталей» волновые функции системы (атома) при фотоионизации не меняются, и полная энергия системы увеличивается на величину $E_{at}^f - E_{at}^i = E^A = -\varepsilon_j^{HF}$. Релаксация электронной подсистемы приводит к изменению волновых функций и переводу системы в состояние, соответствующее минимуму полной энергии иона E_{ion}^f . Разница энергий системы в начальном и конечном состоянии после релаксации составляет $E_{ion}^f - E_{at}^i = E^B = E^A - R_j = -\varepsilon_j^{HF} - R_j$.

В качестве пояснения к термину «энергия релаксации» воспользуемся представлением энергии связи, рассмотренным в работе ⁷⁾. Согласно (2.28), запишем энергию связи электрона на уровне j в виде разности полной энергии многоэлектронной системы в начальном состоянии (с N_j электронами на основном уровне j) и конечном состоянии (с $N_j - 1$ электронами):

$$BE_j = E^f - E^i = E(N_j - 1) - E(N_j). \quad (2.35)$$

⁷⁾ D. Spanjaard, C. Guillot, M.-C. Désjonquères, G. Tréglia, J. Lecante // Surf. Sci. Rep. 5 (1985) p.1.

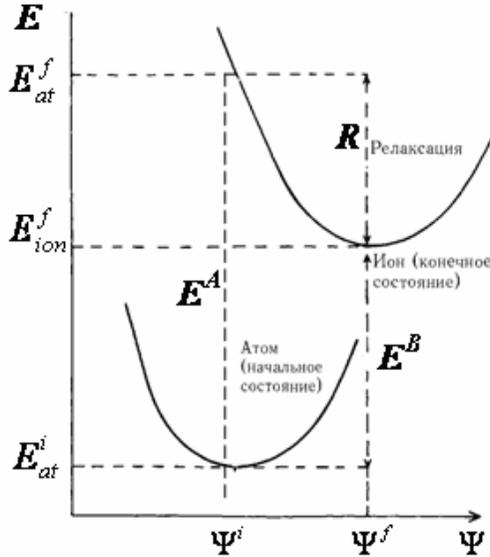


Рис. 2.10. Схематическая зависимость энергии электронной системы E от параметра, характеризующего ее состояние, описываемое волновой функцией Ψ : E_{at}^i – энергия системы в начальном состоянии (до фотоионизации), E_{at}^f – энергия системы в конечном (ионизованном) состоянии до релаксации, E_{ion}^f – энергия системы в конечном состоянии после релаксации, R – энергия релаксации, E_A и E_B – энергии связи, определяемые в приближении замороженных орбиталей и внезапного возмущения соответственно [4]

Разложим полную энергию системы как функцию числа электронов в ряд Тейлора в точке $E(N_j - \delta N_j)$, где $\delta N_j \ll N_j$:

$$E(N_j - \delta N_j) \approx E(N_j) - \frac{\partial E}{\partial N_j} \delta N_j + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial N_j^2} (\delta N_j)^2 + \dots \quad (2.36)$$

Поскольку частная производная полной энергии по числу заполнения уровня j представляют собой орбитальную энергию ε_j электрона на данном уровне $\partial E / \partial N_j = \varepsilon_j$, то при $\delta N_j = 1$ из (2.35) и (2.36) следует:

$$BE_j = -\varepsilon_j + \frac{1}{2} \frac{\partial \varepsilon_j}{\partial N_j} + \dots \quad (2.37)$$

Сравнивая выражения (2.37) и (2.34) видно, что второе слагаемое в выражении (2.37), имеющее смысл энергии релаксации, можно интерпретировать как изменение энергии электрона на уровне j вследствие уменьшения на единицу общего числа электронов в системе (т.е. ионизации).

Отметим, что вклад энергии релаксации в измеряемую РФЭС энергию связи электрона в атоме обусловлен особенностью методики РФЭС, а именно – необходимостью вырывания электрона из атома для измерения его энергии связи. В исходном же, связанном состоянии электрона в атоме его энергия связи не включает величину энергии релаксации. Однако такая специфика метода РФЭС имеет и свои преимущества, поскольку позволяет исследовать процессы электронной экранировки в твердом теле. Например, известно, что электронная структура нанокластеров металла эволюционирует с уменьшением числа атомов в кластере, переходя в пределе от непрерывной зоны металла к дискретным уровням изолированного атома. Очевидно, что изменение электронной структуры влияет на процессы электронной релаксации. Действительно, экспериментально было обнаружено, что энергия релаксации в кластере металла уменьшается при уменьшении его размера, что отражает факт ослабления межатомной релаксации и электронной экранировки вплоть до перехода в неметаллическое состояние.

Помимо релаксационных эффектов на величину энергии связи также влияют корреляционные и релятивистские эффекты, не учитываемые в методе Хартри-Фока. С учетом поправок на эти эффекты выражение для энергии связи электрона на уровне j в атоме может быть представлено в виде:

$$BE_j = -\varepsilon_j^{HF} - R_j + \Delta E^{corr} + \Delta E^{rel}, \quad (2.38)$$

где ΔE^{corr} и ΔE^{rel} – разница электрон-электронных корреляционных и релятивистских энергий для начального и конечного состояний системы. Для представления характерного порядка величин в выражении (2.38) приведем их значения, рассчитанные для уровня $O1s$ молекулы воды: $-\varepsilon_j^{HF} = 559.5$ эВ, $R = 20.4$ эВ, $\Delta E^{corr} = 0.5$ эВ и $\Delta E^{rel} = 0.4$ эВ [14]. Таким образом, корреляционные и релятивистские поправки составляют $\sim 0.1\%$ от значения BE . Согласно

оценкам, основную часть энергии релаксации составляет энергия внутриатомной релаксации, а энергия межатомной релаксации R^{ex} не превышает единицы электронвольт.

2.6. Структура РФЭ спектров

Для знакомства со структурой РФЭ спектров рассмотрим обзорный спектр металлического образца Ni, представленный на рис.2.11. Представленный спектр получен при использовании $MgK\alpha$ линии рентгеновского излучения с энергией $h\nu = 1253.6$ эВ в режиме работы энергоанализатора с постоянным коэффициентом пропускания (FAT).

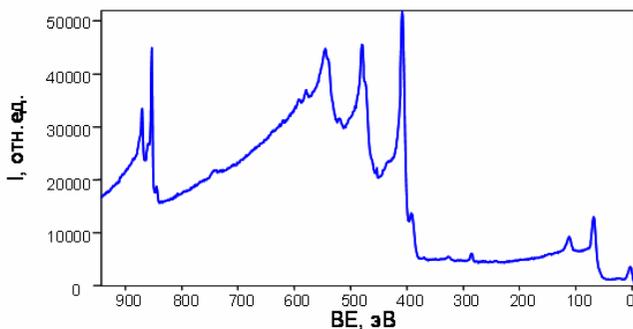


Рис. 2.11. Обзорный РФЭ спектр никеля

Анализатор электронов регистрирует их кинетическую энергию, изменяющуюся с точностью до работы выхода образца в пределах $KE \approx 0 \div h\nu$, однако обычно РФЭ спектр записывают в шкале энергии связи $BE = h\nu - KE - \varphi$. При этом ось энергии связи принято направлять справа налево, так что ее пересечение с осью ординат приходится на максимальное значение $BE = h\nu - \varphi$.

Рассмотрим *характерные особенности обзорного спектра*.

1. **Спектральный фон**, определяющийся вторичными электронами и неупругими потерями энергии первичных фото- и оже-электронов при движении в твердом теле. Электроны, достигшие анализатора без потери кинетической энергии, дают интенсивные

спектральные пики, положение которых BE_j отвечает энергии связи возбуждаемых электронных орбиталей. Электроны, потерявшие часть своей кинетической энергии вследствие неупругого рассеяния, дают вклад в спектральный фон со стороны меньших значений кинетической энергии $KE = (h\nu - BE_j - \varphi) - \Delta$ (т.е. больших значений энергии связи $BE = BE_j + \Delta$). Вследствие этого фон ступенчато возрастает после каждого интенсивного пика. Общая зависимость спектрального фона от энергии на всем диапазоне значений KE также определяется режимом работы анализатора электронов (FAT или FRR). В представленном на рис.2.11 спектре фон монотонно уменьшается с ростом KE , что характерно для режима FAT для которого интенсивность $I \sim T \sim 1/KE$.

2. **Спектральные линии** по своей природе разделяют на:

- а) линии остовных уровней с $BE \sim 20 \div h\nu$ эВ;
- б) линии валентных уровней с $BE \sim 0 \div 10$ эВ;
- в) линии оже-электронов, возбуждаемых рентгеновским излучением.

Данные типы линий определяют **первичную структуру** РФЭ спектров. Помимо этого, особенности и сателлиты линий первичной структуры спектров дают так называемую **вторичную структуру** спектров, к которой относятся:

- спин-орбитальное расщепление уровней;
- мультиплетное расщепление уровней;
- сателлиты плазмонных потерь;
- сателлиты встряски (shake-up) и стряхивания (shake-off).

Далее подробно рассмотрим каждую из особенностей спектральных линий.

2.6.1. Первичная структура РФЭ спектров

2.6.1.1. Остовные уровни

Последовательность линий остовных уровней непосредственно отражает электронную структуру атома, представляя все возбуж-

даемые электронные орбитали с энергиями связи $BE < hv - \varphi$ (см. рис.2.12).

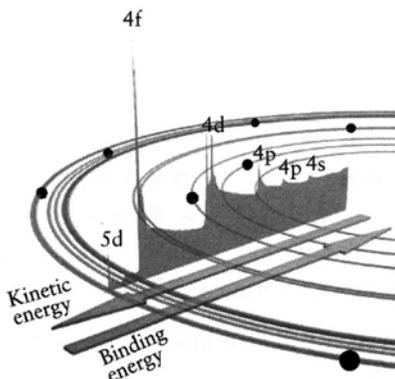


Рис. 2.12. Обзорный РФЭ спектр свинца и схема электронных орбиталей Pb, иллюстрирующая вклад каждой орбитали в фотоэлектронный спектр [17]

Помимо линий основных и валентных уровней, в обзорном РФЭ спектре могут присутствовать также серии возбуждаемых рентгеновским излучением оже-переходов.

Все линии основных уровней имеют различную интенсивность и энергию связи. Кроме того, все уровни, кроме s -орбиталей, вследствие спин-орбитального расщепления являются дублетами. При анализе частичных спектров, т.е. полученных с высоким разрешением спектров отдельных уровней, определяют их интенсивность, полную ширину на полувысоте, а также форму линии, которая в ряде случаев может быть асимметричной.

Для правильного определения указанных параметров спектральной линии необходимо провести операцию вычитания фона неупругорассеянных электронов. В первом приближении в диапазоне энергий ± 5 эВ относительно максимума линии спектральный фон можно считать линейно меняющимся с энергией $I_{\text{фон}} \sim BE$. Для более точного описания спектрального фона на практике используют несколько моделей с нелинейной зависимостью интенсивности спектрального фона от кинетической энергии электронов [15]. После проведения процедуры вычета фона определяют интенсивность линии I_0 и ее ширину на полувысоте $W = W^+ + W^-$ (где $W^+ = BE^+(I_0/2) - BE(I_0)$ и $W^- = BE(I_0) - BE^-(I_0/2)$ – полуширина линии слева и справа от ее максимума соответственно),

называемую еще полной шириной на половине высоты (FWHM, *full width at half maximum*).

Как нам уже известно, **интенсивность спектральной линии** I_0 определяется, главным образом, сечением фотоионизации, длиной свободного пробега, концентрацией атомов и аппаратным фактором. Измерив интенсивности основных линий различных элементов в многокомпонентном образце, можно определить их относительную атомную концентрацию.

Ширина спектральной линии W определяется тремя факторами: естественной шириной электронного уровня γ , шириной линии рентгеновского излучения W_{hv} и приборным уширением W_{sp} . В общем случае форма спектральной линии $I(E)$ также определяется тремя указанными характеристиками и является сверткой функций, описывающих естественную форму линии, форму линии рентгеновского излучения и приборное уширение. В определенном приближении можно считать, что естественная форма линии описывается функцией Лоренца, а приборное уширение – функцией Гаусса. Таким образом, полную ширину линии можно представить в виде

$$W = \sqrt{\gamma^2 + W_{hv}^2 + W_{sp}^2}. \quad (2.39)$$

Величина W_{hv} является постоянной для всех линий спектра и определяется источником рентгеновского излучения (энергией $h\nu$ и наличием или отсутствием монохроматора). Ширина линии рентгеновского излучения тем больше, чем больше энергия $h\nu$ (например, для магниевого источника $MgK\alpha$ с $h\nu = 1253.6$ эВ величина $W_{hv} = 0.68$ эВ, а для алюминиевого источника $AlK\alpha$ с $h\nu = 1486.6$ эВ - $W_{hv} = 0.83$ эВ). В силу этого для анализа структуры внешних оболочек и валентной зоны обычно используют мягкое рентгеновское или ультрафиолетовое излучение в диапазоне энергий $h\nu = 20 \div 100$ эВ, обеспечивающее наилучшее разрешение по энергии.

Приборное уширение W_{sp} определяется режимом работы анализатора. В режиме FAT (с постоянным коэффициентом пропускания) величина $W_{sp} = \text{const}$ для всех линий в спектре, а в режиме FRR (с постоянным коэффициентом замедления) приборное уширение за-

висит от энергии электронов $W_{sp} \sim E$ и таким образом может быть различным для линий с сильно отличающимися энергиями связи.

Как уже было отмечено, общее приборное уширение, включающее ширину линии рентгеновского источника и приборное уширение, определяемое анализатором электронов, дает гауссово распределение интенсивности

$$I_{sp}(E) \sim \exp\left(-\frac{(E - E_0)^2}{2\sigma^2}\right), \quad (2.40)$$

где E_0 – положение максимума спектральной линии, а $\sigma^2 = \frac{W_{hv}^2 + W_{sp}^2}{4 \ln 4}$.

Собственная ширина линии (естественное уширение) γ определяется временем жизни τ ионизованного состояния (дырки), образовавшегося после фотоэмиссии. Согласно принципу неопределенности Гейзенберга

$$\gamma \sim \hbar / \tau.$$

Время жизни дырки определяется процессами излучательной рекомбинации с эмиссией характеристического рентгеновского излучения или оже-рекомбинации с эмиссией оже-электрона. Большинство вакансий внутренних (остовных) оболочек заполняется вследствие безызлучательных оже-переходов с участием валентных электронов. В этом случае время жизни вакансии (остовной дырки) определяется соотношением⁸⁾:

$$\tau \sim (M \cdot N)^{-2}, \quad (2.41)$$

где M – матричный элемент оже-рекомбинации, N – число валентных электронов.

Матричный элемент оже-рекомбинации определяется перекрытием волновых функций электронов, участвующих в оже-переходе, поэтому величина U для различных переходов может существенно различаться. В частности, для оже-переходов между электронными уровнями в пределах одной и той же электронной оболочки, т.е. между уровнями с одинаковым главным квантовым числом n (на-

⁸⁾ D. Spanjaard, C. Guillot, M.-C. Désjonquères, G. Tréglia, J. Lecante // Surf. Sci. Rep. 5 (1985) p.1.

пример, оже-переход $L_2L_3M_{45}$ между уровнями $2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$ и $3d$), которые называются переходами Костера–Кронига (Coster–Kronig), перекрытие волновых функций электронов значительно больше, чем для обычных оже-переходов между уровнями различных электронных оболочек (например, переходы $L_2M_{45}M_{45}$ и $L_3M_{45}M_{45}$). По этой причине время жизни вакансии, которая может заполниться электроном вследствие оже-перехода Костера–Кронига, оказывается больше времени жизни вакансии, заполнение которой по механизму Костера–Кронига невозможно. Например, вакансия на уровне $2p_{1/2}$ (L_2 в рентгеновских обозначениях) может быть заполнена как электроном с валентного уровня $3d$ (обычный оже-переход $L_2M_{45}M_{45}$), так и электроном с уровня $2p_{3/2}$ (переход Костера–Кронига $L_2L_3M_{45}$), причем вследствие значительного перекрытия волновых функций оболочек L_2 и L_3 вероятность процесса Костера–Кронига в данном случае оказывается значительно больше вероятности обычного оже-перехода. В то же время заполнение вакансии на уровне $2p_{3/2}$ (L_3) может произойти только по сценарию обычного оже-перехода $L_3M_{45}M_{45}$, поскольку уровень L_3 является самым верхним для данной L оболочки ($n=2$). Именно поэтому в фотоэлектронном спектре спин-орбитально расщепленного уровня $2p$ естественная ширина $\gamma \sim 1/\tau$ линии $2p_{1/2}$ всегда больше ширины линии $2p_{3/2}$, что хорошо заметно в РФЭ спектрах переходных металлов $3d$ -ряда.

Плотность состояний валентных электронов N , участвующих в CVV оже-переходах, также определяющая время жизни и, следовательно, естественную ширину РФЭ линии основного уровня, может различаться для разных элементов, а также для разных химических соединений одного и того же элемента. Это объясняет наблюдаемое увеличение ширины фотоэлектронных линий основных уровней ($1s$, $2s$, $2p$) легких элементов с ростом их атомного номера Z .

Форма спектральной линии. В том случае, когда спектральная линия имеет сложную структуру, для ее анализа необходимо знать не только интенсивность и полуширину, но и форму, т.е. зависимость интенсивности от энергии $I(E)$ за вычетом спектрального фона.

В идеальном случае, когда общее приборное уширение отсутствует ($W_{hv} = W_{sp} = 0$), время жизни основной дырки бесконечно велико ($\tau = \infty$), а процесс ее рождения (фотоионизации) не сопрово-

ждается изменением волновых функций оставшихся электронов системы, форма спектральной линии должна иметь вид дельта-функции (естественная ширина линии $\gamma = 1/\tau = 0$, рис.2.13, а):

$$I(E) \sim \delta(E - E_0). \quad (2.42)$$

Здесь E_0 – порог фотоионизации. В действительности время жизни основной дырки конечно, что приводит к уширению спектральной линии. В этом случае форма линии описывается функцией Лоренца (см. рис.2.13, б):

$$I(E) \sim \frac{\gamma}{\sqrt{(E - E_0)^2 - \gamma^2}}. \quad (2.43)$$

Легко видеть, что выражение (2.43) переходит в (2.42) при $\gamma \rightarrow 0$.

В простых и благородных металлах явление фотоионизации сопровождается рядом многоэлектронных эффектов, одним из которых является явление «инфракрасной катастрофы», описанное Андерсоном (P. Anderson, 1967⁹⁾). Результат Андерсона состоит в том, что основное состояние ферми-газа полностью изменяется при внесении в ферми-газ примеси (или при возникновении в нем дырки), на потенциале которой электроны могут рассеиваться. Если образование дырки происходит внезапно, то электроны проводимости металла испытывают встряску, приводящую к возбуждению электрон-дырочных ($e-h$) пар с малой энергией вблизи уровня Ферми. Поскольку число возникающих электрон-дырочных пар увеличивается до бесконечности при стремлении их энергии к нулю, спектр таких электронных возбуждений носит сингулярный характер и описывается степенной зависимостью $I_{e-h}(\omega) \sim 1/\omega^{1-\alpha}$, где ω – энергия $e-h$ пары. Показатель α называется индексом сингулярности Андерсона ($0 \leq \alpha < 1$), он связан с фазами рассеяния электронов ферми-газа на неподвижной дырке¹⁰⁾ и, следовательно, зависит от плотности состояний электронного газа и от потенциала взаимодействия электронов с дыркой¹¹⁾.

⁹⁾ P. W. Anderson // Phys.Rev.Lett, 18 (1967) p.1049.

¹⁰⁾ Л.С. Левитов, А.В. Шитов, *Функции Грина. Задачи и решения.* – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003.

¹¹⁾ P. Ascarelli // Sol.St.Comm. 21 (1977) p. 205.

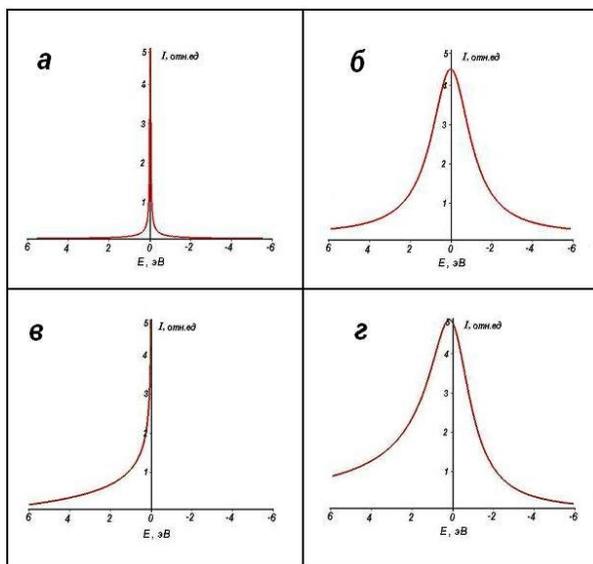


Рис. 2.13. Теоретическая форма линии РФЭ спектра, описываемая: *а* – дельта-функцией в случае бесконечного времени жизни основной дырки; *б* – функцией Лоренца, учитывающей конечное время жизни основной дырки; *в, г* – асимметричная функция Дониаха–Шуньича, учитывающая эффект возбуждения электрон-дырочных пар, спектр которых описывается сингулярной функцией $1/E^{1-\alpha}$

Многочастичные явления в рентгеновских фотоэлектронных спектрах впервые были рассмотрены Хопфильдом (J.J. Hopfield, 1969¹²). В приближении ферми-газа рассмотрим отклик электронной системы на внезапное появление возбуждающего потенциала U (в случае РФЭС – потенциала основной дырки, образовавшейся в результате фотоэмиссии). Согласно Андерсону, внезапное включение потенциала приводит к изменению состояния электронной системы, которое может быть описано в терминах возбуждения электрон-дырочных пар. Тогда, согласно Хопфильду, вероятность образования электрон-дырочной пары с энергией ω_i будет равна U^2 / ω_i^2 , при этом вероятность электрона остаться в основном состоянии составит $1 - U^2 / \omega_i^2$. Если считать, что $e-h$ пары не взаимодействуют между собой и образуются независимо друг от друга,

¹² J.J. Hopfield // Comm. Sol. St. Phys. 2 (1969) p.40.

то вклад одной $e-h$ пары в общий спектр возбуждения $e-h$ пар запишется как:

$$f_i(\omega) = \left[1 - U^2 / \omega_i^2 \right] \delta(\omega) + U^2 / \omega_i^2 \delta(\omega - \omega_i). \quad (2.44)$$

Фурье-образ выражения (2.44) имеет вид:

$$F_i(t) = \left[1 - U^2 / \omega_i^2 \right] + U^2 / \omega_i^2 \exp(-i\omega_i t) = \quad (2.45) \\ = 1 + U^2 / \omega_i^2 [\exp(-i\omega_i t) - 1].$$

При $U \ll \omega_i$ выражение (2.45) можно представить как:

$$F_i(t) \approx \exp(U^2 / \omega_i^2) [\exp(-i\omega_i t) - 1]. \quad (2.46)$$

Общий спектр $e-h$ возбуждений $I_{e-h}(\omega)$ будет являться сверткой дельта-функциональных вкладов от всех $e-h$ пар. Прделав обратное фурье-преобразование свертки всех $F_i(t)$ и перейдя от суммирования по i -ым состояниям к интегрированию, получим:

$$I_{e-h}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} dt \left[\exp \int_0^{\omega_c} (U / \omega')^2 N_{e-h} (\exp(-i\omega' t) - 1) d\omega' \right], \quad (2.47)$$

где N_{e-h} – плотность состояний электрон-дырочных пар, ω_c – максимальная энергия $e-h$ пары. В предположении постоянства плотности электронных состояний $N_{e-h} = \rho_F^2 \omega$, где ρ_F – плотность состояний на уровне Ферми. Учитывая вышесказанное, в асимптотике больших времен t нетрудно показать, что спектр (2.47) представим в виде:

$$I_{e-h}(\omega) \sim \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} dt \exp[-\alpha \ln(\omega_c t)] \sim \frac{1}{\omega^{1-\alpha}}, \quad (2.48)$$

где $\alpha = \rho_F^2 U^2$ – индекс сингулярности.

По закону сохранения энергии возбуждения $e-h$ пар приводят к изменению энергетического спектра фотоэлектронов. В результате этого часть фотоэлектронов достигает анализатора с кинетической энергией, меньшей чем $KE = h\nu - BE - \varphi$, и фотоэлектронный спектр становится асимметричным с затянутым хвостом со стороны меньших значений KE и, соответственно, больших значений BE . Форма фотоэлектронной линии основного уровня с естественной шириной γ в этом случае описывается сверткой функции Лоренца (2.43) и сингулярной функции

$$I(E) \sim \begin{cases} 1/(E - E_0)^{1-\alpha}, & \text{при } E > E_0 \\ 0, & \text{при } E < E_0 \end{cases} \quad (2.49)$$

и описывается выражением Дониаха–Шуньича (S. Doniach, M. Šunjić, 1969¹³), см. рис.2.13, в):

$$I_{DS}(E) \sim \frac{\cos\left(\frac{\pi\alpha}{2} + (1-\alpha) \cdot \arctan\left(\frac{E - E_0}{\gamma}\right)\right)}{\left((E - E_0)^2 + \gamma^2\right)^{\frac{1-\alpha}{2}}}. \quad (2.50)$$

Можно показать, что в отсутствие многоэлектронных возбуждений ($\alpha = 0$) выражение (2.50) сводится к (2.43). В случае переходных металлов также наблюдается асимметрия фотоэлектронных спектров, однако вопрос об объяснении этого явления до сих пор остается открытым.

Приборное уширение описывается функцией Гаусса (2.40), и с его учетом форма спектральной линии может быть описана ее сверткой с функцией Дониаха–Шуньича:

$$I(E) = I_0 \int I_{DS}(E - E') \cdot I_{sp}(E') dE', \quad (2.51)$$

где величина I_0 определяется выражением (2.19).

2.6.1.2. Спин-орбитальное расщепление уровней

Состояние электрона в атоме характеризуется его орбитальным моментом \vec{l} и спином \vec{s} , векторная сумма которых дает полный момент электрона $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$. В соответствии с правилом векторного сложения величина полного момента j может принимать два значения, соответствующие «параллельному» и «антипараллельному» расположению векторов \vec{l} и \vec{s} : $j = |l - s|$ и $(l + s)$, где $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$, $s = 1/2$. Для электронов s -оболочки ($l = 0$) полный момент принимает единственное значение $j = s = \frac{1}{2}$. Для p -оболочки ($l = 1$) значения $j = 1/2$ и $3/2$, для d -оболочки ($l = 2$) $j = 3/2$ и $5/2$.

¹³ S. Doniach, M. Šunjić // J. Phys. C. 3 (1970) p.285.

Таблица 2.3. Значения энергии спин-орбитального расщепления ΔE_{2p} уровня $2p$ и энергии связи BE электронов на уровне $2p_{3/2}$ для переходных металлов $3d$ -ряда

Z	23	24	25	26	27	28	29	30
Элемент	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
ΔE_{2p} , эВ	7.7	9.3	11.25	13.2	15.05	17.4	19.8	23.1
BE_{2p} , эВ	511.95	574.1	638.8	706.8	777.9	852.3	932.4	1021.5

Таким образом, любой электронный уровень с $l > 0$ (т.е. p -, d -, f -... оболочки) расщепляется на два подуровня с энергиями E_{l-s} и E_{l+s} , различающиеся значением полного момента электрона $j = l - 1/2$ и $j = l + 1/2$, т.е. является дублетом. Энергия состояния с «параллельной» ориентацией векторов \vec{l} и \vec{s} всегда меньше энергии состояния с «антипараллельной» ориентацией: $E_{l+s} < E_{l-s}$. Такое расщепление уровней, возникающее вследствие взаимодействия орбитального и спинового моментов электрона, называется спин-орбитальным расщеплением и является внутренним свойством электронных состояний. Это приводит к появлению в РФЭ спектрах дублетных пиков, расстояние между которыми равно энергии спин-орбитального расщепления $\Delta E = E_{l-s} - E_{l+s}$. Величина ΔE пропорциональна константе спин-орбитальной связи, а ее характерные значения составляют от десятых долей до десятка электронвольт. Для одной подоболочки ($n, l = \text{const}$) величина ΔE увеличивается с ростом атомного номера элемента. Экспериментальные значения энергии спин-орбитального расщепления для $2p$ уровня переходных металлов $3d$ -ряда представлены в табл. 2.3. Для одной оболочки ($n = \text{const}$) с величина ΔE уменьшается с увеличением орбитального квантового числа, поэтому в подоболочках с большими значениями l спин-орбитальное расщепление в спектре может быть неразрешено. Так, спин-орбитальное расщепление уровня $Au4p$ составляет 96.5 эВ, а $Au4f$ – 3.8 эВ.

Интенсивности отдельных пиков в дублете пропорциональны степени вырождения состояния $2j + 1$, а их отношение дается выражением

$$\frac{I_{l+s}}{I_{l-s}} = \frac{2(l + \frac{1}{2}) + 1}{2(l - \frac{1}{2}) + 1} = \frac{l + 1}{l}. \quad (2.52)$$

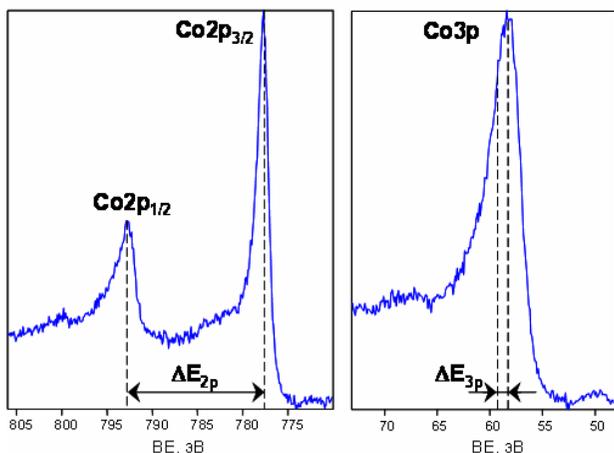


Рис. 2.14. РФЭ спектры спин-орбитальных дублетов остовных уровней Co2p и Co3p металлического кобальта. Вследствие малости энергии расщепления уровня Co3p по сравнению с шириной линии в спектре данный дублет не разрешается

Таблица 2.4. Теоретические значения отношения интенсивностей I линий спин-орбитального расщепления фотоэлектронного уровня для разных подоболочек

l	l	j		I_{l+s} / I_{l-s}
		$l+s$	$l-s$	
s	0	1/2	1/2	-
p	1	3/2	1/2	2:1
d	2	5/2	3/2	3:2
f	3	7/2	5/2	4:3

Таким образом, фотоэлектронный пик с большей энергией связи имеет меньшую интенсивность. В качестве примера, на рис.2.14 приведен РФЭ спектр разрешенного дублета $2p_{1/2}-2p_{3/2}$ и неразрешенного дублета $3p_{1/2}-3p_{3/2}$ металлического кобальта с энергией спин-орбитального расщепления $\Delta E_{Co2p} = 14.98$ эВ и $\Delta E_{Co3p} \approx 1$ эВ. В табл. 2.4 представлены теоретические значения отношений интенсивностей пиков спин-орбитального расщепления для уровней с различными значениями орбитального квантового числа.

2.6.1.3. Валентные уровни

Валентными уровнями считают внешние, слабосвязанные электронные уровни с энергией связи $BE \sim 0 \div 10$ эВ, участвующие в

образовании химической связи. В изолированных атомах газовой фазы валентные уровни являются дискретными атомарными электронными уровнями. В твердом теле валентные уровни образуют непрерывный спектр заполненных уровней валентной зоны (valence band, VB) и незаполненных уровней зоны проводимости (conduction band, CB), пересекающихся у металлов и разделенных запрещенной зоной шириной E_g у полупроводников и диэлектриков. Схематическое представление плотности электронных состояний $n(E)$ валентных уровней в атоме, металле и диэлектрике показано на рис. 2.15.

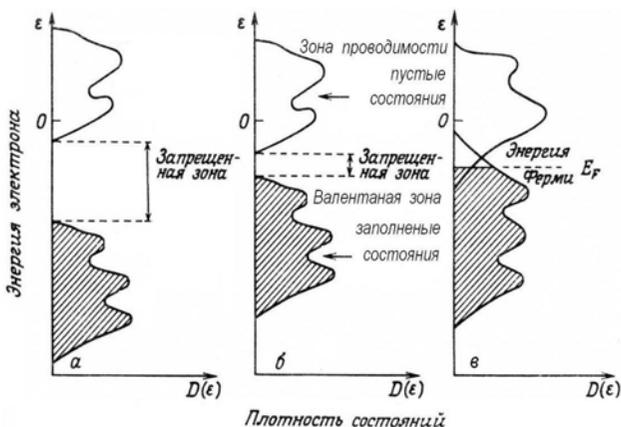


Рис. 2.15. Схематическое представление плотности электронных состояний (density of states, DOS): *a* – в диэлектрике, *б* – в полупроводнике, *в* – в металле [15]

В РФЭ спектр валентных уровней отражаются только заполненные электронные состояния с энергией ниже уровня Ферми E_F в проводнике или ниже верхнего заполненного уровня в атоме. Таким образом, форма РФЭ спектра валентной зоны пропорциональна плотности заполненных состояний $\rho(E)$:

$$I_{XPS}(E) \sim \rho(E). \quad (2.53)$$

Экспериментальный спектр валентной зоны металлического золота $Au\ 5d^{10}6s^1$ представлен на рис.2.16. В металлах плотность электронных состояний на уровне Ферми образует «ступеньку», размытие которой при комнатной температуре составляет $kT \approx 0.026$ эВ,

что значительно меньше приборного уширения (в спектрометрах без монохроматора). Это дает возможность экспериментального определения приборного уширения путем аппроксимации спектра вблизи уровня Ферми сверткой ступенчатой функции, описывающей плотность заполненных состояний, с функцией Гаусса, описывающей приборное уширение. Показанный на рис.2.16. спектр был получен на электронном спектрометре XSAM-800 “Kratos” без монохроматора с использованием источника рентгеновского излучения MgK α . Приборное уширение составляет $W_{sp} \approx 0.9 \pm 0.2$ эВ.

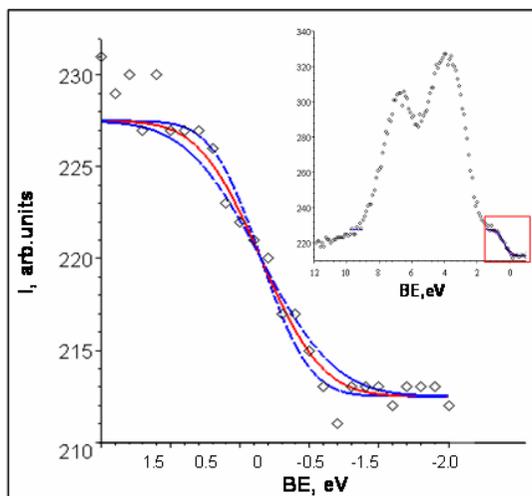


Рис. 2.16. РФЭ спектр валентной зоны металлического золота и его аппроксимация вблизи уровня Ферми сверткой ступенчатой функции с функцией Гаусса, описывающей приборное уширение

Однако использование метода РФЭС для исследования структуры плотности состояний затруднено вследствие: 1) малости сечения фотоионизации валентных уровней, что приводит к низкой интенсивности РФЭ спектров валентной зоны по сравнению с линиями основных уровней, и 2) недостаточного разрешения по энергии, определяемого источником рентгеновского излучения, что приводит к замазыванию структуры плотности состояний.

В силу этого обычно для получения спектров валентной зоны используют ультрафиолетовое излучение (энергия кванта источника He I $h\nu = 20.1$ эВ, He II – 40.1 эВ) или излучение, получаемое на

синхротроне, позволяющем непрерывно менять энергию квантов $h\nu$. Малая энергия возбуждающего излучения обеспечивает лучшее разрешение, позволяющее наблюдать особенности в плотности состояний. Однако платой за получаемое разрешение является сложность интерпретации УФЭС спектров, обусловленная тем, что в этом случае интенсивность сигнала пропорциональна свертке плотности заполненных $n_{oc}(E)$ и свободных $n_{un}(E)$ электронных состояний:

$$I_{UPS}(E) \sim \int n_{oc}(E - E') \cdot n_{un}(E') dE' \quad (2.54)$$

Это связано с тем, что при малой энергии возбуждающего излучения кинетическая энергия фотоэлектронов валентных уровней оказывается также мала (так, для источника He I и металлического образца величина $KE = h\nu - BE_{VB} - \varphi \sim \sim 20 - 5 - 5 = 10$ эВ). В этом случае при совпадении кинетической энергии фотоэлектрона с энергией свободного состояния в зоне проводимости возможен его переход из валентной зоны в это связанное состояние, что приведет к уменьшению интенсивности сигнала фотоэлектронов на этой энергии.

2.6.1.4. Серии оже-переходов, возбуждаемых рентгеновским излучением

Как уже упоминалось, фотоионизация остовных оболочек приводит к процессам оже-рекомбинации, сопровождающимся эмиссией оже-электронов. По этой причине в РФЭ спектрах большинства элементов помимо фотоэлектронных пиков наблюдаются пики оже-электронов. По этой причине наряду с методом РФЭС иногда говорят о методе *оже-электронной спектроскопии, возбуждаемой рентгеновским излучением* (X-ray induced Auger-electron spectroscopy, XAES).

Используются стандартные источники рентгеновского излучения MgK α и AlK α с энергиями квантов 1253.6 эВ и 1486.6 эВ, соответственно, позволяют возбуждать следующие серии оже-переходов, наблюдаемые в РФЭ спектрах:

1) серия KLL оже-переходов (шесть переходов KL_1L_1 , KL_1L_2 , KL_1L_3 , KL_2L_3 , KL_2L_3 , KL_3L_3), из которых наибольшей интенсивностью обладает линия перехода KL_2L_3), наблюдаемая в спектрах элемен-

тов от В до Na при использовании источника MgK α и от В до Mg при использовании источника AlK α ;

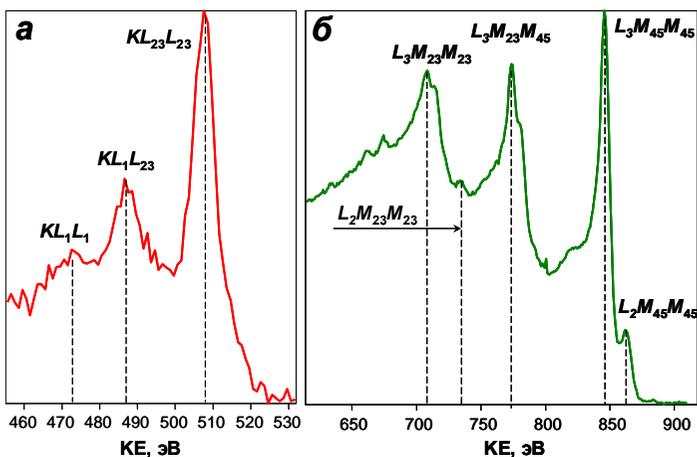


Рис. 2.17. Оже-электронные спектры серий оже-переходов KLL кислорода (а) и LMM никеля (б), возбуждаемых в РФЭС

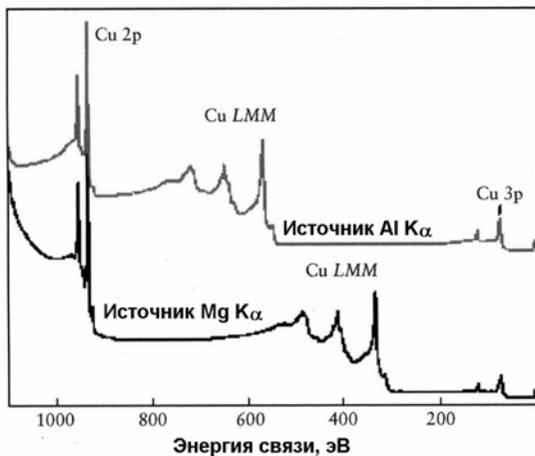


Рис. 2.18. Сравнение обзорных РФЭ спектров Cu, полученных с использованием AlK α (верхний спектр) и MgK α (нижний спектр) источников рентгеновского излучения. В шкале энергии связи положение фотоэлектронных линий не меняется, а оже-электронные линии сдвигаются на 233 эВ при изменении источника излучения [17]

2) серия LMM оже-переходов (наибольшая интенсивность у линии перехода $L_2M_{45}M_{45}$), наблюдаемая в спектрах элементов от S до Ge (источник $MgK\alpha$) и от S до Se (источник $AlK\alpha$);

3) серия MNN оже-переходов (линия перехода $M_{45}N_{45}N_{45}$), наблюдаемая в спектрах элементов от Mo до Nd (источник $MgK\alpha$) и от S до Se (источник $AlK\alpha$).

В качестве примера на рис.2.17 приведены оже-электронные спектры серии оже-переходов KLL кислорода и LMM никеля, возбуждаемые рентгеновским излучением источника $MgK\alpha$.

К настоящему времени в специальных атласах собраны фотоэлектронные и оже-электронные спектры большинства химических элементов и их основных соединений, поэтому идентификация оже-электронных линий в РФЭ спектрах обычно не составляет труда. Однако даже если бы положения линий оже-электронов в РФЭ спектре были неизвестны, их весьма просто отличить от фотоэлектронных линий. Для этого необходимо прописать один и тот же обзорный спектр исследуемого образца с использованием двух различных источников рентгеновского излучения. Эта процедура не требует особых усилий, поскольку большинство стандартных электронных спектрометров оснащено как минимум двумя рентгеновскими источниками (например, алюминиевым и магниевым). Далее необходимо сравнить положение линий в двух спектрах: если положение линии в шкале кинетической энергии не изменяется при смене рентгеновского источника, то эта линия является линией оже-электронов. В противном случае это фотоэлектронный пик. В то же время, в шкале энергии связи смена источника рентгеновского излучения приводит к сдвигу линий оже-электронов, в то время как фотоэлектронные пики остаются на месте. В качестве иллюстрации на рис.2.18 приведены обзорные РФЭ спектры меди, полученные с использованием $AlK\alpha$ и $MgK\alpha$ источников рентгеновского излучения.

Описанный метод определения оже-линий основывается на независимости кинетической энергии оже-электронов от энергии возбуждающего излучения. Действительно, величина KE для электрона, испущенного в результате оже-перехода jkl , равна разности энергий связи трех электронных уровней, участвующих в данном переходе, и работы выхода материала образца, которые являются

характеристиками образца и, очевидно, не зависят от энергии кванта рентгеновского излучения:

$$KE_{jkl} = BE_j - BE_k - BE_l - \varphi. \quad (2.55)$$

Еще одним следствием данного эффекта является независимость ширины оже-электронных линий в РФЭ спектрах от ширины линии рентгеновского излучения W_{hv} . Однако вместе с тем форма оже-электронных линий оказывается более сложной, чем форма фотоэлектронных линий, и уже не описывается выражением (2.51). Более подробное обсуждение особенностей оже-спектров будет проведено в главе, посвященной оже-электронной спектроскопии.

2.6.1.5. Сдвиг фотоэлектронных и оже-электронных линий

Неэквивалентные атомы одного и того же химического элемента в твердом теле дают фотоэлектронные и оже-электронные линии с различными энергиями связи и кинетическими энергиями. Изменение энергии связи ΔBE и кинетической энергии ΔKE называют сдвигом. Неэквивалентность атомов, проявляющаяся в различной локальной электронной плотности и приводящая к появлению сдвига BE и KE , может быть вызвана двумя факторами:

- 1) различием химического окружения атома;
- 2) различием пространственного расположения атома в твердом теле.

В первом случае изменение локальной электронной плотности вблизи ионизируемого атома обусловлено образованием химической связи с атомом другого элемента. Сдвиг энергии связи основных уровней одного и того же элемента в различных химических состояниях называется *химическим сдвигом* (химсдвигом). Его знак и величина зависят от степени окисления. Так, во всех оксидах металлов фотоэлектронные линии основных уровней сдвигаются в сторону больших значений энергии связи относительно их положения в металле $\Delta BE = BE(\text{Me}^+) - BE(\text{Me}^0) > 0$, а величина химсдвига тем больше, чем больше положительная степень окисления. Абсолютные значения химсдвига основных уровней составляют от десятых долей до нескольких единиц электронвольт, поэтому во многих случаях они хорошо различимы в РФЭ спектрах. Именно эта особенность методики РФЭС различать не только разные элементы, но и химическое состояние одного и того же элемента дала

второе название РФЭС – электронная спектроскопия для химического анализа (ЭСХА).

Во втором случае локальная электронная плотность меняется вследствие изменения координационного числа (т.е. числа окружающих атомов того же элемента) для атома, расположенного в различных участках твердого тела. Например, в гранецентрированной кристаллической решетке координационное число атома в объеме твердого тела $Z_{bulk} = 12$, в то время как для того же атома на поверхности твердого тела число ближайших соседей примерно в два раза меньше и $Z_{surf} \approx 6$. Это приводит к сужению валентной зоны для поверхностных атомов, изменению плотности электронных состояний и, как следствие, к сдвигу энергии связи. Такой сдвиг называют **поверхностным сдвигом**. Величина поверхностного сдвига для металлов составляет десятые доли электронвольта и в обычных условиях эксперимента поверхностные сдвиги не наблюдаются. Для их измерения используют геометрию с малыми углами вылета фотоэлектронов относительно поверхности твердого тела, что эффективно увеличивает интенсивность сигнала от поверхностных атомов относительно объемных. Помимо поверхностных сдвигов, наблюдаются также сдвиги энергии связи для атомов структур пониженной мерности, например, нанокластеров металлов, для которых величина ΔBE является функцией размера кластера. В этом случае иногда говорят о **размерном сдвиге** энергии связи.

Химический сдвиг энергии связи

Физической причиной химического сдвига является зависимость электрического потенциала внутри атома от распределения валентных электронов. Описание химсдвига с этих позиций может быть проведено в рамках **модели зарядового потенциала**. В рамках этой модели энергия связи основного уровня атома, находящегося в некотором химическом окружении, может быть представлена как сумма энергии связи данного уровня в отсутствие окружающих атомов и потенциала, создаваемого на данном атоме зарядами валентных электронов, участвующих в образовании химической связи

$$BE = BE^0 + V. \quad (2.56)$$

Если считать атом поллой сферой, то потенциал внутри атома представляется как отношение суммарного заряда, создаваемого валентными электронами, к радиусу валентной орбитали

$$V = \sum_i \frac{q_i}{r_i} = \frac{q_V}{r_V}. \text{ Тогда изменение заряда валентных электронов}$$

Δq вследствие изменения химической связи приведет к изменению потенциала внутри рассматриваемого атома и, как следствие, к изменению энергии связи остовных электронов:

$$\Delta BE = BE(1) - BE(2) = V(1) - V(2) = \frac{q_V(1)}{r_V(1)} - \frac{q_V(2)}{r_V(2)}. \quad (2.57)$$

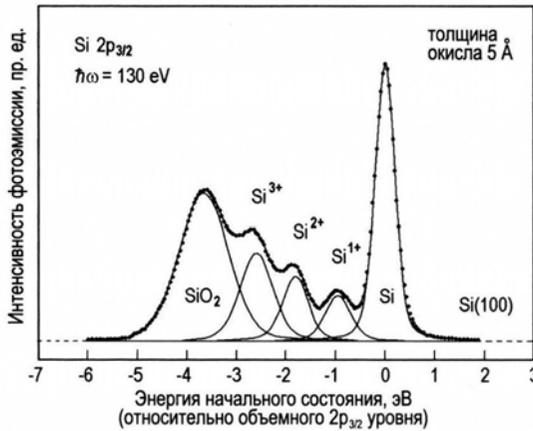


Рис. 2.19. РФЭ спектр линии Si 2p пленки оксида кремния толщиной 5 Å на поверхности Si(100), полученный с использованием мягкого рентгеновского излучения с энергией 130 эВ. Кроме пиков от чистого Si подложки и слоя SiO₂, в спектре присутствуют пики Si, находящегося на границе раздела Si-SiO₂ в состояниях с промежуточной степенью окисления. Чем выше степень окисления, тем больше величина химического сдвига [5]

Из выражения (2.57) вытекают два следствия:

1. Уменьшение плотности валентных электронов $q_V(1) > q_V(2)$ (заряд валентных электронов отрицателен $q_V < 0$) без изменения радиуса валентных орбиталей приводит к увеличению энергии связи $\Delta BE > 0$, а увеличение электронной плотности – к уменьшению энергии связи. Для иллюстрации на рис.2.19 приведен спектр линии для Si 2p пленки оксида кремния толщиной 5 Å на поверхности

Si(100), полученный с использованием мягкого рентгеновского излучения с энергией 130 эВ. Кроме пиков от чистого Si подложки и слоя SiO₂, в спектре присутствуют пики Si, находящегося на границе раздела Si-SiO₂ в состояниях с промежуточной степенью окисления. Чем выше степень окисления, тем больше величина химического сдвига.

2. Увеличение радиуса валентной орбитали $r_V(1) > r_V(2)$ в одноптипных соединениях приводит к уменьшению сдвига энергии связи. В качестве иллюстрации рассмотрим элементы ³²Ge ($r_V = 1.39 \text{ \AA}$) и ⁵⁰Sn ($r_V = 1.58 \text{ \AA}$) и их диоксиды GeO₂ и SnO₂. Поскольку образование оксида сопровождается переносом электронной плотности к атому кислорода, значения химического сдвига энергии связи основных уровней Ge и Sn будут положительны: $BE_{3d}(\text{Ge}^0) = 28.95 \text{ эВ}$, $BE_{3d}(\text{Ge}^{4+}) = 32.50 \text{ эВ}$, $\Delta BE_{3d}(\text{Ge}) = 3.55 \text{ эВ}$, $BE_{3d}(\text{Sn}^0) = 484.65 \text{ эВ}$, $BE_{3d}(\text{Sn}^{4+}) = 486.40 \text{ эВ}$, $\Delta BE_{3d}(\text{Sn}) = 1.75 \text{ эВ}$. Однако вследствие большего радиуса валентных орбиталей величина химсдвига у олова почти в два раза меньше, чем у германия.

Поверхностный сдвиг энергии связи

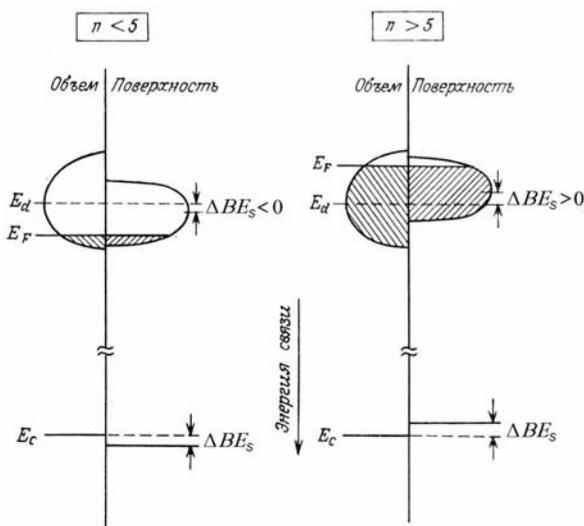
Поверхностный сдвиг энергии связи обусловлен неэквивалентностью атомов на поверхности (в первом атомном слое) и в объеме твердого тела. Уменьшение числа ближайших соседей для поверхностных атомов приводит к сужению поверхностной валентной зоны. Поскольку количество электронов N на один атом и на поверхности и в объеме остается постоянным, сужение валентной зоны (т.е. деформация плотности электронных состояний) должно сопровождаться изменением положения уровня Ферми E_F :

$$N = \int_{E_{\min}(\text{surf})}^{E_F(\text{surf})} \rho_{\text{surf}}(E) dE = \int_{E_{\min}(\text{bulk})}^{E_F(\text{bulk})} \rho_{\text{bulk}}(E) dE, \quad (2.58)$$

где $\rho(E)$ – плотность электронных состояний, E_{\min} – положение дна валентной зоны для поверхности (*surf*) и объема (*bulk*) твердого тела. Таким образом, если бы поверхностные и объемные атомы существовали отдельно друг от друга, уровни Ферми в этих систе-

мах были бы различными. Однако в единой системе *поверхность – объем* положение уровня Ферми должно оставаться постоянным, что требует эффективного «переноса заряда» между поверхностью и объемом. Это обеспечивает «выравнивание» уровней Ферми за счет изменения локального потенциала, что в свою очередь отражается на изменении измеряемой РФЭС энергии связи остовных электронов поверхностных атомов, отсчитываемой относительно общего уровня Ферми системы. Согласно выражению (2.34) для энергии связи, ее изменение $\Delta BE_s = BE_{surf} - BE_{bulk}$ в общем случае может быть вызвано как изменением энергии начального состояния $\Delta \varepsilon$, так и изменением энергии релаксации ΔR :

$$\Delta BE = \Delta \varepsilon - \Delta R. \quad (2.59)$$



¹⁴⁾ Э. Зенгуил, *Физика поверхности*. – М.: Мир, 1990.

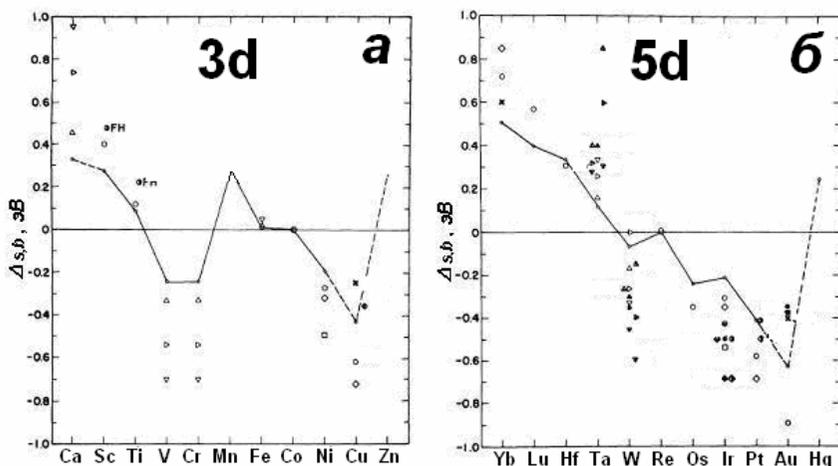


Рис. 2.21. Теоретические и экспериментальные значения поверхностных сдвигов энергии связи Δs_b для $3d$ (а) и $5d$ металлов (б); различные метки соответствуют различным поверхностным кристаллическим решеткам (данные работы ¹⁵)

Для поверхностных сдвигов энергии связи основную роль играет изменение энергии начального состояния, в то время как энергию релаксации в первом приближении можно считать постоянной.

Для d -металлов знак поверхностного сдвига определяется степенью заполнения d -зоны электронами. Так, в приближении гладкой симметричной колоколообразной d -зоны, не имеющей структурных особенностей, справедливы следующие утверждения. Если зона d^n заполнена менее чем на половину ($n < 5$), то поверхностный сдвиг положителен ($\Delta BE_s > 0$), если более чем на половину ($n > 5$) – отрицателен ($\Delta BE_s < 0$). Для металлов с d -зоной, заполненной ровно на половину ($n = 5$), поверхностный сдвиг отсутствует ($\Delta BE_s = 0$). Данное утверждение схематически проиллюстрированы на рис.2.20. В действительности в силу особенностей структуры плотности состояний d -металлов картина может несколько отличаться, однако общая тенденция к изменению знака поверхностного сдвига основных уровней при изменении степени заполнения d -зоны сохраняется.

¹⁵ Р.Н. Citrin, G.K. Wertheim // Phys. Rev. B 27 (1983) p.3176.

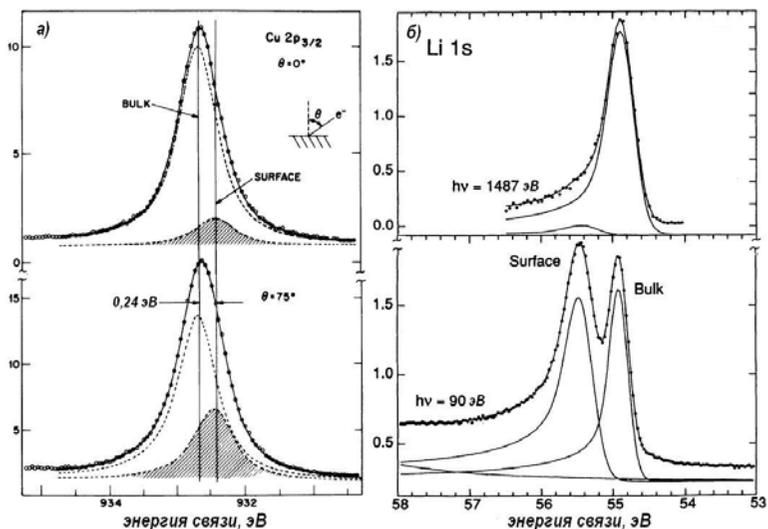


Рис. 2.22. Экспериментальные РФЭ спектры уровня $\text{Cu}2p_{3/2}$, возбуждаемые рентгеновским излучением источника $\text{AlK}\alpha$ с энергией 1486.6 эВ, полученные при нормальном и скользящем углах вылета фотоэлектронов; спектры разложены на объемную и поверхностную (заштрихована) компоненты, величина поверхностного сдвига составляет 0.24 эВ (а) ¹⁶⁾; РФЭ спектры линии $\text{Li } 1s$, полученные с использованием источника рентгеновского излучения $\text{AlK}\alpha$ с энергией 1486.6 эВ и монохроматического излучения синхротронного источника с энергией 90 эВ, позволяющего разрешить в спектре поверхностную и объемную линии ¹⁷⁾

Один из методов расчета поверхностных сдвигов энергии связи основных электронных уровней в металлах, предложенный Юхансоном (B. Johansson, 1980 ¹⁸⁾), основан на построении цикла Борна-Хабера. Согласно проведенным расчетам, значения поверхностного сдвига энергии связи для различных кристаллических граней Ti ($n=3$) составляют $\Delta BE_s = 0.1 \div 0.25$ эВ, а для Cu ($n=10$) $\Delta BE_s = -(0.25 \div 0.7)$ эВ. Результаты расчетов также подтверждаются экспериментальными данными. На рис.2.21 представлена расчетная и экспериментальная зависимость поверхностного сдвига

¹⁶⁾ P.H. Citrin, G.K. Wertheim, Y. Baer // Phys. Rev. B 27 (1983) p.3160.

¹⁷⁾ G.K. Wertheim, D.M. Riffe, P.H. Citrin // Phys. Rev. B 45 (1992) p.8703.

¹⁸⁾ B. Johansson, N. Mårtensson // Phys. Rev. B 21 (1980) p. 4427

энергии связи от степени заполнения d -зоны для ряда $3d$ и $5d$ металлов.

Для экспериментального измерения поверхностного сдвига энергии связи, как уже говорилось выше, обычно используют синхротронное излучение, обеспечивающее малое приборное уширение, или анализируют спектр электронов, вылетающих под скользящими углами к поверхности, что эффективно увеличивает интенсивность поверхностного сигнала (рис.2.22). Действительно, при малых углах $\alpha \ll 1$ глубина анализируемого поверхностного слоя составляет $d = \lambda \sin \alpha \approx \lambda \alpha \ll \lambda$, где λ – длина свободного пробега фотоэлектрона. Если разрешение спектрометра меньше поверхностного сдвига, спектральные линии, полученные при нормальном и скользящем углах вылета фотоэлектронов, будут различаться только асимметрией, проявляющейся при малых α со стороны, соответствующей направлению поверхностного сдвига энергии связи. При достаточно хорошем разрешении спектрометра и использовании монохроматического излучения удастся получить отдельные разрешенные пики объемной и поверхностной компонент (см. рис.2.22, б).

Размерный сдвиг энергии связи

Размерный сдвиг энергии связи наблюдается в объектах, электронная структура которых изменяется с изменением их размера (т.е. числа атомов в них). К таким объектам относятся нанокластеры, т.е. объединения из десятков и сотен взаимодействующих друг с другом атомов с размерами от единиц до десятков нанометров. С уменьшением размера и числа атомов в кластере происходит возрастание доли его поверхностных атомов относительно объемных, а при достаточно малых размерах, когда разделение на поверхностные и объемные атомы теряет смысл, начинается общее изменение электронной структуры кластера. Экспериментальные исследования свойств нанокластеров методом РФЭС, активно проводимые в течение последних тридцати лет, показывают наличие размерных сдвигов энергии связи основных уровней атомов кластеров металлов, проявляющиеся при размерах кластеров $d = 1 \div 4$ нм и достигающие значений $\Delta BE \leq 1$ эВ. На рис.2.23 показаны полученные из анализа РФЭ спектров зависимости сдвига энергии связи

$\Delta BE = BE(d) - BE_{bulk}$ электрона на остоном уровне $2p_{3/2}$ для кластеров Ni, Co, Cr и Cu, сформированных на поверхности графита, от среднего размера кластеров (BE_{bulk} – энергия связи электрона в металле). Видно, что с уменьшением размера кластера ($d < 5$ нм) энергия связи возрастает.

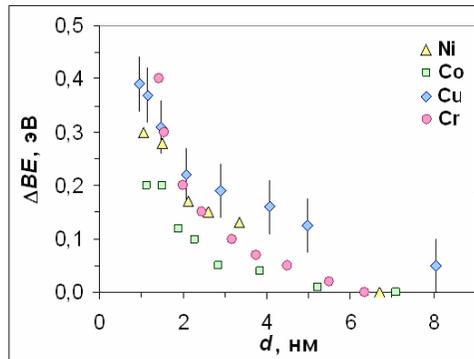


Рис. 2.23. Экспериментальные зависимости сдвига энергии связи ΔBE остоного уровня $2p_{3/2}$ кластеров Ni, Co, Cr и Cu на поверхности графита ВОПГ(0001) от среднего размера кластеров d

В отличие от поверхностных сдвигов, размерные сдвиги энергии связи в кластерах обусловлены в равной степени как изменением энергии начального состояния, так и изменением энергии конечного состояния (энергии релаксации). Для экспериментального разделения вкладов в сдвиг энергии связи эффектов начального и конечного состояний используют так называемый **метод оже-параметра**. Суть данного метода заключается в следующем.

Рассмотрим сдвиг энергии связи некоторого остоного уровня j , фотоионизация которого приводит к оже-рекомбинации с оже-переходом $ijkl$. В соответствии с выражениями (2.55) и (2.34) кинетическую энергию оже-электрона можно представить в виде:

$$\begin{aligned}
 KE_{ijkl} &= BE_j - BE_k - BE_l - \varphi = \\
 &= \varepsilon_j - R_j - \varepsilon_k - \varepsilon_l + R_{kl} - F_{kl} - \varphi.
 \end{aligned}
 \tag{2.60}$$

Здесь R_{kl} – энергия релаксации конечного дважды ионизованного состояния оже-перехода, F_{kl} – энергия взаимодействия двух дырок на уровнях k и l в конечном состоянии. Тогда изменение энергии

связи остовных уровней атомов кластера при изменении его размера также приведет к изменению кинетической энергии оже-электрона:

$$\Delta KE_{jkl} = \Delta \varepsilon_j - \Delta R_j - \Delta \varepsilon_k - \Delta \varepsilon_l + \Delta R_{kl} - \Delta F_{kl}. \quad (2.61)$$

Поскольку для многих элементов в РФЭ спектрах присутствуют линии оже-серий, то не представляет труда определить сдвиги энергии связи ΔBE_j и кинетической энергии ΔKE_{jkl} .

Сумма энергии связи и кинетической энергии оже-электрона, родившегося в результате оже-перехода с участием исходного фотоионизованного уровня, называется оже-параметром α' (не путать с индексом сингулярности α !):

$$\alpha' = BE_j + KE_{jkl}. \quad (2.62)$$

Данная величина была впервые введена Вагнером (Wagner) и также может использоваться для идентификации элементов и химических соединений в методе РФЭС. Преимуществом использования оже-параметра является его независимость от статической зарядки, имеющей место для непроводящих образцов и приводящей к сдвигу всего спектра как целого на величину поверхностного потенциала заряженного образца φ_q . Действительно, в этом случае измеряемая энергия связи всех спектральных линий увеличивается на φ_q (при положительной зарядке), а кинетическая энергия линий оже-электронов, наоборот, уменьшается на то же значение φ_q , так что величина α' остается неизменной.

Размерный сдвиг оже-параметра, в соответствии с (2.61), (2.62) и (2.59), представляется в виде:

$$\begin{aligned} \Delta \alpha' &= \Delta BE_j + \Delta KE_{jkl} = \\ &= \Delta \varepsilon_j - \Delta R_j + \Delta \varepsilon_j - \Delta R_j - \Delta \varepsilon_k - \Delta \varepsilon_l + \Delta R_{kl} - \Delta F_{kl} = \\ &= 2\Delta \varepsilon_j - \Delta \varepsilon_k - \Delta \varepsilon_l - 2\Delta R_j + \Delta R_{kl} - \Delta F_{kl}. \end{aligned} \quad (2.63)$$

Для упрощения данного выражения делаются следующие предположения¹⁹⁾:

¹⁹⁾ I. Jirka // Surf. Sci. 232 (1990) p.307.

1) изменение энергии начального состояния и энергии конечного состояния для всех трех уровней j , k и l , одинаково: $\Delta\varepsilon_j = \Delta\varepsilon_k = \Delta\varepsilon_l \equiv \Delta\varepsilon$, $\Delta R_j = \Delta R_k = \Delta R_l \equiv \Delta R$;

2) энергия релаксации дважды ионизованного состояния $R_{kl} = 4R$ (для оже-переходов jkk , т.е. для состояний $k=l$, это действительно так, поскольку энергия релаксации (экранировки) пропорциональна квадрату экранируемого заряда $R \sim q^2$, который для двухдырочного состояния $q_{kk} = 2e$, а для однодырочного — $q_k = e$);

3) изменение энергии взаимодействия двух дырок в конечном состоянии пренебрежимо мало: $\Delta F_{kl} = 0$.

Согласно Вертхайму²⁰⁾, эти предположения верны для оже-переходов с участием глубоких остовных уровней, при отсутствии интенсивных пиков плотности состояний вблизи уровня Ферми. С учетом этих предположений выражение (2.63) сводится к виду:

$$\Delta\alpha' = 2\Delta R. \quad (2.64)$$

Отсюда легко получить, что

$$\Delta R = \Delta\alpha' / 2 \quad (2.65)$$

$$\Delta\varepsilon = \Delta BE + \Delta\alpha' / 2.$$

Результаты использования метода оже-параметра для определения зависимостей сдвига энергии начального и конечного состояний от размера нанокластеров металлов описаны в разделе 2.8.

2.6.2. Вторичная структура РФЭ спектров

2.6.2.1. Ложные пики низкой интенсивности

Дополнительные пики низкой интенсивности, сопровождающие истинные фотоэлектронные пики, могут происходить из-за немонахроматичности рентгеновского источника. Действительно, если в спектре возбуждающего рентгеновского излучения помимо основной линии характеристического излучения высокой интенсивности с энергией $h\nu$ присутствуют дополнительные линии низкой интен-

²⁰⁾ G.K. Wertheim // Phys. Rev. B 36 (1987) p.9559.

сивности с другими энергиями $h\nu'$, то они также могут возбуждать основные уровни и, таким образом, давать вклад в РФЭ спектр в виде спутников, отстоящих от истинных линий на величину $\Delta BE = h\nu - h\nu'$.

Дополнительные линии рентгеновского излучения могут возникать вследствие двух причин.

Рентгеновские спутники, т.е. линии характеристического излучения, возникающего в результате других электронных переходов, приводящих к излучательной рекомбинации. Так, например, в стандартных источниках рентгеновского излучения (Mg, Al) используется линия характеристического излучения $K_{\alpha_{12}}$, возникающая при электронном переходе с уровня 2p на уровень 1s. Помимо этого перехода, существует небольшая вероятность перехода на уровень 1s электрона из валентной зоны, приводящего к эмиссии рентгеновского излучения K_{β} , энергия которого отличается от энергии линии $K_{\alpha_{12}}$ на 48 эВ для Mg и на 70 эВ для Al. Соответственно, в РФЭ спектре могут присутствовать спутники, отстоящие от истинных линий на указанные значения энергии.

Рентгеновские духи, т.е. линии характеристического рентгеновского излучения, возникающего вследствие наличия примесей в материале анода рентгеновской пушки, а также в результате бомбардировки фильтрующего окна рентгеновского источника вторичными электронами (так, для Mg источника в качестве фильтра используется алюминиевая фольга), в результате чего возможно возбуждение характеристического излучения Al K_{α} , приводящего к появлению спутников в РФЭ спектре, отстоящих от истинных линий на $1486.6 - 1253.6 = 233$ эВ. В том случае, когда Al или Mg покрытие анода рентгеновской пушки, изготовляемого обычно из меди для улучшения теплоотвода, не является сплошным, рентгеновское излучение может содержать характеристическую линию Cu L_{α} с энергией $h\nu=929.7$ эВ. В этом случае спектральные линии имеют спутники, отстоящие от основных линий на величину $1253.6 - 929.7 = 323.9$ эВ в случае Mg источника и $1486.6 - 929.7 = 556.9$ эВ в случае Al источника.

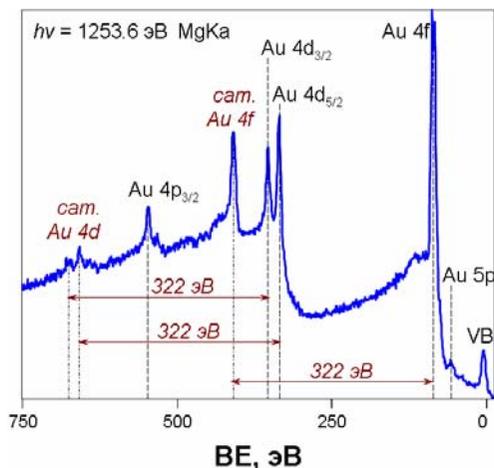


Рис. 2.24. Обзорный РФЭ спектр золота, полученный с использованием источника рентгеновского излучения $Mg K_{\alpha}$ с несовершенным анодным покрытием, приводящим к наличию рентгеновских духов $Cu L_{\alpha}$. В спектре указаны все основные линии Au, а также три сателлита, отстоящие от наиболее интенсивных линий Au $4f$ и Au $4d$ на 323.9 эВ в область больших значений энергии связи

Для примера на рис.2.24 представлен обзорный РФЭ спектр золота, полученный при использовании рентгеновского источника $Mg K_{\alpha}$ с несовершенным покрытием медного анода пленкой магния. В спектре наблюдаются сателлиты, отстоящие от наиболее интенсивных линий Au $4f$ и Au $4d$ на 323.9 эВ в сторону больших значений энергии связи.

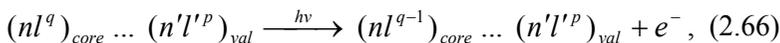
2.6.2.2. Истинные пики вторичной структуры РФЭ спектров

Мультиплетное расщепление

Мультиплетное или обменное расщепление основных уровней некоторых элементов, наблюдаемое в РФЭ спектрах, имеет место при **наличии неспаренных валентных электронов** и обусловлено обменным взаимодействием между изначально имеющимся неспаренным валентным электроном и остающимся после фотоионизации неспаренным основным электроном атома. Таким образом, мультиплетное расщепление уровней, в отличие от спин-орбитального расщепления, во-первых, наблюдается не у всех эле-

ментов, во-вторых, является следствием процесса фотоионизации (т.е., изначально, до измерения, электронные уровни не расщеплены), и в третьих, имеет более сложную структуру (т.е. могут наблюдаться не только дублеты, но и триплеты и в общем случае **мультиплеты**, отсюда и название «мультиплетного» расщепления).

Предположим, что в исходном, начальном состоянии атома его неспаренные валентные электроны образуют некоторый электронный терм ^{2S+1}L , где S и L – полный спин и орбитальный момент электронов (напомним, что для заполненной электронной оболочки $S = L = 0$, поэтому в данном случае S и L соответствуют спину и орбитальному моменту неспаренных электронов). В результате фотоионизации некоторого остоного уровня nl_j происходит фотоэмиссия электрона с орбитальным моментом l и спином $s = \frac{1}{2}$ и образование конечного состояния атома с вакансией на уровне nl_j . Этот процесс можно записать в обозначениях электронной конфигурации начального и конечного состояний как



где q и p – число остовных (*core*) и валентных (*val*) электронов, образующееся в результате фотоионизации. Конечное состояние электронной системы определяется в соответствии с правилами отбора для электронных переходов:

$$\begin{aligned} \mathcal{L} &= |L - l|, \dots, |L + l|, \\ \tilde{S} &= S \pm \frac{1}{2}, \quad \tilde{S} \geq 0, \end{aligned} \quad (2.67)$$

где \tilde{L} и \tilde{S} – значения полного спина и орбитального момента электронов в конечном состоянии.

Если в начальном состоянии $S = L = 0$, т.е. валентные оболочки полностью заполнены, то в соответствии с (2.67) возможно единственное конечное состояние с $\tilde{L} = l$ и $\tilde{S} = 1/2$. Следовательно, никакого расщепления не происходит и в РФЭ спектре наблюдается единственная линия остоного уровня.

Если же в начальном состоянии существовали неспаренные электроны, т.е. $L, S \neq 0$, тогда конечных состояний может быть несколько: происходит расщепление остоного электронного уровня конечного состояния на несколько подуровней, отвечающих различным возможным конечным состояниям. В РФЭ спектре это

проявляется в виде нескольких линий (мультиплета) остоного уровня, расстояние между которыми соответствует расстоянию между расщепленными подуровнями.

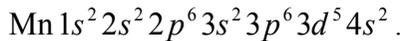
Рассмотрим самое простое мультиплетное расщепление остоного s -уровня ($l = 0$). В этом случае в конечном состоянии $\tilde{L} = L$, $\tilde{S} = S \pm 1/2$, т.е. образуются два возможных терма конечного состояния ${}^{2(S+\frac{1}{2})+1}L = {}^{2S+2}L$ и ${}^{2(S-\frac{1}{2})+1}L = {}^{2S}L$, отвечающие параллельному и антипараллельному расположению спинов неспаренного валентного и второго оставшегося неспаренного остоного s -электрона. Обменное взаимодействие между неспаренными валентным и остоным электроном с параллельными спинами понижает энергию системы в конечном состоянии, в результате чего $E(L, S + \frac{1}{2}) < E(L, S - \frac{1}{2})$. Энергия мультиплетного расщепления представляется в виде

$$\Delta E = E(L, S - \frac{1}{2}) - E(L, S + \frac{1}{2}) = \begin{cases} (2S+1)K_{ns, n'l'} & \text{при } S \neq 0, \\ 0 & \text{при } S = 0. \end{cases} \quad (2.68)$$

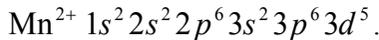
Здесь $K_{ns, n'l'}$ – обменный интеграл для остоного ns и валентного $n'l'$ электронов. Интенсивности отдельных спектральных линий мультиплетно расщепленного уровня пропорциональны мультиплетности состояний:

$$\frac{I(L, S + \frac{1}{2})}{I(L, S - \frac{1}{2})} = \frac{S+1}{S}. \quad (2.69)$$

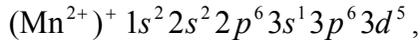
Для иллюстрации рассмотрим мультиплетное расщепление остоного уровня $Mn3s$, наблюдаемое в соединениях марганца со степенью окисления Mn^{2+} , таких как MnF_2 . Электронная конфигурация атома марганца имеет вид:



В соединении MnF_2 атом марганца отдает два валентных s -электрона, образуя конфигурацию иона



Терм данного начального состояния с пятью неспаренными валентными d -электронами 6S ($L = 0$, $S = \frac{5}{2}$). При фотоионизации остоного $3s$ уровня образуется дополнительный неспаренный $3s$ электрон



взаимодействие которого с неспаренными d -электронами приводит

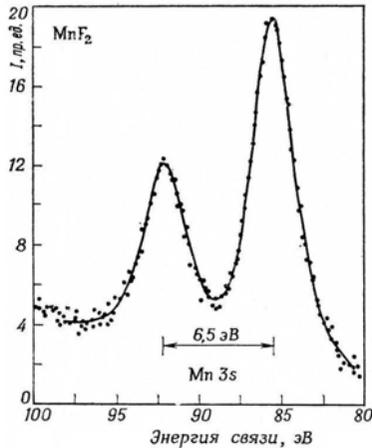


Рис. 2.25. РФЭ спектр уровня $\text{Mn}3s$ в соединении MnF_2 с мультиплетным расщеплением на два состояния 5S и 7S . Величина энергии мультиплетного расщепления $\Delta E_{\text{Mn}3s} = E({}^5S) - E({}^7S) = 6.5$ эВ [9]

к образованию двух конечных состояний: 7S ($L = 0$, $S = \frac{7}{2}$) с параллельными спинами и 5S ($L = 0$, $S = 2$) с антипараллельными спинами неспаренных электронов. Энергия мультиплетного расщепления уровня $\text{Mn}3s$ составляет $\Delta E_{\text{Mn}3s} = E({}^5S) - E({}^7S) = 6.5$ эВ, а отношение интенсивностей $I({}^7S)/I({}^5S) = 2$. РФЭ спектр мультиплетного расщепления уровня $\text{Mn}3s$ в соединении MnF_2 представлен на рис.2.25.

Для уровней с большим значением орбитального момента конечных состояний оказывается больше двух и мультиплетное расщепление спектральной линии носит более сложный характер. Так, уровень $\text{Mn}3p$ ($l = 1$) в соединении MnF_2 расщепляется на четыре компоненты, соответствующие четырем возможным конечным состояниям с термами 5P_1 , 5P_2 , 5P_3 и 7P . Наибольшей интенсивностью обладает линия, отвечающая состоянию 7P .

Сателлиты встряски, стряхивания и асимметрия спектров

Как уже упоминалось выше, процесс фотоионизации сопровождается эффектом экранировки образовавшейся остовной дырки (релаксацией электронной системы), в результате которого происходит выделение энергии (энергии релаксации R). Эта энергия уносится покидающим атомом фотоэлектроном. Вместе с тем появления потенциала остовной дырки, образовавшейся вследствие фотоионизации, может вызывать перестройку электронной системы с возбуждением валентных электронов в вышележащие свободные уровни энергии. В этом случае энергия, затрачиваемая на электронные возбуждения, эффективно отбирается у вылетающего фотоэлектрона. В результате кинетическая энергия KE регистрируемого анализатором фотоэлектрона уменьшается на величину энергии возбуждения ΔE . Вследствие вероятностного характера процесса электронных возбуждений в измеряемом РФЭ спектре будет наблюдаться основная спектральная линия, определяемая фотоэлектронами, не испытавшими потери энергии, и ее сателлит со стороны больших значений энергии связи (меньших кинетических энергий), отстоящий от основной линии на энергию ΔE . Такие сателлиты называются **сателлитами встряски** (*shake-up satellites*),.

Можно рассматривать два типа возбуждений в твердом теле, приводящих к появлению сателлитов встряски. В органических веществах наблюдаются сателлиты встряски, возникающие вследствие электронных переходов $\pi \rightarrow \pi^*$ между связывающими и разрыхляющими π - орбиталями. Величина ΔE при этом может составлять 15 эВ, а интенсивность сателлитов достигает 5-10% от интенсивности основных линий. В качестве примера на рис.2.26 показан спектр линии кислорода $O1s$ в полиэфирэмиде Kapton HNTM со структурой сателлитов встряски [19]. В неорганических веществах сильные сателлиты встряски наблюдаются для соединений некоторых переходных и редкоземельных металлов с неспаренными электронами на $3d$ и $4f$ оболочках. В этом случае наличие сателлитов

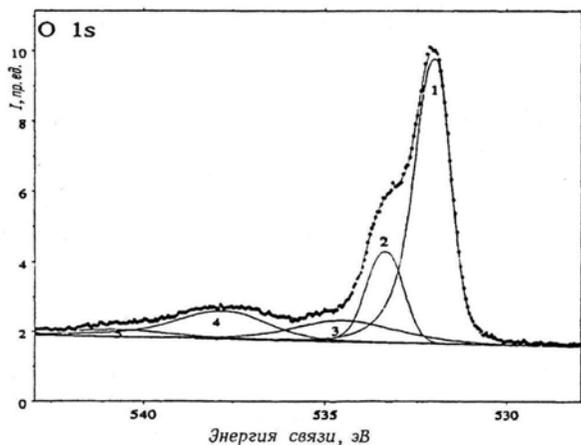


Рис.2.26. РФЭ спектр линии кислорода O1s в полиэфирэмиде Картон HN™ с сателлитами встряски (компоненты 3-5) [19]

обусловлено сильным конфигурационным взаимодействием и электронным переносом в конечном, ионизованном состоянии [19].

В металлах в отсутствие запрещенной зоны энергия электронных возбуждений не ограничена снизу. Это дает возможность возбуждения электронов с уровня Ферми на свободные вышележащие уровни с энергией возбуждения $\Delta E > 0$. В том случае, когда процесс фотоионизации происходит быстро по сравнению с процессами электронной релаксации (т.е. в приближении внезапного возмущения), в металлах происходит явление многоэлектронных возбуждений электронов проводимости с малыми энергиями $\Delta E \sim 0$ вблизи поверхности Ферми. Как отмечалось выше, энергетический спектр таких электронных возбуждений (называемых еще возбуждениями электрон-дырочных пар) носит сингулярный характер, что приводит к появлению затянутого асимметричного хвоста в фотоэлектронном спектре со стороны меньших значений KE (больших значений BE). Количественно асимметрия РФЭ линий описывается асимметричной функцией Дониаха–Шуньича (см. выражение (2.51)). Индекс сингулярности α , являющийся количественной мерой асимметрии линии, определяется плотностью электронных состояний на уровне Ферми ρ_F и экранированным потенциалом взаимодействия основной дырки с электронами проводимости U .

Как уже отмечалось в разделе 2.6.1, в приближении ферми-газа индекс сингулярности представляется в виде:

$$\alpha = \rho_F^2 U^2. \quad (2.70).$$

В соответствии с данным выражением более асимметричные линии остовных уровней наблюдаются у металлов с высокой плотностью состояний на уровне Ферми. Так, для платины с высокой плотностью состояний на уровне Ферми ($\rho_F = 2.87 \text{ эВ}^{-1}$), определяемой d -электронами (атомная конфигурация платины $\text{Pt} [\dots] 5d^{10}$), индекс сингулярности для спектра остовного уровня Pt $4f$ составляет $\alpha \approx 0.22$, в то время как для соседнего золота с малой плотностью состояний на уровне Ферми ($\rho_F = 0.25 \text{ эВ}^{-1}$), определяемой s -электронами (атомная конфигурация $\text{Au} [\dots] 5d^{10} 6s^1$) индекс сингулярности уровня Au $4f$ составляет $\alpha \approx 0.05$. Различие в степени асимметрии фотоэлектронных линий остовных уровней данных металлов хорошо заметно в РФЭ спектрах, приведенных на рис.2.27.

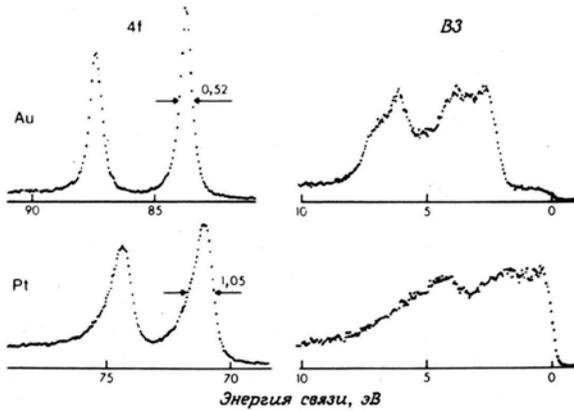


Рис.2.27. РФЭ спектры остовных $4f$ уровней и валентной $5d6s$ зоны платины и золота. Обратите внимание на связь между степенью асимметрии остовного уровня и плотностью состояний вблизи уровня Ферми ($BE=0 \text{ эВ}$) [15]

В простых металлах индекс сингулярности Андерсона α может быть также выражен через фазовые сдвиги δ_l , определяющие рас-

сеяние электронов проводимости с орбитальным моментом l на потенциале остоной дырки (P. Nozières, C.T. de Dominicis, 1969 ²¹):

$$\alpha = \sum_l 2(2l+1) \left(\frac{\delta_l}{\pi} \right)^2. \quad (2.71)$$

В случае полной экранировки электронами проводимости остоной дырки фазовые сдвиги δ_l на уровне Ферми должны удовлетворять правилу сумм Фриделя²²):

$$Z = \sum_l 2(2l+1) \left(\frac{\delta_l}{\pi} \right), \quad (2.72)$$

где $Z=1$ – заряд остоной дырки. Используя выражения (2.71) и (2.72) можно из экспериментальных значений индекса сингулярности рассчитать фазовые сдвиги электронов, рассеивающихся на потенциале остоной дырки в процессе экранировки.

В описанных процессах возбуждение электронов происходило в связанные состояния, и конечное состояние соответствовало возбужденному атому. В том случае, когда при возбуждении электрон переводится из связанного состояния в атоме в свободное состояние непрерывного спектра, и конечным состоянием является состояние иона с вакансиями на валентном и остоном уровне, процесс электронного возбуждения называют **стряхиванием** электрона (*shake-off*), а возникающие в спектре сателлиты – сателлитами стряхивания. В силу того, что спектр энергии свободного электрона является непрерывным, сателлиты стряхивания являются более «размытыми», чем сателлиты встряски, а в некоторых случаях могут приводить лишь к асимметрии спектральных линий.

Сателлиты плазмонных возбуждений

Рассмотренные в предыдущем разделе сателлиты обусловлены потерями энергии фотоэлектрона на одноэлектронные возбуждения или многоэлектронные возбуждения электрон-дырочных пар. Помимо этого существует еще один тип многоэлектронных возбуждений: коллективные колебания электронов проводимости, называемые плазмонными колебаниями. Плазмон – это квазичастица, энер-

²¹) P. Nozières, C.T. de Dominicis // Phys. Rev. 178 (1969) p.1097.

²²) Д.Займан, *Принципы теории твёрдого тела*, М: Мир, 1974.

гия которой $\hbar\omega_{pl}$ равна энергии возбуждения одного коллективно-го электронного колебания с частотой ω_{pl} (плазмонной частотой).

Для вывода выражения для частоты плазмонных колебаний рассмотрим наглядный пример. Пусть в некотором объеме электронного газа V с равновесной электронной плотностью $n = N/V$, где N – общее число свободных электронов, произошло мгновенное изменение электронной плотности, т.е. локальное изменение положения электронов от \vec{r} до $\vec{r} + d\vec{r}$. Тогда число появившихся в объеме V избыточных электронов из сферического слоя радиуса r и толщиной dr есть:

$$dN = n \cdot 4\pi r^2 dr.$$

Появление дополнительного электронного заряда приводит к возникновению электрического поля напряженностью

$$dE = \frac{edN}{r^2} = 4\pi endr,$$

действующего на электроны с силой

$$dF = -edE = -4\pi e^2 ndr,$$

стремящейся вернуть их в положение равновесия. Уравнение движения электронов под действием этой силы запишется в виде

$$m d\ddot{r} = dF$$

или

$$d\ddot{r} + (4\pi e^2 n / m) dr = 0. \quad (2.73)$$

Полученное выражение представляет собой уравнение движения гармонического осциллятора с частотой

$$\omega_{pl} = \sqrt{\frac{4\pi e^2 n}{m}}, \quad (2.74)$$

которая и есть частота плазмонных колебаний, определяющаяся электронной плотностью.

Для задачи о колебании электронной плотности в двумерном слое (на поверхности твердого тела), ограниченном средой с диэлектрической проницаемостью ε , частота поверхностных плазмонных колебаний в $\sqrt{1 + \varepsilon}$ раз меньше частоты объемных плазмонных колебаний:

$$\omega_{surf} = \omega_{pl} / \sqrt{1 + \varepsilon}. \quad (2.75)$$

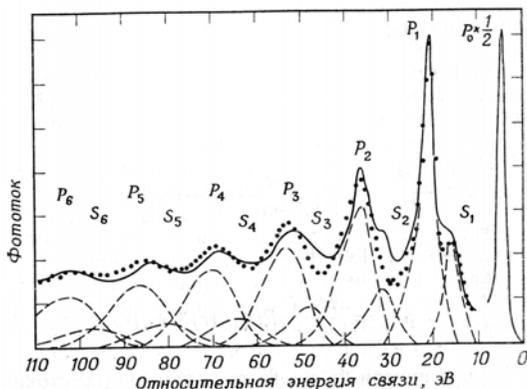


Рис. 2.28. РФЭ спектр линии Al 2s с серией объемных (P_1 - P_6) и поверхностных (S_1 - S_6) плазменных сателлитов. Основная линия P_0 показана в уменьшенном масштабе [9]

Так, для границы твердое тело – вакуум ($\epsilon=1$) частота поверхностных плазменных колебаний в $\sqrt{2}$ раз меньше ω_{pl} .

Возбуждение плазменных колебаний может происходить одновременно с рождением фотоэлектрона, а также по мере его движения в твердом теле. В первом случае говорят о внутренних (*intrinsic*), а во втором – о внешних (*extrinsic*) плазмонах по отношению к процессу фотоионизации.

Энергия плазменных колебаний квантуется и составляет

$$E_{pl} = \hbar\omega_{pl}.$$

Потери энергии фотоэлектрона на возбуждение плазмонов проявляются в виде сателлитов со стороны больших энергий связи (меньших кинетических энергий) относительно основного фотоэлектронного пика. Поскольку один фотоэлектрон может возбудить последовательно несколько плазменных колебаний, обычно в спектре наблюдается серия из равноудаленных друг от друга плазменных сателлитов с энергиями $E_{pl} = k\hbar\omega_{pl}$, где $k=1, 2, 3, \dots$, интенсивность которых уменьшается с увеличением k .

В РФЭ спектрах плазменные сателлиты наблюдаются для простых металлов (Na, Al, Mg) и полупроводников (Si, Ge). Характерные энергии плазменных потерь составляют 5–15 эВ. Так, для алюминия энергия объемного плазмона равна $\hbar\omega_{pl} = 15.3$ эВ, а

поверхностного – $\hbar\omega_{surf} = 10.8$ эВ. Типичный спектр плазмонных сателлитов для линии Al 2s приведен на рис.2.28.

2.6.3. Эффект статической зарядки непроводящих образцов

Эффект зарядки происходит в том случае, когда исследуется непроводящий (диэлектрический) или проводящий, но изолированный от контакта со спектрометром образец. В процессе РФЭС анализа в системе «образец-спектрометр» устанавливается равновесие между током I_1 эмиссии фото-, оже- и вторичных электронов, покидающих образец, и током I_2 падающих на образец вторичных электронов, возбуждаемых рентгеновским излучением в стенках вакуумной камеры, держателе образца и прочее. В результате, в зависимости от соотношения токов I_1 и I_2 на образце устанавливается равновесный статический заряд.

Рассмотрим характерные области формирования заряда в образце, взяв за начало отсчета поверхность образца, и направим ось z в глубь образца к держателю. Пусть $h \sim 1$ мм – толщина исследуемого образца. Область проникновения рентгеновского излучения в образец составляет $R_{hv} \sim 0.1 \div 10$ мкм. В пределах этой области происходит рождение фото- и оже-электронов, а также вторичных электронов с энергиями $KE \leq hv$. Покинут образец только те электроны, которые образовались в пределах приповерхностной области образца, ограниченной несколькими значениями длины свободного пробега электронов λ , определяющейся их кинетической энергией (см. рис.2.6). Длина пробега основных фотоэлектронов и оже-электронов для металлов составляет $\lambda \sim 1 \div 3$ нм, для диэлектриков – $\lambda \sim 4 \div 10$ нм. Для вторичных электронов с малыми кинетическими энергиями $KE \leq 10$ эВ глубина выхода, определяемая длиной пробега, составляет $s \sim 10$ нм для металлов и $s \sim 100$ нм для диэлектриков. Таким образом, получаем следующую иерархию характерных глубин:

$$\lambda < s \ll R_{hv} \ll h \ll w, \quad (2.76)$$

где w – расстояние от поверхности образца до входной щели анализатора электронов.

В соответствии с (2.76), объемный заряд образуется в приповерхностном слое образца глубиной s . Электроны, рожденные в пределах области $s < z < R_{hv}$ не покинут образец, и будут захвачены ионизованными атомами, так что электронейтральность этой области не изменяется. Предположим, что ток эмиссии электронов из образца превышает ток падающих на образец электронов нейтрализации, так что образец заряжается положительно. Пусть ρ [Кл/см³] – объемная, а σ [Кл/см²] – поверхностная плотность заряда, формирующего потенциал $V_s = V(z=0)$ на поверхности образца. Для определения распределения электрического поля, создаваемого объемными зарядами в образце и вне его, необходимо решить уравнение Пуассона, которое в одномерном случае (для однородного по поверхности образца) имеет вид:

$$\frac{d^2V}{dz^2} = -\frac{\rho(z)}{\varepsilon}, \quad (2.77)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость непроводящего образца. Граничные условия, в случае заземленного спектрометра и держателя образца, определяются равенством нулю потенциала держателя $V(h) = 0$ и анализатора $V(-w) = 0$. Интегрирование уравнения (2.77) с учетом указанных граничных условий приводит к выражению для потенциала на поверхности образца

$$V_s = V(z=0) = \frac{\sigma(h-s/2)}{(\varepsilon + h/w)}. \quad (2.78)$$

При условии $s \ll h$ и $h \ll w$, что обычно выполняется, имеем

$$V_s = \frac{\sigma h}{\varepsilon}, \quad (2.79)$$

что совпадает с известным выражением для потенциала на обкладке плоскопараллельного конденсатора с диэлектриком толщиной h , диэлектрической проницаемостью ε и поверхностной плотностью заряда $\sigma = Q/S$. В нашем случае роль обкладок конденсатора играют заземленный металлический держатель и поверхностный слой образца с захваченным объемным зарядом.

Поверхностный потенциал образца эффективно изменяет его работу выхода, приводя к сдвигу всего фотоэлектронного спектра на величину eV_s . Для диэлектрических образцов (например, кристалла NaCl) сдвиг из-за статической зарядки составляет $\Delta BE = eV_s \sim 5$ эВ. С помощью выражения (2.79) можно оценить плотность заряда в приповерхностном слое образца. При $h = 1$ мм, $s = 100$ нм, $\varepsilon = 4.9$ (NaCl) получаем поверхностную плотность заряда $\sigma = \varepsilon V_s / h \sim 3 \cdot 10^{-11}$ Кл/см² и объемную плотность $\rho = \sigma / s \sim 3 \cdot 10^{-6}$ Кл/см³. Отсюда объемная концентрация захваченного заряда (т.е. концентрация ловушек) $n = \rho / e \sim 2 \cdot 10^{13}$ см⁻³, что составляет $n/n_0 \sim 10^{-9}$ долю от общей концентрации атомов. Таким образом, только 0.0000001% атомов поверхностного слоя захватывают положительный заряд, что, однако, приводит к существенному поверхностному потенциалу в 5 В.

2.7. Аппаратура для РФЭС

Блок-схема установки для РФЭС представлена на рис.2.29.

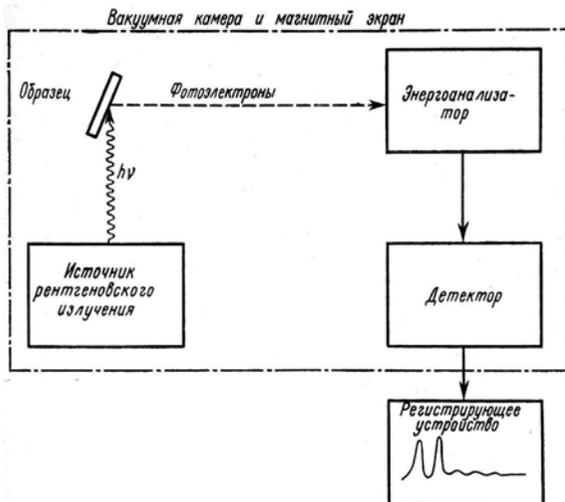


Рис.2.29. Блок-схема основных элементов рентгеновского фотоэлектронного спектрометра [7]

Основными элементами спектрометра являются помещенные в СВВ камеру источник рентгеновского излучения (рентгеновская пушка), энергоанализатор электронов и детектор электронов, а также электронный модуль регистрации спектров и управления режимами работы спектрометра. Далее рассмотрим подробно каждый из указанных элементов.

2.7.1. Источник рентгеновского излучения

Схема рентгеновского источника представлена на рис.2.30.

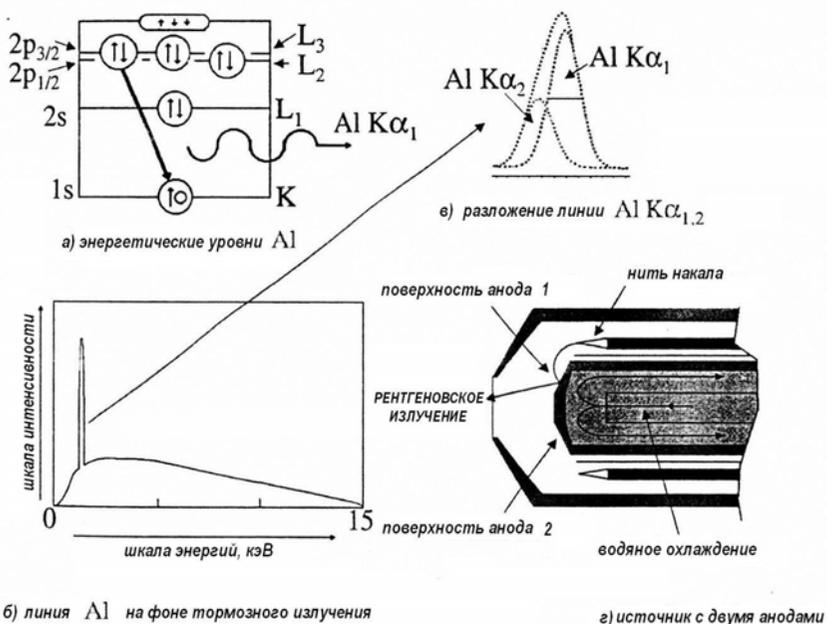


Рис. 2.30. Устройство и принцип работы рентгеновского источника: а – диаграмма энергетических уровней Al, иллюстрирующая излучательный переход электрона с заполненного уровня 2p на свободный уровень 1s и эмиссией характеристического рентгеновского излучения AlK α ; б – спектр излучения рентгеновского источника, состоящий из узкой линии характеристического рентгеновского излучения на широком фоне тормозного рентгеновского излучения; в – спектр линии K α характеристического рентгеновского излучения, разложенный на две компоненты Al K α_1 и Al K α_2 , отвечающие переходам с уровня 2p $_{1/2}$ и 2p $_{3/2}$ и отстоящие друг от друга на ~ 0.43 эВ, что приводит к суммарной ширине рентгеновской линии ~ 0.85 эВ при ширине каждой из компонент ~ 0.5 эВ; г – схематическое изображение двойного анода рентгеновского источника в разрезе [19]

Он состоит из катода и анода. Катод представляет собой нить накала и служит источником электронов, работающим на эффекте термоэлектронной эмиссии. Разность потенциалов, прикладываемая между катодом и анодом, ускоряет электроны, торможение которых в материале анода сопровождается эмиссией тормозного и характеристического рентгеновского излучения.

Тормозное рентгеновское излучение характеризуется непрерывным энергетическим спектром в пределах $0 < h\nu \leq E_e$, где $E_e = mv^2 / 2$ – кинетическая энергия тормозящихся электронов. Максимум интенсивности тормозного излучения приходится примерно на половину максимальной энергии (рис.2.31), а сама интенсивность определяется током эмиссии катода, ускоряющим напряжением между катодом и анодом и материалом анода.

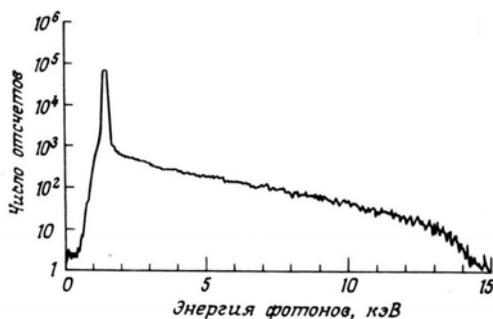


Рис.2.31. Рентгеновский эмиссионный спектр Al анода, бомбардируемого электронами с кинетической энергией 15 кэВ, состоящий из линии характеристического излучения Al K α с энергией ~1.5 кэВ и широкого спектра тормозного излучения [15]

Характеристическое рентгеновское излучение возникает вследствие ионизации электронным ударом остовных электронных уровней атомов материала анода и последующих процессов излучательной рекомбинации. При этом энергия рентгеновского излучения определяется разницей энергий связи уровней, участвующих в переходе (рис.2.32).

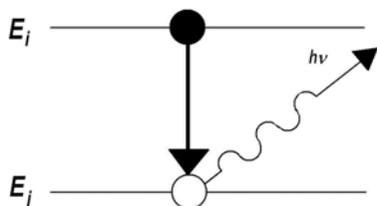


Рис.2.32. Схема излучательного перехода с эмиссией характеристического рентгеновского излучения

Коэффициент полезного действие преобразования энергии быстрых электронов в энергию характеристического рентгеновского излучения составляет $\sim 1\%$ вследствие малой вероятности излучательных переходов по сравнению с безизлучательными. Следствием малости КПД также является нагрев анода. По этой причине внутри анода устроен канал для водяного охлаждения. Величина $h\nu$ в общем случае тем больше, чем больше атомный номер элемента материала анода, однако увеличение энергии излучения сопровождается уширением линии $W_{h\nu}$, что снижает разрешение спектрометра.

Поскольку в рентгеновском спектре эмиссии анода присутствует как тормозное, так и характеристическое излучение, необходимо осуществить фильтрацию спектра, оставив лишь наиболее интенсивную линию характеристического излучения. Для обрезания хвоста спектра тормозного излучения между анодом и образцом устанавливают специальную сетку-анод («окно»), которая поглощает часть рентгеновского излучения, а также задерживает электроны, рассеянные на аноде. Материал окна зависит от энергии характеристического излучения, определяющейся материалом анода. Так, для магниевых источника с линией $Mg K_{\alpha}$ ($h\nu = 1253.6$ эВ) используют алюминиевое окно. Интенсивность прошедшего через окно излучения определяется выражением

$$I = I_0 e^{-\rho\chi(h\nu)z}, \quad (2.80)$$

где I_0 – интенсивность падающего излучения, ρ – плотность материала окна, z – толщина окна и $\chi(h\nu)$ – массовый коэффициент поглощения. Зависимость коэффициента поглощения от энергии излучения схематически показана на рис.2.33.

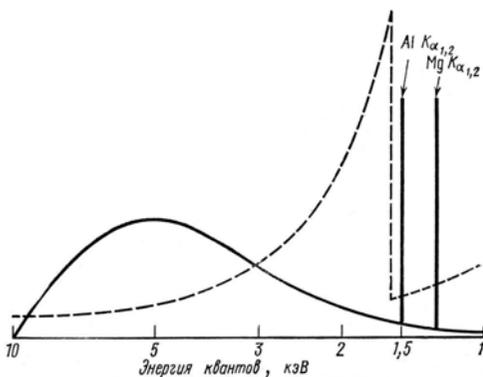


Рис.2.33. Зависимость коэффициента поглощения алюминиевого окна и интенсивности рентгеновского излучения линии Mg $K\alpha$ от энергии рентгеновского излучения [7]

Пик поглощения на энергии $h\nu = 1486.6$ эВ обусловлен ионизацией оболочки Al $1s$. Таким образом, окно «вырезает» из рентгеновского спектра излучение в области энергий $h\nu > 1486.6$ эВ. На самом деле определенное ослабление интенсивности происходит и для энергий $h\nu < 1486.6$ эВ, поэтому окно должно быть достаточно тонким. Обычно для этой цели используют фольгу толщиной несколько сотен микрон. Кроме алюминия, в качестве материала окна можно также использовать бериллиевую фольгу.

В качестве материала анода используют различные элементы, дающие рентгеновские линии с энергиями от сотен до десятков тысяч электронвольт. Помимо энергии, они различаются также шириной линии. Данные о наиболее часто используемых источниках представлены в табл. 2.5.

Таблица 2.5. Параметры основных источников рентгеновского излучения

Материал анода и линия перехода	Энергия $h\nu$, эВ	Ширина линии $W_{h\nu}$, эВ	Интенсивность линии I , фотон/с.
He I	21.2	0.003	$1 \cdot 10^{12}$
He ⁺ II	40.8	0.017	$1 \cdot 10^{11}$
Y $M\zeta$	132.8	0.450	$3 \cdot 10^{11}$
Mg $K\alpha$	1253.6	0.680	$1 \cdot 10^{12}$
Al $K\alpha$	1486.6	0.830	$1 \cdot 10^{12}$
Ti $K\alpha$	4510.0	2.000	$5 \cdot 10^{11}$

Из представленных в таблице источников Ne и Ne⁺ представляют собой гелиевые лампы, используемые в УФС. Из твердотельных источников наиболее часто используемыми являются Mg и Al. На рис. 2.34 схематически представлены электронные оболочки атома в твердом теле, возбуждаемые различными источниками рентгеновского излучения.

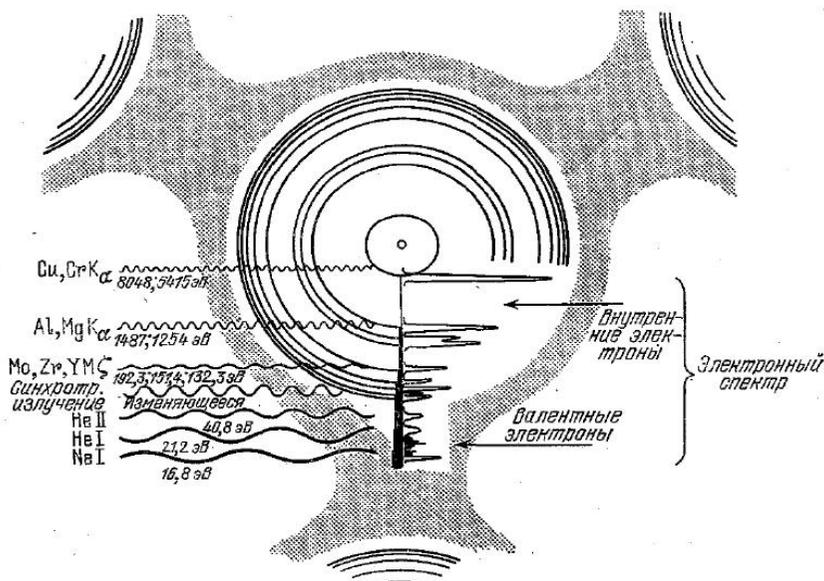


Рис.2.34. Схематическое изображение основных и валентных электронных оболочек атома в твердом теле и используемых в методе РФЭС источников возбуждающего рентгеновского излучения. Фотоэлектронный спектр отражает структуру электронных уровней исследуемого вещества (К. Зигбан²³)

Для уменьшения естественной ширины линии характеристического рентгеновского излучения в современных спектрометрах используют монохроматоры. Принцип действия монохроматора основан на дифракции рентгеновского излучения на кристаллической решетке. Схема монохроматора в виде круга Роуланда представлена на рис.2.35.

²³ К. Зигбан // УФН 138 (1982) с.223.

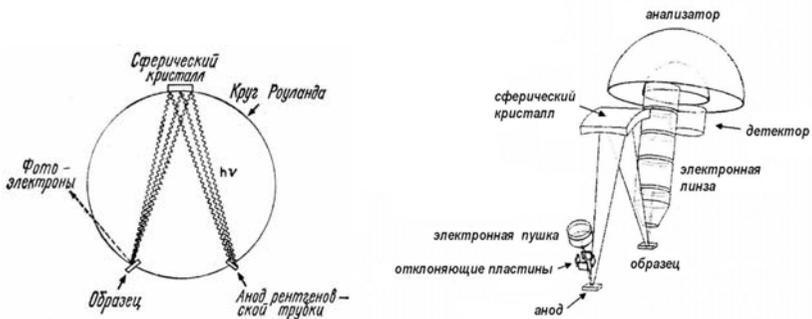


Рис.2.35. Схема устройства рентгенового монохроматора в виде круга Роуланда [7, 19]

В этой схеме на круге Роуланда радиуса R_R установлены анод рентгеновского источника, образец и сферический кристалл кремния. Падающее на кристалл под углом θ рентгеновское излучение дифрагирует на атомных плоскостях и вновь фокусируется на образце. Условие брэгговской дифракции имеет вид

$$2d \sin \theta = \lambda, \quad (2.81)$$

где d – межплоскостное расстояние в кристалле, $\lambda = c/\nu$ – длина волны рентгеновского излучения.

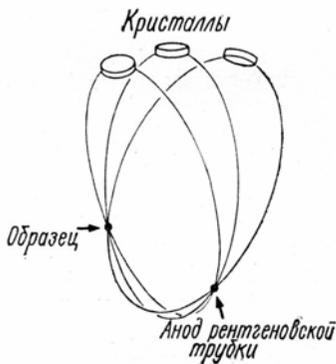


Рис.2.36. Условная схема устройства рентгенового монохроматора с тремя кругами Роуланда, используемая для повышения интенсивности монохроматического рентгеновского излучения [7].

Для излучения линии $Al K\alpha$ с энергией 1486.6 эВ величина $\lambda = 8.34 \text{ \AA}$, откуда получаем значение угла $\theta = 13.4^\circ$ для монокристалла SiO_2 с $d = 4.26 \text{ \AA}$. Если в падающем на кристалл рент-

геновском излучении присутствуют длины волн в интервале $\lambda \pm \Delta\lambda$, где $\Delta\lambda$ определяется шириной линии, то в отраженном излучении останется только та часть, длина волны для которой удовлетворяет условию дифракции Брэгга (2.81). В силу того, что этому условию удовлетворяет лишь малая доля падающего излучения (~1%), интенсивность излучения на выходе монохроматора значительно ослабляется (что приводит и к малой интенсивности спектральных линий). Для повышения интенсивности иногда используют схему с несколькими кругами Роуланда, лежащими в разных плоскостях, пересекающихся по прямой, соединяющей анод и образец (рис.2.36).

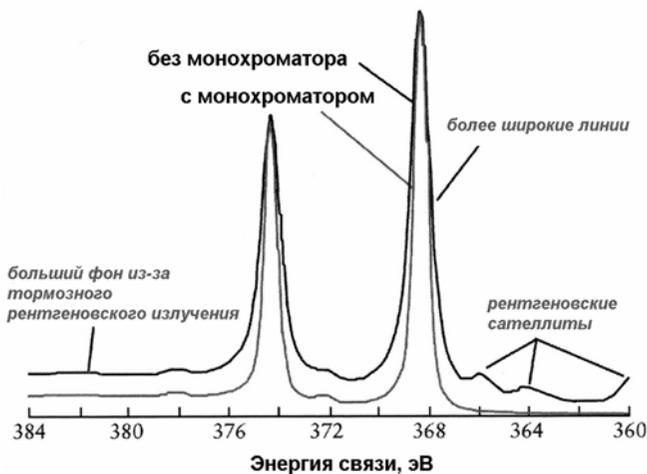


Рис. 2.37. Нормированные по интенсивности РФЭ спектры уровня $Ag3d$, полученные с использованием монохроматического и немонохроматического рентгеновского излучения. Использование монохроматора приводит к более узким спектральным линиям, меньшему фону и отсутствию рентгеновских сателлитов [17]

Использование монохроматора позволяет уменьшить ширину рентгеновского источника Mg и Al до $0.3 \div 0.5$ эВ, что увеличивает разрешение спектрометра. В качестве иллюстрации на рис. 2.37 показаны нормированные по интенсивности спектры основного уровня $Ag3d$, полученные с использованием монохроматического и немонохроматического рентгеновского излучения.

2.7.2. Энергоанализатор

Энергоанализатор необходим для того, чтобы измерять число фотоэлектронов в зависимости от их энергии. Анализатор электронов может быть либо магнитным, либо электростатическим, он должен находиться в условиях СВВ и быть изолированным от внешних магнитных и электрических полей (в том числе от магнитного поля Земли). В электростатических энергоанализаторах внешние магнитные поля устраняют при помощи специальных экранов.

Энергоанализаторы могут иметь различную геометрию. В большинстве электронных спектрометров используют электростатические энергоанализаторы. Они могут быть разделены на два класса: анализаторы отклоняющего типа и анализаторы задерживающего поля.

В *анализаторах отклоняющего типа* регистрируются только электроны, кинетическая энергия которых лежит в пределах узкого диапазона энергий. Выделение электронов с нужной энергией производится путем использования геометрии, в которой только электроны с определенной энергией проходят по заданной траектории к детектору электронов. Это достигается путем приложения электростатического поля в направлении, перпендикулярном к направлению движения электронов. Наиболее распространенными анализаторами отклоняющего типа являются *концентрический полусферический анализатор*, *анализатор типа «цилиндрическое зеркало»*, анализатор типа «сферическое зеркало» и *127°-градусный секторный цилиндрический анализатор* [5, 19].

Анализаторы задерживающего поля работают путем отсекаания электронов с кинетической энергией меньше, чем eV_0 , где V_0 – напряжение, прикладываемое к задерживающему электроду. Наиболее распространенный тип анализатора задерживающего поля – это *четырёхсеточный анализатор*, который обычно используют в установках по ДМЭ. Его описание приведено в разделе 5.4. Другим примером анализатора задерживающего поля является *бездисперсионный энергоанализатор*.

Далее будут рассмотрены три наиболее широко используемых типа энергоанализаторов.

Концентрический полусферический анализатор

Данный тип анализатора называют еще электростатическим полусферическим анализатором или сферическим отклоняющим анализатором. Схема устройства полусферического анализатора приведена на рис.2.38.

Основными элементами анализатора являются два электрода в виде концентрических полусфер. На внешнюю полусферу относительно внутренней полусферы подается отрицательный потенциал, создающий в пространстве между ними электростатическое поле.

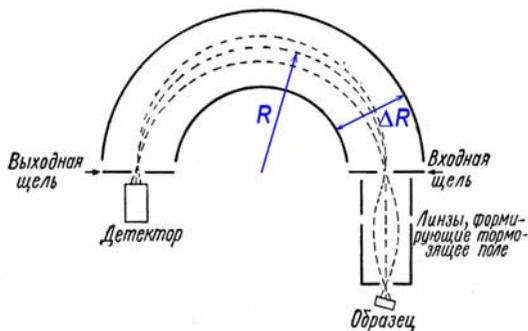


Рис. 2.38. Схема устройства концентрического полусферического анализатора. R – радиус траектории движения электронов в электрическом поле, создаваемом разностью потенциалов, подаваемой на внешний и внутренний полусферические электроды с расстоянием между ними ΔR [7]

Перед входом в анализатор электроны проходят через систему электростатических линз, формирующих тормозящее поле. Входящие в анализатор электроны под действием электростатического поля движутся по круговой траектории с радиусом R . При заданной геометрии анализатора кинетическая энергия фотоэлектрона KE , прошедшего через анализатор, определяется разностью потенциалов на электродах $\Delta\varphi$:

$$KE = \frac{e\Delta\varphi R}{2\Delta R}, \quad (2.82)$$

где ΔR – расстояние между полусферическими электродами. Регистрация спектра происходит путем изменения напряжения, прикладываемаемого к электродам таким образом, чтобы через выходную щель анализатора на детектор последовательно проходили электро-

ны с разной энергией. Такой режим работы анализатора называется режимом с постоянным коэффициентом замедления. В другом режиме работы анализатора, называемом режимом с постоянной энергией пропускания, на электроды анализатора подается постоянная разность потенциалов, но варьируется электрическое поле, тормозящее электроны на входе в анализатор. Фотоэлектроны замедляются в этом поле и через анализатор проходят только те электроны, скорость которых соответствует условию (2.82).

Полусферический анализатор является пространственно фокусирующим: точечный источник электронов изображается в виде точки на выходе анализатора.

Важной характеристикой анализатора является его разрешающая способность:

$$R_E = KE / \Delta KE,$$

где ΔKE – минимальная разница кинетической энергии электронов, линии которые еще могут быть разрешены в спектре, KE – среднее значение кинетической энергии электронов (обычно $KE \gg \Delta KE$). Разрешающая способность полусферического анализатора определяется радиусом R , шириной S входной и выходной щелей анализатора и углом разброса входящего в анализатор электронного пучка (углом сбора электронов) α :

$$R_E = \frac{2R}{S + R(\alpha/2)^2}$$

[19]. При типичных значениях параметров анализатора $R = 127$ мм, $S = 1$ мм и $\alpha = 3^\circ$, его разрешающая способность составляет $R_E \approx 190$. В то же время для измерения типичных сдвигов энергии связи $\Delta E \sim 0.1$ эВ при кинетической энергии фотоэлектронов $KE \sim 1$ кэВ необходимо наличие анализатора с $R_E \approx 10^4$. Достижение такой разрешающей способности требует слишком малого угла сбора электронов и ширины щелей анализатора. Поэтому на практике перед входной щелью анализатора обычно устанавливается блок замедления, уменьшающий кинетическую энергию фотоэлектронов до величины ~ 10 эВ. В этом случае $KE / \Delta KE \sim 10 / 0.1 \sim 100$ и имеющейся разрешающей способности анализатора оказывается достаточно для измерения сдвигов энергии.

Анализатор типа «цилиндрическое зеркало»

Энергоанализатор типа цилиндрического зеркала состоит из двух коаксиальных цилиндров. Исследуемый образец и детектор электронов расположены на оси цилиндров (рис.2.39 [7]). Внутренний цилиндр остается заземленным, а на внешний подается отрицательный потенциал. Разность потенциалов между внутренним и внешним цилиндрами создает радиальное поле, тормозящее электроны. Входная и выходная щели анализатора расположены на краях полого внутреннего цилиндра по его окружности. Благодаря своей осевой симметрии цилиндрическое зеркало действует как энергоанализатор с пространственной фокусировкой.

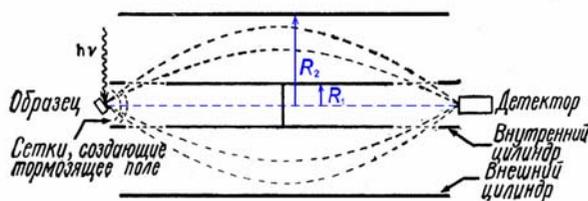


Рис. 2.39. Схема устройства анализатора типа «цилиндрическое зеркало». R_1 и R_2 – радиусы внутреннего и внешнего цилиндрических электродов [7]

Как показано на рис.2.39, фотоэлектроны замедляются в тормозящем поле полусферических сеток, входят через входную щель в анализатор под углом $42.3 \pm 6^\circ$ и отклоняются в радиальном поле между цилиндрами. Далее они проходят через выходную щель и попадают на детектор. При заданных параметрах через анализатор пройдут только электроны с определенной кинетической энергией. Экран на оси внутреннего цилиндра не дает электронам проходить прямо от образца к детектору. Для получения спектра можно либо изменять потенциал на внешнем цилиндре, либо тормозящее поле. Разрешающая способность анализатора типа цилиндрического зеркала определяется шириной щели S и радиусом внутреннего цилиндра R_1 согласно выражению $R_E \approx 5.56R_1 / S$ [19]. По сравнению с полусферическим анализатором, анализатор типа цилиндрического зеркала характеризуется более высокой пропускной способностью, а следовательно – чувствительностью вследствие большего угла сбора электронов ($\pm 6^\circ$), однако обладает меньшей раз-

решающей способностью. В силу этого анализаторы такого типа чаще всего используются в оже-электронной спектроскопии.

Бездисперсионный энергоанализатор

В бездисперсионном энергоанализаторе, схема которого представлена на рис.2.40, имеются два сферически-симметричных тормозящих поля. Первое из них служит отражательным фильтром, который отражает только медленные электроны, а второе – фильтром, пропускающим только электроны большой энергии. Полоса отражения первого из них перекрывается с полосой пропускания второго в небольшом энергетическом интервале, которым, как показано в верхней части рис.2.40, и определяется полоса пропускания энергоанализатора.

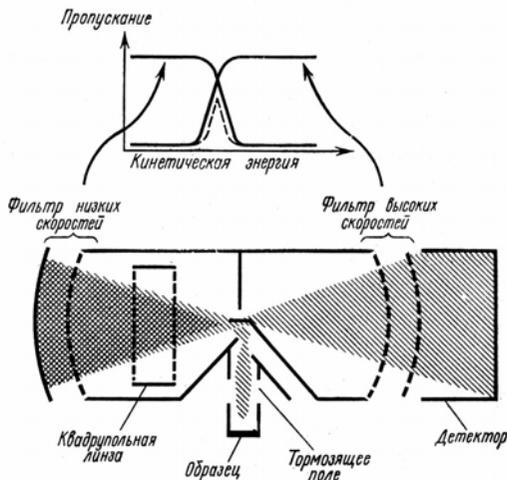


Рис. 2.40. Схема устройства бездисперсионного энергоанализатора и зависимость коэффициента отражения фильтра низких энергий и коэффициента пропускания фильтра высоких энергий от кинетической энергии электронов. Перекрывание полос отражения и пропускания фильтров определяют полосу пропускания анализатора [7]

Покинувшие образец фотоэлектроны предварительно тормозятся до скоростей, соответствующих полосе пропускания анализатора. Пройдя плоскопараллельный анализатор низкого разрешения, расположенный под углом 45° к падающему пучку, электроны с энергией в выделенном интервале отклоняются и через входную

диафрагму направляются к фильтру низких энергий. Те из электронов, энергия которых не превышает номинального значения, соответствующего потенциалу фильтра, отражаются обратно и фокусируются через центральную диафрагму анализатора, а электроны с большей энергией попадают на поверхность электростатического зеркала и, рассеиваясь, выходят из пучка. Электроны, отраженные фильтром низких энергий, фокусируются квадрупольной линзой и попадают на фильтр высоких энергий. Те из них, энергия которых выше номинальной энергии фильтра, проходят к детектору, а остальные возвращаются обратно в анализатор и не регистрируются. Спектр получают, изменяя тормозящее поле при постоянном значении энергии, пропускаемой анализатором [7].

2.7.3. Детектор электронов

Практически, во всех коммерческих фотоэлектронных спектрометрах в качестве детектора электронов используется каналный электронный умножитель. Канальный электронный умножитель представляет собой тонкую трубку из полупроводящего стекла, вдоль которой прикладывается разность потенциалов (2-4 кВ). При столкновении электронов, попадающих внутрь трубки, с ее стенкой происходит генерация вторичных электронов. Эти электроны ускоряются и отклоняются в поле приложенной разности потенциалов, испытывая многократные столкновения с поверхностью, что приводит к каскаду вторичных электронов, собираемых на выходе из трубки (рис.2.41, а).

Для оптимизации работы умножителя его изготавливают в виде закрученной по спирали трубки (см. рис.2.41, б). Выходной сигнал умножителя – это последовательность импульсов, поступающих на усилитель, а затем – на цифроаналоговый преобразователь, многоканальный анализатор и управляющий компьютер. В силу своей компактности на выходе из входной щели энергоанализатора может быть установлено сразу несколько каналных электронных умножителей, что дает возможность повысить чувствительность спектрометра. Многоканальный электронный умножитель представляет собой пластину, состоящую из сотен и даже тысяч параллельных каналных электронных умножителей диаметром ~10 мкм и длиной

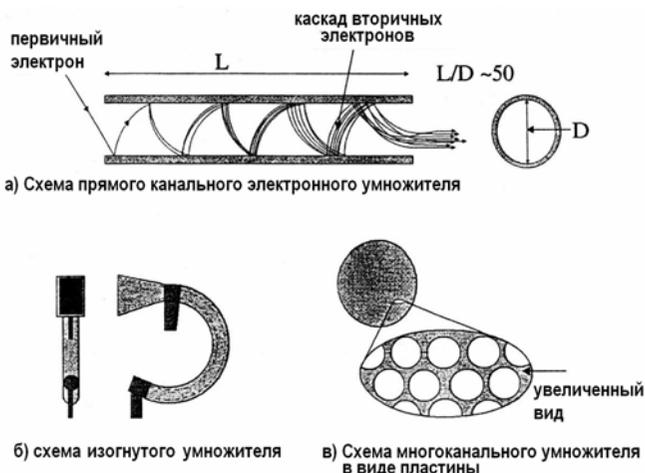


Рис. 2.41. Схематическое изображение устройства канального электронного умножителя: *а* – прямой канальный электронный умножитель с длиной канала L и диаметром D ; *б* – изогнутый канальный умножитель с прямоугольным входным отверстием; *в* – многоканальный электронный умножитель [19]

канала 1-2 мм (см. рис.2.41, *в*). Детектор такой конфигурации является пространственно-чувствительным и может использоваться для получения изображений [19].

2.8. Использование метода РФЭС в исследовании наноструктур и поверхности твердого тела

2.8.1. Образование наноструктур на поверхности Si (100), индуцированное адсорбцией кислорода

Методы РФЭС и АСМ позволили провести исследования процессов на поверхности кремния Si (100), взаимодействующей с кислородом вблизи порога зародышеобразования твердого оксида²⁴. Установлено, что порог зародышеобразования является границей областей температур и давлений кислорода, в которых имеют место фазовый переход образования субмонослойного оксида и переход огрубления, индуцируемый адсорбцией кислорода. Обнаружено, что вблизи порога зародышеобразования на поверхности, покрытой

²⁴ В.Д. Борман, Ю.Ю. Лебединский, В.И. Троян // ЖЭТФ 114 (1998) с.239.

хемосорбированным кислородом, образуются как стохастический шероховатый рельеф, так и квазипериодические структуры.

Эксперименты были выполнены на электронном спектрометре XSAM-800. Рентгеновские фотоэлектронные спектры возбуждались излучением Mg K α источника (1253.6 эВ). Разрешение спектрометра по линии Au 4f $_{1/2}$ составляло 0.9 эВ. Очистка образца производилась путем отжига в сверхвысоком вакууме в камере спектрометра ($p \sim 10^{-9}$ Торр, $T=1300$ К). Методика проведения исследования кинетики начального окисления поверхности Si(100) основана на измерении зависимости максимума интенсивности пика кислорода O1s от времени при экспозиции в кислороде.

На рис.2.42 представлен РФЭ спектр Si2p ($BE=99$ эВ) поверхности Si(100) в присутствии кислорода. Видно, что вблизи поверхности атомы кремния находятся в четырех оксидных состояниях, Si $^{n+}$ ($n=1, 2, 3, 4$) (см. рис.2.42, спектры *a* и *b*).

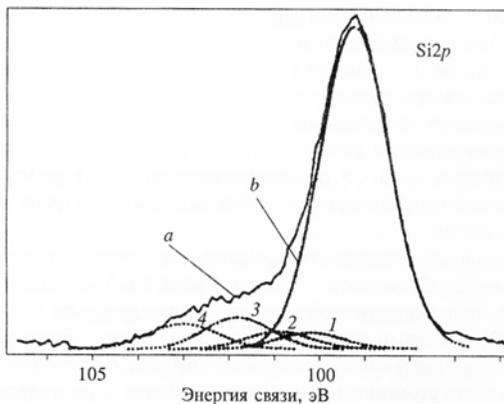


Рис. 2.42. Рентгеновские фотоэлектронные спектры Si2p поверхности Si(100) в различных оксидных состояниях Si $^{n+}$ ($n=1-4$, пунктирные кривые 1-4) после экспозиции в кислороде ($t = 100$ с, $p = 10^{-6}$ торр, $T = 921$ К) (кривая *a*); *b* – спектр для поверхности неокисленного кремния ²⁴⁾

Измеренный порог зародышеобразования твердого оксида при давлении кислорода $p=6 \times 10^{-7}$ Торр, соответствующему температурному интервалу 919-925 К, в котором происходит переход от режима формирования монослоя твердого оксида SiO $_2$. При увеличении давления область порога зародышеобразования сдвигается в сторону больших температур. Это соответствует зависимости давления от температуры.

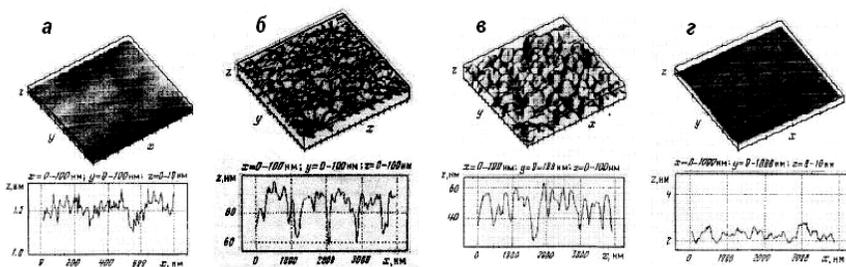


Рис. 2.43. Изображение, полученное методом атомно-силовой микроскопии, и профили шероховатости поверхности кремния Si(100) при давлении кислорода $P=6 \cdot 10^{-7}$ Торр: *а*–исходная поверхность; *б*–*г*–после прогрева в кислороде при температурах 915 К (*б*), 925 К (*в*), 945 К (*г*)²⁴⁾

При переходе порога зародышеобразования твердого оксида SiO_2 образуется летучий оксид SiO . В результате происходит образование на поверхности кремния вакансий, что приводит в условиях постоянного потока молекул на поверхность безактивационного (спонтанного) образования вакансий на поверхности. При увеличении концентрации происходит фазовый переход конденсация вакансий образований шероховатого рельефа поверхности. Поэтому два фазовых перехода окисления и огрубления поверхности наблюдается одновременно, что соответствует установленному в проведенных опытах окислению шероховатой поверхности, которая должна быть обогащена вакансиями. Явление возникновения шероховатого рельефа при адсорбции кислорода как результат фазового перехода конденсации вакансий продемонстрировано на рис.2.43. Из рисунка видно, что для исходно гладкой поверхности измеренное изменение высоты поверхности на длине сканирования 1000 нм составляет 0.2-0.3 нм, что не превышает величины (0.2-0.3 нм) пространственного разрешения прибора в нормальном направлении. Характерной особенностью рельефа поверхности после взаимодействия с кислородом при $P=6 \times 10^{-7}$ Торр, $T=925$ К и времени экспозиции $t=800$ с являются почти периодически расположенные на поверхности кристалла редкие глубокие ямы на фоне мелкомасштабных флуктуаций высоты поверхности. Средняя глубина ям составляет $h \approx 30$ нм, а расстояние между ямами $l \approx 800$ нм. Шероховатый рельеф поверхности появляется после взаимодействия с кислородом во всей исследованной области порога зародышеобразования. Характерная высота рельефа на плоскости 4×4 мкм² со-

ставляет <30 нм, а характерный размер по плоскости < 250 нм. При более высоких температурах $T > 940$ К поверхность после экспозиции в кислороде в пределах точности измерений остается гладкой.

Из изложенного следует, что вблизи порога зародышеобразования в опытах при постоянном давлении кислорода с увеличением температуры происходит последовательная смена режимов взаимодействия кислорода с поверхностью Si(100). Режим формирования твердого оксида на гладкой поверхности сменяется режимом образования оксида на шероховатой поверхности, а при дальнейшем повышении в исследованной области температур происходит лишь огрубление поверхности в присутствии хемосорбированного кислорода.

2.8.2. Прямое наблюдения монослойного роста оксидных слоев на поверхности Si(100) на начальной стадии окисления с помощью РФЭС

Как отмечалось ранее, вблизи поверхности атомы кремния находятся в четырех оксидных состояниях, Si^{n+} ($n=1, 2, 3, 4$). РФЭС спектры Si2р в этих оксидных состояниях приведены на рис.2.42.

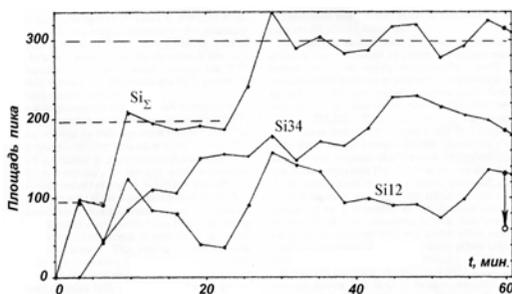


Рис. 2.44. Кинетика образования оксидной фазы кремния в разных состояниях, включая стадию начального окисления. Фиксируемое уменьшение вклада состояний Si^{1+} и Si^{2+} при нагреве в СВВ изображено стрелкой. Кривая Si_Σ представляет собой суммарную концентрацию атомов Si, находящихся во всех четырех оксидных состояниях Si^{1+} , Si^{2+} , Si^{3+} и Si^{4+} ²⁵⁾

²⁵⁾ V.D. Borman, E.P. Gusev, Yu.Yu. Lebedinskii, V.I. Troyan // Phys. Rev. Lett. 67 (1991) p.2387.

Кинетика изменения этих оксидных состояний представлена на рис.2.44.

Видно, что кривая Si_{2s} , представляющая собой суммарную концентрацию атомов Si, находящихся в четырех оксидных состояниях, носит ступенчатоподобный характер, с размером каждой из ступенек соответствующей 1 ML, что отвечает послойному росту твердого оксида SiO_2 .

2.8.3. Исследование кинетики роста островков оксидной фазы на поверхности Ni в окрестности точки Кюри

Экспериментальное исследование кинетики образования оксидной фазы на поверхности Ni при субмонослойных покрытиях в широком интервале температур, включающим точку Кюри, с использованием РФЭС и СРМИ (электронный спектрометр XSAM-800).

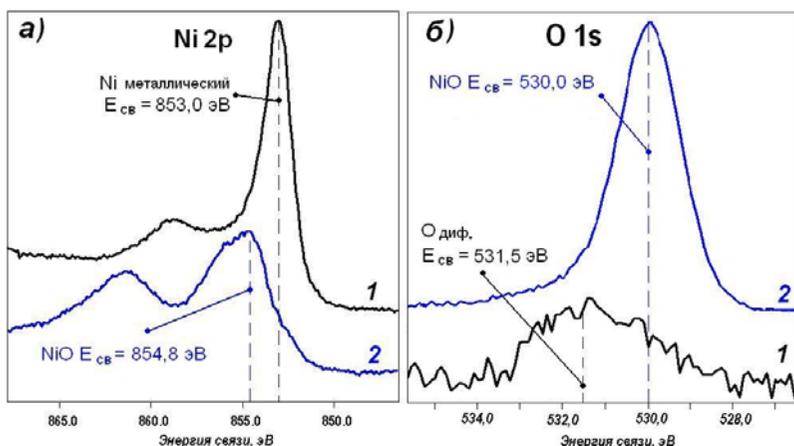


Рис. 2.45. Фотоэлектронные спектры Ni 2p_{3/2} (а) и O 1s (б). Спектры 1 получены при $T=345$ К и $\varepsilon = 30$ Л, 2– после нагрева экспонированного образца при $T=873$ К в течение 20 мин

На рис.2.45,а приведены типичные спектры Ni2p в двух разных состояниях: металлическом и оксидном. Спектр (1) соответствует спектру чистого металлического никеля с энергией связи $BE=853.0$ эВ, на втором спектре (2), пик с $BE=854.8$ эВ, отвечает атомам никеля в оксидном состоянии. Спектры кислорода O1s, измеренные на никеле до (1) и после (2) экспозиции, представлены на

рис.2.45,б. Спектр 1 соответствует атомам кислорода в никеле, находящимся в оксидном состоянии с $BE=530.0$ эВ, спектр 2 ($BE=531.5$ эВ) соответствует сигналу от находящихся в приповерхностной области продифундировавших атомов кислорода.

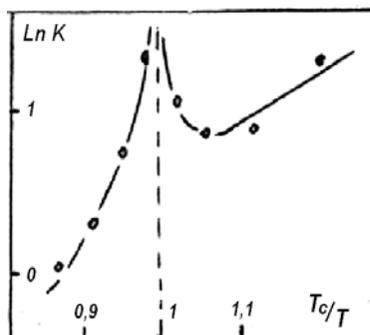


Рис.2.46. Зависимость скорости образования оксидной фазы K на начальной стадии окисления Ni от обратной температуры в логарифмических координатах ²⁶⁾

Измерения зависимостей интенсивности пика O1s ($BE=530,0$ эВ) от температуры позволили определить кинетику роста оксидной фазы на поверхности Ni в зависимости от экспозиции и температуры. Оказалось, что скорость окисления на начальной стадии с увеличением температуры уменьшается, что можно трактовать как процесс с отрицательной энергией активации. Обнаружено аномальное поведение скорости образования оксидной фазы в окрестности точки Кюри при субмонослойных покрытиях (рис.2.46). В точке Кюри наблюдается максимум скорости образования оксидной фазы, а в ферромагнитной – минимум. С ростом степени заполнения поверхности островками оксидной фазы особенности вблизи точки Кюри исчезают. Наблюдается лишь изменение энергии активации процесса при переходе через T_C . Такое поведение скорости образования оксидной фазы в окрестности T_C обусловлено влиянием динамики флуктуации магнитного момента в точке фазового ферро - параперехода.

²⁶⁾ В.Д. Борман, Е.П. Гусев, Ю.Ю. Лебединский, А.П. Попов, В.И. Троян // ЖЭТФ 95 (1989) с.1378.

2.8.4. Анализ химического состава ПАН-волокна

В настоящее время проявляется большой интерес к полиакрилонитрильным волокнам (ПАН-волокна), являющимся исходным сырьем для углеродных волокон (УВ). Технология получения и свойства конечного продукта из ПАН-волокон определяется процессами, протекающими в объеме волокна, а также атомным транспортом в его приповерхностных слоях. В соответствии с современными представлениями, структура и свойства приповерхностного слоя играют определяющую роль в процессах получения УВ из ПАН.

Процесс переработки ПАН-волокна в УВ включает в себя следующие основные стадии:

1) формирование ПАН-волокна из исходных веществ, которые могут содержать установленные примеси;

2) стабилизация под натяжением – окисление с последующей циклизацией. Окисление предполагает включение атомов кислорода в состав повторяющихся блоков макромолекулы ПАН, а циклизация – исключение несвязанных атомных групп;

3) карбонизация – процесс пиролиза стабилизированного волокна, при котором происходит его превращение в УВ. На этой стадии из волокна необходимо удалить практически все элементы, кроме углерода и небольшого количества азота;

4. графитизация.

Структура приповерхностного слоя играет определяющую роль, по крайней мере, на стадиях стабилизации карбонизации. Действительно, хорошо известно, что кинетика окисления материалов определяется процессами доставки кислорода в неокисленный слой, которые, в свою очередь, критическим образом зависят от структуры приповерхностного слоя, содержания в нем посторонних химических элементов и дефектов структуры. Например, образование в приповерхностных слоях оксидов элементов, таких как оксид кремния, может существенно затормозить процесс окисления, вплоть до его полного прекращения, приводя к возникновению дефектной структуры УВ.

На стадии карбонизации наличие модифицированного слоя может приводить к запираанию в объеме волокна элементов (в том

числе примесных), которые необходимо удалять на этой стадии. Наличие этих элементов в объеме способствует появлению дефектной структуры УВ, и, следовательно, приводит к ухудшению его прочностных свойств.

Снижать прочность УВ могут также поверхностные дефекты, унаследованные от исходного ПАН-волокна, которые определяют сразу непосредственно структурой приповерхностного слоя.

В связи с этим возникает необходимость в проведении как объемных, так и поверхностных анализов состава исходного ПАН-волокна с помощью методик, используемых в аналитическом сопровождении современных технологий получения наноструктурированных веществ. Одной из таких методик является методика РФЭС, позволяющая получать информацию о химическом составе поверхностных слоев исследуемого образца. На рис.2.47 представлены обзорные РФЭ спектры исходного и очищенного ионным травлением ПАН-волокна (а) и спектр линии C1s исходного волокна, разложенный на компоненты, отвечающий различным химическим связям (б).

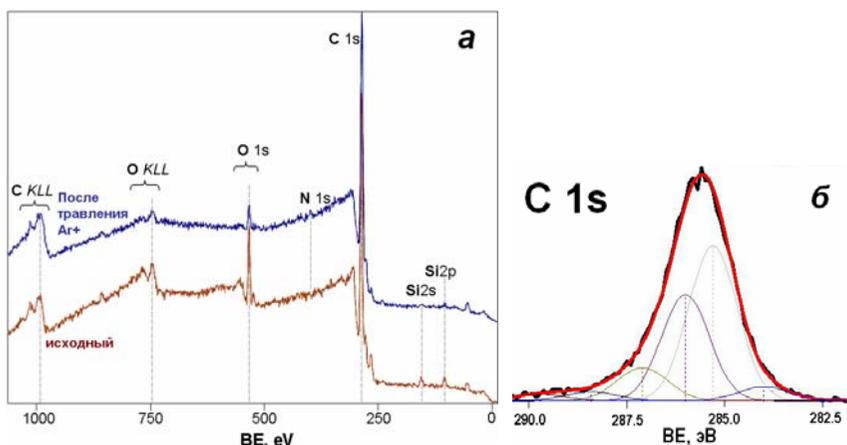


Рис. 2.47. Обзорные РФЭ спектры исходного и очищенного ионным травлением ПАН-волокна (а) и спектр линии C1s исходного волокна, разложенный на компоненты, отвечающий различным химическим связям (б)

Анализ ПАН-волокна (см. рис.2.47), проведенный с помощью метода РФЭС, позволил определить относительные атомные содержания азота, углерода, кремния, кислорода, а также их соедине-

ний, наличие химических связей C-C и C-H₂, C-H, C-N, C-O₂, C-O-C, C-O-O-H, SiO₂, и SiO_x в приповерхностном слое волокон толщиной ~5 нм. Дополнительное травление волокна ионами Ag⁺ позволило определить относительные атомные содержания азота, углерода и других элементов в приповерхностном слое толщиной до 0.1 мкм.

2.8.5. Эволюция электронной структуры нанокластеров благородных металлов

Метод РФЭС активно используется для исследования эволюции электронной структуры нанокластеров металлов на поверхности подложки при уменьшении их размера. Так, в нанокластерах благородных металлов с уменьшением размера кластеров наблюдается увеличение энергии связи остовных электронов (см. рис.2.23), уширение спектральных линий остовных уровней, сужение спектра валентной зоны и изменение энергии спин-орбитального расщепления, свидетельствующие об изменении электронной структуры в кластере по сравнению с объемным металлом²⁷⁾.

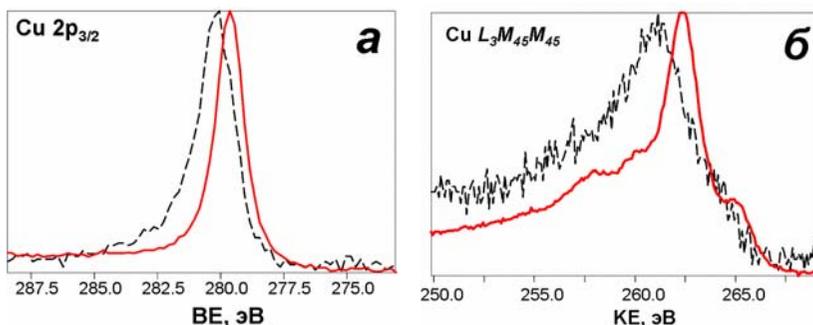


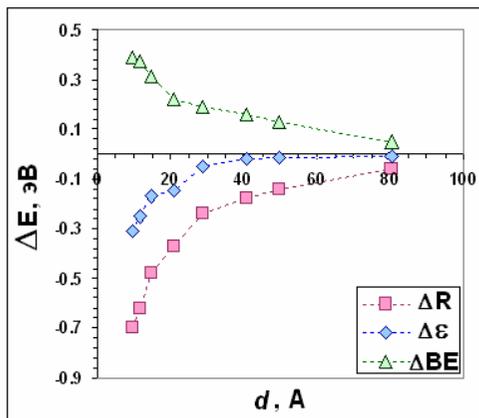
Рис. 2.48. Нормированные по интенсивности РФЭС спектры линии Cu2p_{3/2} (а) и возбуждаемые рентгеновским излучением оже-электронные спектры перехода Cu L₃M₄₅M₄₅ (б) для металлической меди (сплошная линия) и нанокластеров Cu среднего размера 15 Å на поверхности графита (пунктирная линии)

На рис. 2.48 приведены экспериментальные фотоэлектронные спектры остовного уровня 2p_{3/2} и линии оже-электронов L₃M₄₅M₄₅

²⁷⁾ V.N. Nevolin, A.V. Zenkevich, X.Ch. Lai, M.A. Pushkin, V.N. Tronin, V.I. Troyan // Laser Physics 11 (2001) p. 45.

для нанокластеров Cu со средним размером ~ 2 нм на поверхности ВОПГ(0001) и объемной меди, демонстрирующие размерный сдвиг энергии связи остовных электронов и кинетической энергии оже-электронов. Измерение наблюдаемых сдвигов энергии позволяет по методу оже-параметра определить размерный сдвиг энергии начального состояния и энергии релаксации. Такие зависимости показаны на рис.2.49 для нанокластеров меди.

Рис.2.49. Зависимости сдвиги энергии связи ΔBE , энергии начального состояния $\Delta \varepsilon$ и энергии релаксации ΔR для остовного уровня $Cu2p_{3/2}$ кластеров меди на поверхности графита от среднего размера кластеров d , полученные с использованием метода оже-параметра



Энергия начального состояния в кластере меньше, чем в объемной меди, и при размерах $d \sim 1.5$ нм достигает величины, близкой к значению поверхностного сдвига энергии связи для Cu ($\Delta_{sb} \approx -0.3$ эВ), что можно качественно объяснить возрастанием вклада поверхностных атомов по отношению к объемным атомам с уменьшением размера кластера²⁸). Помимо изменения электронной структуры кластера, на сдвиг энергии начального состояния может влиять контактная разность потенциалов на границе раздела кластер-подложка. Поэтому сдвиг энергии начального состояния для кластеров одного металла на различных подложках может различаться.

Энергия релаксации в кластере Cu меньше, чем в объемной меди, что обусловлено ослаблением электронной экранировки с уменьшением размера кластера²⁸). По отклонению зависимости

²⁸) В.Д. Борман, П.В. Борисюк, В.В. Лебидько, М.А. Пушкин, В.Н. Тронин, В.И. Троян, Д.А. Антонов, Д.О. Филатов // ЖЭТФ 129 (2006) с.343.

сдвига энергии релаксации от обратного размера кластера в работе²⁸⁾ был сделан вывод о переходе кластеров Си на поверхности ВОПГ в неметаллическое состояние при размере кластеров $d \sim 2$ нм, что согласуется с результатами исследования методом оже-спектроскопии (см. раздел 3.11). В рамках этой модели также можно качественно объяснить наблюдаемое уширение фотоэлектронных линий основных уровней кластеров благородных металлов.

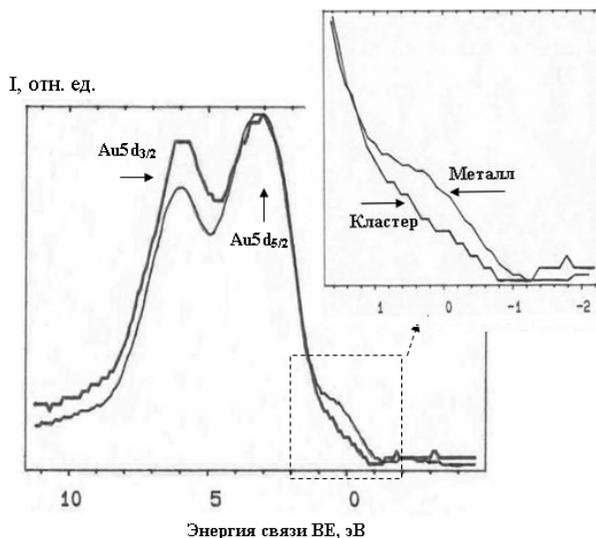


Рис. 2.50. Сравнение нормированных по интенсивности РФЭ спектров валентной зоны нанокластеров Au среднего размера ~ 2 нм на поверхности NaCl(100) и металлического золота. В большом масштабе показана область спектров вблизи уровня Ферми²⁾

На рис. 2.50 показаны нормированные по интенсивности РФЭ спектры валентной зоны нанокластеров Au среднего размера 2 нм и металлического золота. Спектр валентной зоны в определенной степени отражает структуру плотности заполненных электронных состояний исследуемого образца. Видно, что вблизи энергии Ферми ($BE=0$) в нанокластере происходит «выедание» спектра, что можно

интерпретировать как изменение локальной плотности электронных состояний²⁹⁾.

Метод РФЭС также позволяет исследовать явление возбуждения электрон-дырочных пар вблизи поверхности Ферми в кластерах металлов путем анализа асимметричной формы спектральных линий остовных уровней. На рис.2.51 приведены зависимости индекса сингулярности Андерсона линии $\text{Cu}2p_{3/2}$ и $\text{Au}4f_{7/2}$ нанокластеров Cu и Au на поверхности ВОПГ, полученные из анализа РФЭ спектров. Наблюдаемое возрастание индекса сингулярности при уменьшении размера кластеров можно объяснить в модели свободных электронов за счет ослабления электронной экранировки в кластерах по сравнению с объемным металлом²⁸⁾.

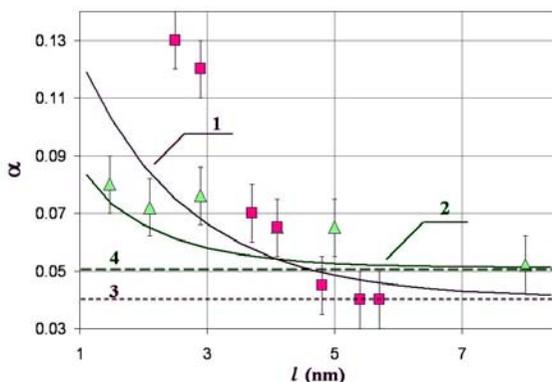


Рис. 2.51. Зависимость индекса сингулярности Андерсона α от среднего размера l нанокластеров Au (\square) и Cu (Δ), сформированных на поверхности ВОПГ. Сплошные кривые — теоретические зависимости, пунктирными линиями показаны величины индексов сингулярности Андерсона α для объемных металлов Au ($\alpha=0.04$) и Cu ($\alpha=0.05$)²⁸⁾

В заключение необходимо отметить, что ввиду того, что пространственное разрешение метода РФЭС много меньше размера кластеров, экспериментальные данные, получаемые методом РФЭС, характеризуют ансамбль нанокластеров, а получаемые на

²⁹⁾ Лай Синьчунь. Автореферат диссертации «Особенности электронных состояний металлических кластеров на различных подложках при импульсном лазерном осаждении», Москва, 2001.

основе этих данных размерные зависимости относятся к среднему размеру кластеров в ансамбле.

2.8.6. Исследование наноразмерных слоев методом РФЭС с угловым разрешением

Толщина зондируемой методом РФЭС приповерхностной области образца определяется средней длиной свободного пробега электронов и составляет $\sim 3-10$ нм. Это справедливо в том случае, когда анализатор детектирует фотоэлектроны, вылетевшие по нормали к поверхности образца. Изменяя угол сбора фотоэлектронов, можно варьировать толщину анализируемой приповерхностной области. На этом принципе построена методика РФЭС с угловым разрешением. В ряде современных спектрометров (например, Theta Probe компании Thermo VG Scientific) анализатор позволяет одновременно регистрировать фотоэлектроны, вылетевшие под разными углами к поверхности, и получать серию РФЭ спектров.

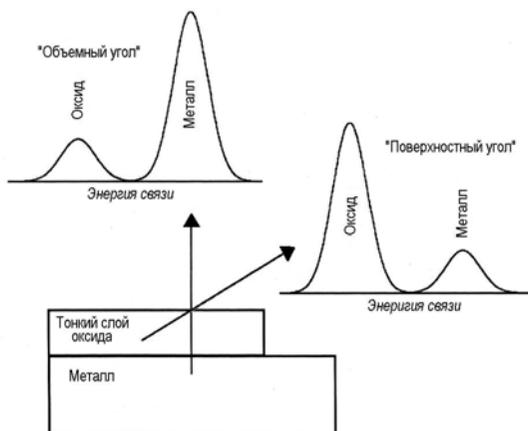


Рис. 2.52. Иллюстрация принципа методики РФЭС с угловым разрешением. Изменение угла сбора фотоэлектронов приводит к изменению толщины анализируемой области и перераспределению интенсивности спектральных линий, отвечающих окисленному и металлическому состоянию в случае анализа поверхности металла с тонким слоем окисла [17]

Метод РФЭС с угловым разрешением наиболее эффективен при исследовании сверхтонких покрытий, толщина которых меньше

длины пробега фотоэлектрона. На рис. 2.52 представлена схема измерения РФЭ спектров образца в виде сверхтонкой пленки оксида на поверхности металла при двух значениях угла сбора фотоэлектронов. Использование «поверхностного» угла сбора приводит к уменьшению толщины зондируемой области и возрастанию интенсивности спектральной линии, отвечающей окисленному состоянию металла.

Зная значения длины свободного пробега электронов в материале образца, можно на основе РФЭ спектров с угловым разрешением определить распределение концентрации элементов по толщине образца в пределах анализируемой области.

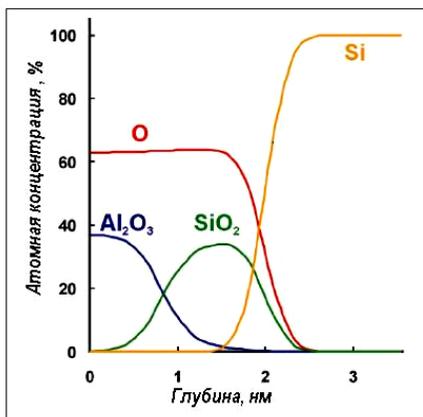


Рис.2.53. Профили распределения концентрации элементов в образце $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$, полученные по результатам анализа методом РФЭС с угловым разрешением³⁰⁾

На рис. 2.53 приведены результаты исследования методом РФЭС с угловым разрешением распределения концентрации элементов в образце, представляющем собой сверхтонкую пленку Al_2O_3 на поверхности Si подложки с оксидом SiO_2 толщиной 0.9 нм. Измерения проводились на электронном спектрометре ARXPS Theta Probe (Thermo Electron³⁰⁾. Видно, что данный метод позволяет измерять толщину наноразмерных слоев с точностью ~ 0.5 нм. Преимуществом такой методики определения толщины является ее чувствительность к химическому состоянию, т.е. возможность определять толщину слоев одинакового элементного состава, но различной стехиометрии. Помимо этого, метод РФЭС с угловым раз-

³⁰⁾ См. www.thermo.com.

решением является неразрушающим, т.е. позволяет контролировать толщину слоев, например, в процессе их роста.

2.9. Контрольные вопросы к главе 2

1. Оцените время заполнения 1 МЛ поверхности при $p=10^{-9}$ Торр и $T=300$ К.
2. Дайте физическую интерпретацию химического сдвига в РФЭС.
3. Объясните различие измерения энергии связи в металлах и полупроводниках в РФЭС.
4. Обоснуйте плазмонный механизм формирования длины свободного пробега фотоэлектронов.
5. При каком режиме возбуждения остовных электронов (адиабатическом или внезапном) будет наблюдаться рождение электрон-дырочных пар?
6. Назовите необходимое условие существования спин-орбитального расщепления в РФЭС.
7. Объясните эффекты начального и конечного состояния в РФЭС.
8. Какие спутники могут наблюдаться в РФЭ спектрах?
9. Чем различается спин-орбитальное и мультиплетное расщепление?
10. Объясните причину асимметричной формы РФЭ спектров. В чем заключается явление ортогональной катастрофы Андерсона?
11. Зачем нужно охлаждать анод рентгеновской пушки?
12. Каков принцип работы полусферического анализатора?
13. Интерпретация зависимости длины свободного пробега электрона в твердом теле от его кинетической энергии.

Глава 3. Оже-электронная спектроскопия

3.1. Общие замечания и историческая справка

Метод оже-электронной спектроскопии (Auger Electron Spectroscopy) основан на оже-эффекте, названном в честь французского физика Пьера Оже (Pierre Auger), обнаружившего данный эффект в 1925 г. (рис.3.1)



Рис.3.1. Пьер Оже (1899-1993), французский физик, в честь которого был назван оже-эффект¹⁾

Метод идентификации поверхностных примесей, основанный на регистрации возбуждаемых электронным пучком оже-электронов, был предложен в 1953 г. С 1968 г. для повышения чувствительности данного метода стали использовать дифференциальные оже-электронные спектры.

Отличительными особенностями метода ОЭС являются:

- поверхностная чувствительность метода;
- чувствительность к химическому состоянию элементов;

- возможность сканирования образца сфокусированным электронным пучком, позволяющая получать карту распределения элементов по поверхности образца (оже-электронная микроскопия) с субмикронным разрешением (в совокупности с послойным ионным травлением можно также получить трехмерную карты распределения элементов в поверхностных слоях образца);

- использование анализаторов электронов типа цилиндрического зеркала, обладающих большей чувствительностью по сравнению с другими типами анализаторов.

3.2. Физические основы ОЭС

В основе методики ОЭС лежат следующие процессы:

- 1) ионизация основных электронных уровней первичным электронным пучком с энергией E_p и интенсивностью I_p (так называемым электронным ударом);
- 2) оже-рекомбинация (т.е. безызлучательный, jkl оже-переход);
- 3) эмиссия оже-электрона с кинетической энергией KE_{jkl} ;
- 4) регистрация энергетического спектра оже-электронов, покинувших образец.

Схематически последовательность данных процессов показана на рис.3.2

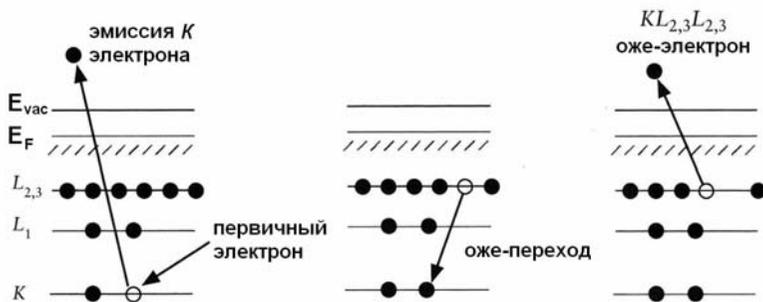


Рис.3.2. Схема оже-перехода $KL_{23}L_{23}$ [17]

Как уже упоминалось выше, оже-переход представляет собой электронный переход с участием трех электронных уровней: ионизованного первичным электронным пучком уровня j , уровня k , с которого происходит переход электрона на вакантное место на уровне j , и уровень l , с которого происходит эмиссия оже-

электрона, уносимого выделяющуюся в результате электронного перехода $k \rightarrow j$ энергию. В этом случае говорят о kl оже-переходе. Для обозначения оже-переходов используют рентгеновские обозначения электронных уровней, участвующих в переходе. Так, оже-переход электрона с уровня $k = 2p_{1/2}$ на ионизованный уровень $j = 1s$ с эмиссией электрона с уровня $l = 3d$ обозначается как KL_2M_{45} оже-переход (здесь индекс 45 обозначает участие электронов с обоих уровней спин-орбитального дублета $3d_{3/2,5/2}$). В общем виде оже-электронные переходы с участием остовных уровней обозначают как CCC , а с участием валентных – CCV и CVV .

Для ионизации остовного уровня с энергией связи BE_j необходимо выполнение энергетического условия $E_p \geq BE_j$. В принципе, для оже-перехода не важно, каким образом происходит ионизация остовного уровня. Поэтому, в соответствии со способом ионизации различают оже-электронную спектроскопию (ионизация электронным пучком), возбуждаемую рентгеновским излучением оже-спектроскопию (фотоионизация), ионную оже-спектроскопию (ионизация ионным пучком).

Преимущества использования электронного пучка:

- 1) простота получения электронного пучка нужной энергии $E_p \sim 1.5 \div 5.0$ кэВ и интенсивностью $I_p \sim 1 \div 100$ μA ;
- 2) возможность фокусировки электронного пучка (до единиц микрон) и сканирования им поверхности образца, позволяющая получать информацию о локальном элементном составе образца (оже-электронная микроскопия).

В общем случае, рекомбинация образовавшейся остовной дырки может быть либо излучательной (т.е. сопровождаться эмиссией характеристического рентгеновского излучения), либо безызлучательной (т.е. сопровождаться эмиссией оже-электрона). Вероятность излучательной и безызлучательной рекомбинации зависит от энергии связи остовного уровня. **Излучательная рекомбинация**

преобладает при энергии ионизации (энергии связи) $BE_j > 10$ кэВ.

При этом энергия эмитированного рентгеновского излучения составляет единицы и десятки килоэлектронвольт, а глубина выхода – единицы микрон. Таким образом, хотя положение линий характеристического рентгеновского излучения однозначно определяется элементарным составом образца, рентгеновская эмиссионная спектроскопия (или рентгеновский микроанализ) не является поверхностным методом, поскольку дает информацию об интегральном элементарном составе поверхностных слоев образца толщиной в единицы микрон. **Безызлучательная или оже-рекомбинация** наиболее вероятна для уровней с $BE_j < 10$ кэВ. При этом кинетическая энергия оже-электронов составляет $KE_{jkl} \sim 1$ кэВ, а их длина пробега в материале образца – единицы нанометров. Таким образом, ОЭС является поверхностной методикой.

На рис.3.3 представлена зависимость вероятностей излучательной и безызлучательной рекомбинации от атомного номера элемента Z для K -оболочки [19]. Из рисунка видно, что для элементов с $Z < 20$, что соответствует энергии $BE_j < 2$ кэВ, вероятность оже-рекомбинации много больше вероятности излучательной рекомбинации. Аналогичная зависимость имеет место и для других электронных оболочек.

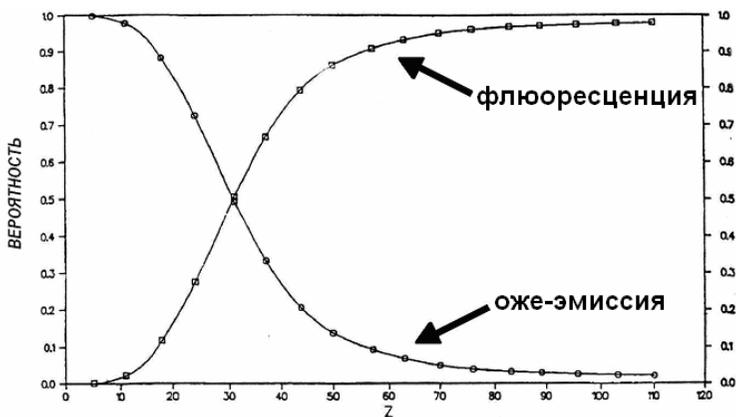


Рис.3.3. Зависимость вероятности излучательной (флюоресценция) и безызлучательной (оже-эмиссия) рекомбинации от атомного номера элемента для K -оболочки [19]

3.3. Общий вид электронного спектра в ОЭС

Типичный обзорный спектр ОЭС, полученный при энергии первичного электронного пучка $E_p = 1$ кэВ, представлен на рис.3.4.

Он состоит из следующих характерных областей:

1) острый интенсивный пик упругорассеянных поверхностью первичных электронов с энергией $KE = E_p$;

2) спутники пика упругорассеянных первичных электронов, главным образом – плазмонные спутники. Эти пики могут быть использованы для характеристики чистоты поверхности образца, так как энергия плазмонных возбуждений зависит от диэлектрической проницаемости слоя на поверхности образца (см. выражение (2.75));

3) широкий низкоэнергетичный пик неупругорассеянных первичных и вторичных электронов, возникающих вследствие каскадных оже-переходов. Эти электроны ответственны за общий спектральный фон;

4) оже-электронные пики небольшой интенсивности.

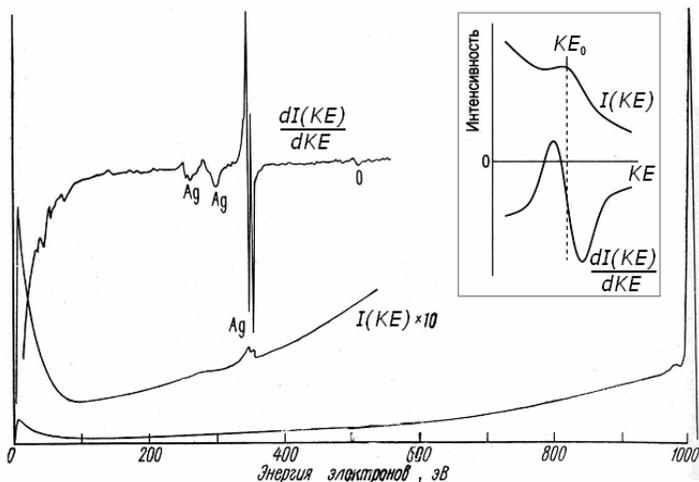


Рис.3.4. Обзорный оже-электронный спектр серебра в интегральном $I(E)$ и дифференциальном $dI(E)/dE$ виде. На вставке показан спектр отдельной линии оже-электронов в интегральном и дифференциальном виде [7, 17]

Для усиления слабых оже-электронных пиков используют оже-электронные спектры в дифференциальном виде: $dI(KE)/dKE$ (см. рис.3.4). Это позволяет:

1) увеличить интенсивность слабых пиков, так как производная не зависит от интенсивности самого пика $I(KE)$;

2) подавить фон неупругорассеянных электронов, который слабо зависит от энергии в окрестности анализируемого оже-электронного пика ($dI_{фон}/dKE \sim 0$);

3) облегчить определение положения широких оже-электронных линий.

В дифференциальном виде положение пика принято характеризовать положением высокоэнергетичного минимума, которые не соответствует максимуму KE_{jkl} оже-пика в интегральном виде $I(KE)$, а отвечает значению $KE_{jkl} + W/2$, где W – ширина спектральной линии. Использование высокоэнергетичного минимума обусловлено тем, что он, как правило, является более четко выраженным для различных химических соединений одного и того же элемента (поскольку химический сдвиг в основном меняет структуру низкоэнергетичной части спектральной линии).

3.4. Расчет кинетической энергии оже-электрона

Рассмотрим несколько способов определения кинетической энергии оже-электрона KE_{jkl} .

1. В самом грубом приближении величину KE_{jkl} в соответствии с законом сохранения энергии можно представить как разность энергий связи уровней, участвующих в переходе:

$$KE_{jkl} = BE_j - BE_k - BE_l - \varphi. \quad (3.1)$$

Здесь φ – работа выхода материала образца. Это выражение, однако, не учитывает эффекта релаксации, т.е. изменения энергии связи электронных уровней k и l в присутствии остальной дырки, а также взаимодействия дырок в конечном, дважды ионизованном состоянии (k, l) .

2. Учет изменения значений $BE_{k,l}$ в присутствии дырки на j и k уровнях, соответственно, для CVV оже-переходов можно провести в **приближении эквивалентных остовов**. В рамках данного приближения полагают, что для внешних электронных оболочек появление глубокой остовой дырки эквивалентно увеличению на единицу заряда ядра. При этом $BE_{k,l}^Z \approx BE_{k,l}^{Z+1}$. Тогда выражение (3.1) можно представить в виде:

$$KE_{jkl}^Z = BE_j^Z - BE_k^{Z+1} - BE_l^{Z+1} - \varphi. \quad (3.2)$$

3. Другой вариант учета того же эффекта был предложен Чангом и Дженкинсом (M.F. Chung, L.H. Jenkins³¹) для оже-переходов с эквивалентными уровнями k и l :

$$KE_{jkl}^Z = BE_j^Z - \frac{1}{2}(BE_k^Z + BE_k^{Z+1}) - \frac{1}{2}(BE_l^Z + BE_l^{Z+1}) - \varphi. \quad (3.3)$$

4. Учет взаимодействия двух дырок в конечном состоянии приводит к более корректному выражению для кинетической энергии оже-электрона:

$$KE_{jkl} = BE_j - BE_k(j^+) - BE_l(k^+) - F(k,l) - \varphi, \quad (3.4)$$

где величина $F(k,l)$ — энергия взаимодействия двух дырок на уровнях k и l в конечном состоянии. С учетом разделения энергии связи на энергию начального и конечного состояний $BE = \varepsilon - R$, выражение (3.4) представляется в виде:

$$KE_{jkl} = \varepsilon_j - R_j - \varepsilon_k - \varepsilon_l + R_{k,l}^T - F(k,l) - \varphi. \quad (3.5)$$

Здесь $R_{k,l}^T$ — энергия релаксации конечного двухдырочного состояния. Полагая $\Delta R^T = R_{k,l}^T - R_k - R_l$, получим:

$$KE_{jkl} = BE_j - BE_k - BE_l + \Delta R^T - F(k,l) - \varphi. \quad (3.6)$$

Расчетные значения энергий ΔR^T и $F(k,l)$ для трех переходных металлов 3d-ряда приведены в табл. 3.1. Видно, что вклад разности $\Delta R^T - F(k,l)$ в кинетическую энергию оже-электрона составляет $\leq 1\%$.

³¹⁾ M.F. Chung, L.H. Jenkins // Surf. Sci. 21 (1970) p.353.

Таблица 3.1. Значения кинетической энергии оже-электронов KE , разницы энергии релаксации двухдырочного и однодырочных состояний ΔR^T , энергии взаимодействия двух дырок F , а также абсолютное и относительное значение величины $\Delta R^T - F$, рассчитанные для L_3VV оже-перехода в Ni, Cu и Zn [14]

Элемент	$KE (L_3VV)$, эВ	ΔR^T , эВ	F , эВ	$\Delta R^T - F$, эВ	Вклад $\Delta R^T - F$ KE , %
Ni	846	28.1	26.6	1.5	0.2
Cu	919	21.6	26.3	-4.7	0.5
Zn	992	21.9	29.4	-7.5	0.8

3.5. Форма оже-электронных спектров

Форма оже-электронных линий в общем случае оказывается более сложной, чем форма фотоэлектронных линий, и не описывается выражениями вида (2.43), (2.50)-(2.52). Ширина линии определяется, помимо приборного уширения, ширинами электронных уровней, участвующих в оже-переходе. В силу этого для CCS оже-переходов с участием глубоких остовных уровней ширина линии сопоставима с шириной фотоэлектронных линий остовных уровней. Для оже-переходов с участием одного или двух валентных электронов ситуация оказывается иной. Поскольку в твердом теле валентные уровни образуют зону, ширина которой составляет $W_{VB} \sim 5$ эВ, то энергия валентного электрона, участвующего в оже-переходе, может принимать любые значения в интервале W_{VB} . В этом случае для CCV оже-переходов с участием одного валентного электрона вероятность перехода P_{CCV} , а, следовательно, и интенсивность линии $I(E)$, будет пропорциональна плотности состояний в валентной зоне $\rho(E)$:

$$I(E) \sim P_{CCV} \sim \rho(E). \quad (3.7)$$

Для CVV оже-переходов с участием двух валентных электронов вероятность перехода должна быть пропорциональна самосвертке плотности состояний

$$I(E) \sim P_{CVV} \sim \int \rho(E - E')\rho(E')dE'. \quad (3.8)$$

Для некоторых систем (например, Al) это действительно оказывается приближенно справедливым [8]. В частности, линия оже-электронов оказывается заметно уширенной и имеет форму, соответствующую расчетной при использовании операции самосвертки, хотя сравнение всегда осложняется необходимостью исключения вклада неупругих потерь экспериментальных данных. В целом, самосвертка плотности одноэлектронных состояний удовлетворительно описывает форму экспериментальной линии, когда вероятность перехода не зависит от того, какое состояние валентной зоны участвует в переходе. Однако в общем случае при расчете формы линии необходимо рассматривать матричные элементы перехода системы из начального (одна остовная дырка) в конечное (две дырки в валентной зоне и оже-электрон) состояние. Правила отбора в оже-процессе могут приводить к тому, что часть переходов оказывается запрещена. Правильный учет матричных элементов позволяет удовлетворительно описать наблюдаемую форму оже-олиний для некоторых элементов (например, Si). Вместе с тем для ряда *d*-металлов даже такое приближение не дает адекватного описания экспериментальных спектров. Было показано, что важную роль играет взаимодействие двух дырок в конечном состоянии [8]. Здесь можно рассматривать два предельных случая.

Если энергия взаимодействия двух дырок в конечном состоянии $F \sim 0$ (особенно при учете электронной экранировки), то можно считать, что дырки в валентной зоне полностью делокализованы. Тогда форма линии удовлетворительно описывается самосверткой двухдырочной плотности состояний. Если же энергия взаимодействия двух дырок, находящихся на одном атоме, велика, то двухдырочная плотность состояний с двумя локализованными дырками оказывается смещенной по энергии относительно плотности состояний, соответствующей двум разделенным (невзаимодействующим) дыркам. Если энергия F велика по сравнению с шириной зоны одночастичных состояний W , то состояние таких локализованных дырок отщепляется от зоны делокализованных состояний, так что две дырки оказываются связанными. В этом случае основной вклад в оже-переход вносят эти связанные состояния. Этот вывод иллюстрируется на примере расчетов плотности состояний, результаты которых представлены на рис.3.5. Плотность одноэлектронных состояний *s*-зоны показана на рис.3.5, *a*; на последующих рисунках приведены плотности двухдырочных состояний при различ-

ных значениях параметра F/W . При $F = 0$ двухдырочная плотность состояний представляет собой самосвертку одноэлектронной плотности состояний. С возрастанием энергии взаимодействия дырок центр тяжести двухдырочной плотности состояний смещается на связанное двухдырочное состояние. Это состояние является локализованным энергетически, однако две дырки, оставаясь связанными друг с другом, могут перемещаться в твердом теле подобно экситону [8].

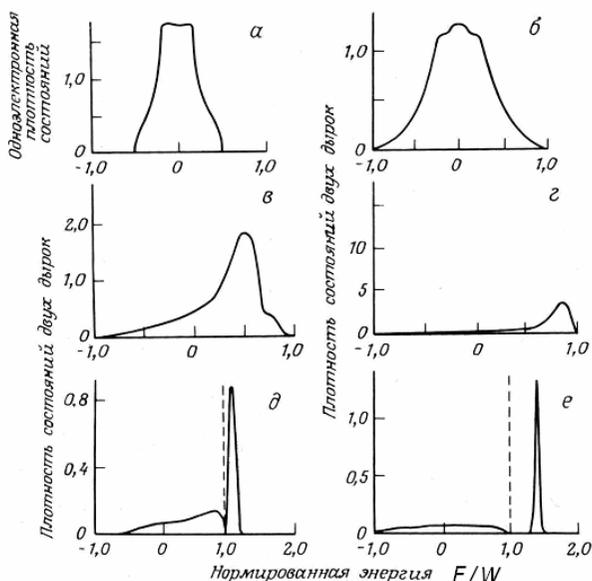


Рис. 3.5. Результаты модельных расчетов одноэлектронной плотности состояний s -зоны (а) и плотности двухдырочных состояний, образовавшихся в валентной зоне в результате оже-перехода, при различных значениях параметра F/W , равных 0 (б), 0.33 (в), 0.67 (г), 1.0 (д) и 1.33 (е). Шкала энергий дана в единицах полуширины валентной зоны W , а плотность двухдырочных состояний отложена при увеличении энергии дырки (а значит уменьшении кинетической энергии оже-электрона) слева направо [8]

Таким образом, в зависимости от соотношения величин энергии взаимодействия дырок F и ширины валентной зоны W в спектре будут наблюдаться либо узкие, либо уширенные оже-электронные линии. На рис.3.6 приведены значения F и W для ряда $3d$ -металлов, в котором по мере увеличения степени заполнения валентной зоны

происходит уменьшение W_{VB} и возрастание F . Из рис. 3.6 видно, что для кобальта выполняется соотношение $F < W_{VB}$, в то время как для меди $F > W_{VB}$, т.е. возможно отщепление локализованного дырочного состояния. Следовательно, ширина оже-электронной линии CVV для Co должна быть больше, чем для Cu, что и наблюдается в эксперименте (рис.3.7).

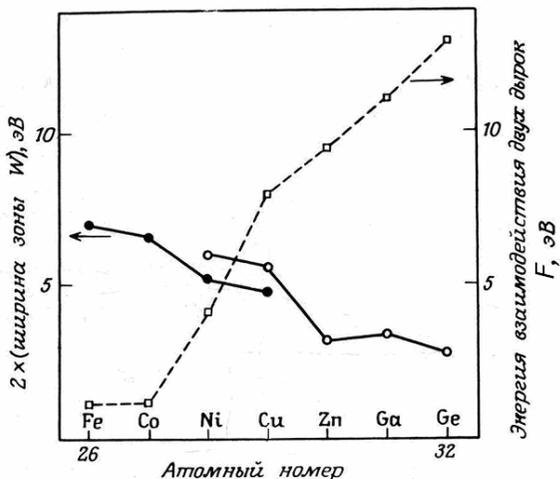


Рис. 3.6. Зависимости энергии взаимодействия двух дырок F и ширины валентной зоны W от атомного номера элемента для $3d$ ряда [8]

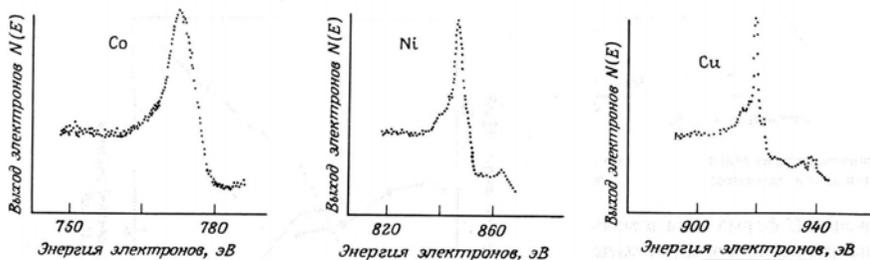


Рис. 3.7. Оже-электронные спектры перехода L_3VV для Co, Ni и Cu [8]

3.6. Тонкая структура оже-электронных спектров

Поскольку энергия линии оже-электронов определяется разностью энергий связи участвующих в переходе электронных уровней, то в оже-электронных спектрах наблюдаются те же эффекты тонкой структуры, что и в фотоэлектронных спектрах: химический и размерный сдвиг линии, спин-орбитальное и мультиплетное расщепление, сателлиты. Поскольку физический механизм всех упомянутых эффектов уже обсуждался нами в главе, посвященной РФЭС, остановимся чуть подробнее только на химическом сдвиге оже-электронных линий.

Как правило, величина химического сдвига кинетической энергии оже-электрона ΔKE больше химсдвига энергии связи фотоэлектрона ΔBE , что обусловлено различием конечных состояний процессов оже-электронной и фотоэлектронной эмиссии (оже-переход приводит к появлению дважды ионизованного состояния).

Присутствие в исследуемом образце элементов в различных химических состояниях может привести к появлению тонкой структуры в дифференциальных оже-электронных спектрах. Например, наличие небольшой доли оксида на поверхности металла приведет к присутствию в спектре со стороны меньших KE дополнительного пика меньшей интенсивности, отвечающего металлу в окисленном состоянии. При дифференцировании такого спектра со стороны меньших кинетических энергий будет появляться «тонкая структура».

При исследовании CVV оже-электронных спектров атомов неметаллов, адсорбированных на различных поверхностях, вид спектров одних и тех же атомов на поверхности различных подложек оказывается различным. Это объясняется тем, что в CVV оже-переходах в адсорбированных атомах могут участвовать валентные электроны не только самих атомов, но и поверхности подложки, структура валентной зоны которой для разных подложек различна.

3.7. Интенсивность спектральных линий оже-электронов

Интенсивность спектральной линии оже-электронов, возбуждаемых электронным ударом с энергией первичного электронного пучка E_p и интенсивностью I_p , может быть представлена в следующем виде [15]:

$$I(E) = I_p \tilde{\sigma}_j(E_p) T(E) D(E) \int_0^h n(x) e^{-x/\lambda(E)} \cos \theta dx. \quad (3.9)$$

Здесь $\tilde{\sigma}_j(E_p)$ – сечение ионизации j -го электронного уровня с энергией связи BE_j электронным ударом с энергией E_p ; $T(E)$ – коэффициент пропускания анализатора; $D(E)$ – коэффициент детектирования анализатора; $n(x)$ – распределение концентрации анализируемого элемента по глубине образца толщиной h ; $\lambda(E)$ – длина свободного пробега оже-электрона с кинетической энергией E в материале образца; θ – угол между направлением вылета регистрируемого анализатором оже-электрона и нормалью к поверхности образца.

При условии $\lambda \ll h$ (характерные значения $\lambda \sim 10 \text{ \AA}$ и $h \sim 1 \text{ мм}$) и однородном распределении элемента в пределах зондируемого поверхностного слоя образца интеграл в выражении (3.9) сводится к виду

$$\int_0^h n(x) e^{-x/\lambda(E)} \cos \theta dx \approx n \lambda(E) \cos \theta, \quad (3.10)$$

где $\lambda(E) \cos \theta$ – глубина выхода оже-электронов.

Основными параметрами, определяющими различие интенсивностей линий оже-электронов в спектрах, являются концентрация элемента и сечение ионизации.

Зависимость сечения ионизации электронного уровня j электронным ударом от энергии первичных электронов для всех электронных уровней всех элементов имеет универсальный вид, представленный на рис.3.8 и описывается следующей эмпирической зависимостью [8]:

$$\sigma_j(E_p) = \frac{1.3 \cdot 10^{-13} b \cdot c(E_p)}{BE_j^2}. \quad (3.11)$$

Здесь сечение выражено в квадратных сантиметрах, BE_j – энергия связи ионизируемого уровня (в электронвольтах), b – константа, зависящая от электронной оболочки ($b = 0.25$ для K -оболочки, $b = 0.35$ для L -оболочки), а $c(E_p)$ – универсальная функция, вид которой качественно совпадает с зависимостью $\sigma \cdot BE_K^2 \sim c(E_p)$, представленной на рис.3.8. Максимум сечения ионизации оболочки с энергией связи BE_j соответствует значению энергии первичных электронов $E_p \sim (3 \div 4)BE_j$.

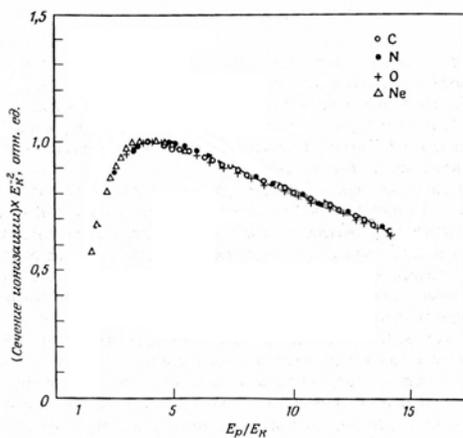


Рис.3.8. Экспериментальная зависимость сечения ионизации K -оболочки σ от энергии первичных электронов E_p , построенная в приведенных координатах $\sigma \cdot BE_K^2(E_p / BE_K)$, для C , N , O и Ne (BE_K – энергия связи K -оболочки) [8]

Обычно в ОЭС анализирует спектры оже-электронов, рожденных в результате оже-переходов с участием основного ионизованного уровня с энергией связи $BE_j \leq 1.0 \div 1.5$ кэВ. Согласно рис.3.8, для этого желательно использовать первичный пучок электронов с энергией $E_p \leq 3 \div 5$ кэВ. При фиксированной энергии первичного электронного пучка с наибольшей вероятностью будут возбуждаться только определенные электронные оболочки. Так, при $E_p = 10$ кэВ максимальным сечением ионизации характеризуются оболочки:

- K – для элементов от Li до Si (отметим, что KLL оже-переход в Li с электронной конфигурацией $1s^2 2s^1$ энергетически возможен только для металлического лития и невозможен для Li в атомарном состоянии);

- L_3 – для элементов от Mg до Rb;

- M_5 – для элементов от Ga до Os.

Таким образом, в каждой части периодической таблицы существуют свои наиболее заметные оже-серии. Например, для $3d$ -металлов наблюдается LMM триплет с наиболее интенсивными линиями оже-переходов $L_3 M_{45} M_{45}$, $L_3 M_{23} M_{45}$ и $L_3 M_{23} M_{23}$. С ростом порядкового номера в этих металлах интенсивность линии $L_3 M_{45} M_{45}$ увеличивается вследствие увеличения степени заполнения валентной d -зоны электронами.

Воспользуемся выражением (3.11) для оценки тока оже-электронов, возбуждаемых электронным пучком с интенсивностью $I_p = 10$ мкА в одном монослое атомов ($n = 10^{15}$ ат./см²). Положим $b = 0.3$, $c = 0.5$ и $BE_j = 500$ эВ. Тогда для этих значений сечение ионизации по порядку величины составляет:

$$\sigma = \frac{1.3 \cdot 10^{-13} \cdot 0.3 \cdot 0.5}{500^2} \sim 10^{-19} \text{ см}^2.$$

Ток эмиссии оже-электронов, согласно (3.9) при $T = D = 1$ составляет:

$$I = I_p \sigma n \sim 10^{-9} \text{ А.}$$

Для получения этого выражения мы воспользовались малостью анализируемой толщины образца (один монослой) по сравнению с длиной свободного пробега. Таким образом, эффективность выхода оже-электронов составляет:

$$I/I_p \sim 10^{-9} \text{ А} / 10^{-5} \text{ А} = 0.01\%,$$

т.е. весьма низка.

Помимо ионизации электронных оболочек первичными электронами, возможно дополнительное увеличение сечения ионизации за счет вторичных и обратно рассеянных электронов. На рис.3.9 схематично представлены различные области распространения электронов в образце при его облучении первичным пучком.

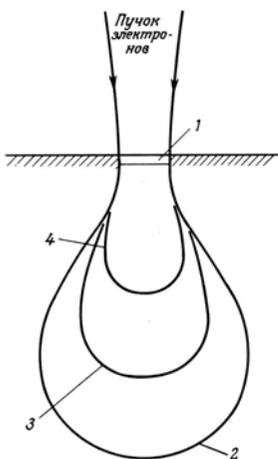


Рис.3.9 Схема распространения электронов в приповерхностной области образца при исследовании методом ЭОС: 1 – оже-электроны, которые могут быть эмитированы из образца; 2 – электроны высоких энергий; 3 – ионизованные атомы; 4 – обратно-рассеянные первичные электроны [15]

Область 4 соответствует проникновению в образец первичных электронов высокой энергии с возможным каналированием и составляет $\sim 1 \div 2$ мкм. Далее следует область ионизованных атомов 3 и область обратнорассеянных электронов 2 с энергией E_p . Наименьшей глубиной $\sim \lambda \sim 10 \text{ \AA}$ характеризуется область выхода оже-электронов (анализируемая толщина образца). Пусть $f(E)$ – энергетический спектр обратнорассеянных электронов. Тогда общее сечение ионизации электронной оболочки можно записать в виде [15]:

$$\tilde{\sigma}_j(E_p) = \sigma_j(E_p) + \int_{BE_j}^{E_p} f(E) \sigma_j(E) dE = \sigma_j(E_p) \cdot [1 + r(E_p, BE_j)]. \quad (3.12)$$

В этом выражении первый член представляет собственно сечение ионизации j -й оболочки первичными электронами с энергией E_p , а второй – добавку за счет ионизации обратнорассеянными электронами со спектром энергий от E_p до BE_j .

Отметим также, что дополнительный вклад в интенсивность оже-электронной линии могут давать оже-переходы Костера–Кронига, а эффект дифракции электронов приводит к угловым зависимостям интенсивности оже-сигнала.

3.8. Количественный анализ оже-электронных спектров

Количественный анализ методом ОЭС основан на зависимости интенсивности оже-электронных линий от концентрации элемента в поверхностном слое образца (см. выражение (3.9)) и во многом аналогичен количественному анализу в методе РФЭС. Для определения относительной атомной концентрации элементов в многокомпонентном образце используют интенсивности оже-электронных линий и известные из справочной литературы значения *факторов чувствительности*, учитывающих различие сечений ионизации для разных электронных оболочек и его зависимость от энергии первичных электронов. В общем случае отношение концентраций двух элементов в анализируемом слое образца можно представить в виде

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{I_A}{I_B} \cdot F(\sigma_A, \sigma_B, E_p), \quad (3.13)$$

где F – функция сечений ионизации и энергии первичных электронов (в простейшем случае представляющая собой отношение факторов чувствительности для элементов A и B).

3.9. Сравнение характеристик ОЭС и РФЭС

Во многих чертах методы рентгеновской фотоэлектронной и оже-электронной спектроскопии являются близкими, однако существует несколько различий, позволяющих отдавать предпочтение тому или другому методу в зависимости от поставленной задачи. Сравнение основных характеристик двух методик исследования поверхности приведено в табл. 3.2.

Относительная чувствительность, определяемая отношением интенсивностей спектральных линий, для обоих методов составляет доли монослоя, однако существуют принципиальные ограничения по регистрации ряда элементов.

Абсолютная чувствительность, определяемая интенсивностью спектральных линий, больше у метода ОЭС, поскольку при равных сечениях ионизации гораздо проще увеличить интенсивность первичных электронов, нежели рентгеновского излучения. Лучшее

Таблица 3.2. Сравнение характеристик методов РФЭС и ОЭС [17]

Характеристика	РФЭС	ОЭС
Относительная чувствительность	≤ 1 ML, не чувствует H и He	≤ 1 ML, не чувствует H, He и атомарный Li
Глубина анализируемого слоя	3-10 нм	3-10 нм
Пространственное разрешение	Стандартный РФЭС ~ 1 мм; «наноЭСХА»: ~ 100 нм	< 12 нм
Количественный анализ тонкой структуры спектров	+	+/-
Качественный анализ	+	+

пространственное разрешение также достигается в методе ОЭС, что обусловлено простотой фокусировки электронного пучка по сравнению с рентгеновским излучением. Пространственное разрешение метода ОЭС (~ 10 нм) значительно превосходит разрешение стандартных РФЭ-спектрометров (~ 1 мм), и на порядок превышает наилучшее достигнутое на сегодняшний день пространственное разрешение РФЭС (~ 100 нм, «наноЭСХА»³²). Количественный анализ тонкой структуры спектров, дающий информацию об электронных свойствах образца (таких как плотность состояний на уровне Ферми), в ОЭС гораздо более сложен, нежели в РФЭС, в силу участия в оже-переходе трех электронных уровней. Качественный анализ, в том числе информация о химическом состоянии элемента в образце, для РФЭС и ОЭС примерно одинаков.

Таким образом, исходя из приведенных характеристик, можно заключить, что использование метода ОЭС оправдано для проведения быстрого экспресс-анализа элементного и химического состава образца, а также получения карты распределения элементов по поверхности образца. В то же время метод РФЭС более подходит для проведения исследования тонких электронных эффектов, таких как плазмонные и одноэлектронные возбуждения.

³²) M. Escher, N. Weber, M. Merkel, B. Krömker, D. Funnemann, S. Schmidt, F. Reinert, F. Forster, S. Hüfner, P. Bernhard, Ch. Ziethen, H.J. Elmers, G. Schönhense // J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 144–147 (2005) p.1179.

3.10. Аппаратура для ОЭС

Аппаратура для ОЭС во многом сходна с аппаратурой для РФЭС, подробно рассматривавшейся в предыдущей главе. В случае спектрометров, предназначенных только для исследований методом ОЭС, обычно используют энергоанализаторы типа цилиндрического зеркала по причине их большей чувствительности по сравнению с анализаторами типа сферического конденсатора. В том случае, когда спектрометр представляет собой комбайн, оснащенный рядом аналитических методик, таких как РФЭС, ОЭС, СРМИ, для всех методик используется один энергоанализатор (как правило, типа сферического конденсатора).

3.11. Использование метода ОЭС в исследовании наноструктур и поверхности твердого тела

В силу высокой поверхностной чувствительности метод ОЭС наравне с методом РФЭС широко используется при исследовании свойств наноструктур и поверхности твердого тела. Одним из преимуществ ОЭС является возможность его использования в режиме микроскопии, что позволяет получать информацию о локальном элементном и химическом составе образца и его электронной структуре. Вместе с методикой РФЭС оже-спектроскопия дает возможность исследовать размерные электронные эффекты в нанобъектах (эффекты начального и конечного состояний).

Одним из красивых примеров использования оже-спектроскопии является методика наблюдения перехода нанокластеров металла в неметаллическое состояние при уменьшении их размера, основанная на использовании электронных оже-переходов Костера–Кронига (КК), чувствительных к зонной структуре исследуемого материала ³⁴⁾. Так, для $3d$ -металлов процессом КК является оже-электронный переход L_2L_3V . Результатом такого процесса, в частности, является эффективный переход остовой дырки с уровня $2p_{1/2}$ на уровень $2p_{3/2}$. В силу этого процесс КК влияет на соотношение интенсивностей спектральных линий оже-электронов, эмитированных в результате оже-переходов L_2VV и L_3VV :

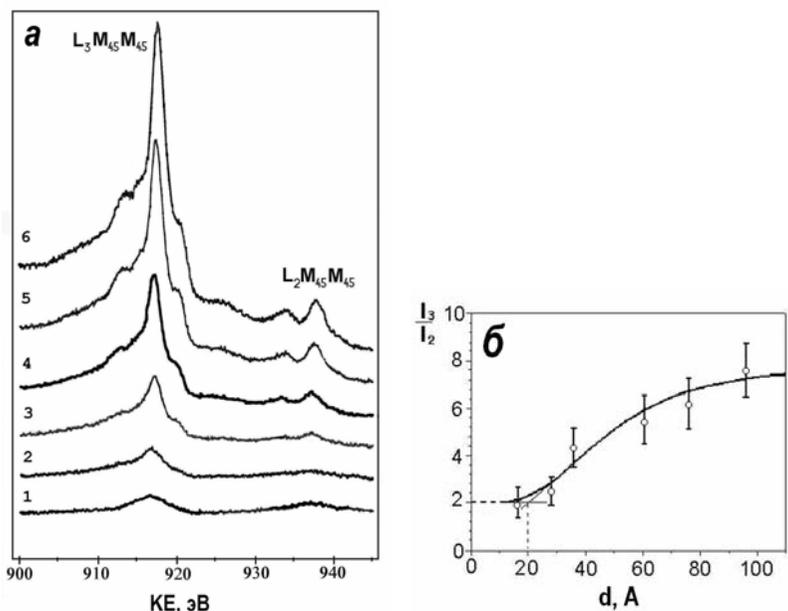


Рис.3.10. Экспериментальные оже-спектры линий Cu L_3VV и L_2VV нанокластеров Cu, сформированных на поверхности ВОПГ(0001), для различных значений среднего размера кластеров 16 Å (1), 30 Å (2), 38 Å (3), 60 Å (4), 80 Å (5) и 100 Å (6) (а); зависимость отношения интенсивностей I_3/I_2 оже-электронных линий Cu L_3VV и L_2VV кластеров Cu от среднего размера кластеров $\langle d \rangle$ ³³⁾ (б)

наличие процесса КК приводит к увеличению интенсивности линии L_3VV относительно линии L_2VV по сравнению со случаем, когда процесс КК отсутствует. Условие перехода КК определяется соотношением энергии спин-орбитального расщепления ΔE и энергии связи основного электрона BE_v : $\Delta E > BE_v$. Оказывается, что для некоторых элементов $3d$ -ряда это условие выполняется для металлического состояния (BE_v отсчитывается относительно уровня Ферми) и не выполняется для атомарного (здесь роль BE_v играет потенциал ионизации IP). Так, для меди величина $\Delta E = 19.8$ эВ, $BE_v = 10.2$ эВ, $IP \approx 20$ эВ. При этом отношение интенсивностей линий оже-электронов $I(L_3VV)/I(L_2VV) = I_3/I_2$ составляет 7.85 для металла (КК есть) и 2.17 для атомарной меди (КК нет).

³³⁾ В.Д. Борман, С.С. Лай, М.А. Пушкин, В.Н. Тронин, В.И. Троян // Письма ЖЭТФ 76 (2002) с.520

Данный эффект был использован для наблюдения перехода металл-неметалл кластеров Cu/ВОПГ. Экспериментальная зависимость I_3/I_2 от среднего размера кластеров d приведена на рис. 3.10. Видно, что с уменьшением d от 10 нм до 1.8 нм происходит монотонное уменьшение величины I_3/I_2 от $I_3/I_2 \approx 8$ до 2. Величина $I_3/I_2 = 2.17$, отвечающая отсутствию процесса КК, достигается при размере кластеров Cu $d_c \approx 2$ нм, что можно интерпретировать как переход кластеров в неметаллическое состояние при $d = d_c$. Полученные данные согласуются с выводами, сделанными на основе других методов наблюдения перехода металл-неметалл в нанокластерах d -металлов (в частности, данных СТС и РФЭС).

3.12. Контрольные вопросы к главе 3

1. Что такое оже-эффект?
2. Назовите виды оже-спектроскопии, различающиеся по способу ионизации основного уровня.
3. Назовите характерные значения энергии первичных электронов, используемых в оже-электронной спектроскопии.
4. В чем преимущество дифференциального представления оже-спектров?
5. Чем определяется кинетическая энергия оже-электрона?
6. Почему для CVV оже-переходов ширина спектральных линий обычно больше, чем для $ССС$ переходов?
7. Как видоизменяется форма спектральной линии оже-электронов в случае, когда энергия взаимодействия дырок в конечном состоянии велика по сравнению с шириной валентной зоны?
8. От чего зависит интенсивность оже-электронных линий?
9. Можно ли наблюдать оже-электронные спектры лития в газовой фазе и почему?
10. Каково пространственное разрешение метода ОЭС?
11. Что такое процесс Костера-Кронига?

Глава 4. Спектроскопия рассеяния медленных ионов

4.1. Общие замечания

Методы ионной спектроскопии основаны на использовании в качестве «зонда» ускоренного пучка ионов с энергией E_0 и регистрации энергетического спектра рассеянных первичных ионов. В зависимости от энергии используемого ионного пучка различают:

- спектроскопию рассеяния медленных ионов (СРМИ, или LEIS – Low Energy Ion Scattering spectroscopy) с энергиями $E_0 = 0.1 \div 10$ кэВ;

- спектроскопию рассеяния быстрых ионов (СРБИ, или HEIS – High Energy Ion Scattering spectroscopy) с энергиями $E_0 = 0.01 \div 2$ МэВ;

- спектроскопию обратного резерфордовского рассеяния (ОРР или RBS – Rutherford Backscattering Spectroscopy) с энергиями $E_0 > 2$ МэВ.

Иногда в отдельный метод выделяют спектроскопию рассеяния ионов средних энергий (MEIS – Medium Energy Ion Scattering spectroscopy) как промежуточную между СРМИ и СРБИ.

В том случае, когда регистрируется спектр вторичных ионов, выбитых первичным пучком с поверхности образца, говорят о вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС).

Основной принцип анализа поверхности методом СРМИ заключается в регистрации энергетического спектра ионов, рассеянных под определенным углом поверхностными атомами образца при его облучении моноэнергетическим сколлимированным пучком первичных ионов с энергиями $E_0 = 0.1 \div 10$ кэВ под определенным углом.

Получаемая информация:

1) элементный состав поверхности образца (получаемый в результате анализа положения спектральных линий, энергия которых определяется массой рассеивающего атома поверхности);

2) относительная концентрация поверхностных атомов (анализ интенсивности спектральных линий);

3) информация о структуре поверхностной решетки, адсорбированных атомов и дефектов (анализ угловых зависимостей интенсивности спектральных линий с эффектами затенения и многократного рассеяния);

4) в некоторых случаях тонкая структура спектральных линий позволяет получить информацию о химическом состоянии поверхностных атомов (например, отличить металл от оксида) вследствие проявления эффектов неупругих потерь энергии ионов на электронные возбуждения.

Особенности метода СРМИ

Отличительной особенностью метода СРМИ, в отличие от других поверхностных методик, является его исключительно высокая поверхностная чувствительность. Глубина зондирования в методе СРМИ составляет всего один-два атомных слоя поверхности, в то время как в методах РФЭС и ОЭС она достигает десятков ангстрем. Эта особенность обусловлена двумя факторами:

1) сильное ослабление интенсивности ионного пучка по мере его проникновения в глубь образца вследствие большого сечения рассеяния;

2) увеличение вероятности нейтрализации ионов, рассеянных на глубоких поверхностных слоях.

Эти факторы приводят к тому, что регистрируемый сигнал в большой степени определяется ионами, рассеянными атомами первого поверхностного слоя.

История создания метода СРМИ

Активные исследования процессов рассеяния медленных ионов поверхностью твердого тела начали проводиться с 1950-х годов. В

1967 г. впервые явление рассеяния медленных ионов было применено как метод исследования поверхности при бомбардировке поверхности никеля и молибдена пучками ионов благородных газов He^+ , Ne^+ и Ar^+ с энергией 3÷5 кэВ.

4.2. Физические основы СРМИ

Процесс рассеяния медленных ионов атомами поверхности твердого тела достаточно точно описывается кинематикой парного соударения упругих шаров. Для описания тонкой структуры спектров необходимо учитывать влияние окружающих атомов и периодичность поверхностной кристаллической решетки.

Энергия рассеянного иона E_1 полностью определяется массой атома-рассеивателя M , массой m и энергией E_0 рассеивающегося иона и углом рассеяния θ . Используя закон сохранения энергии

$$E_0 = E_1 + E_2$$

и закон сохранения импульса

$$m\vec{v}_0 = m\vec{v}_1 + M\vec{v}_2,$$

где индексы 0, 1 и 2 соответствуют налетающему иону, рассеянному иону и испытывавшему отдачу атому поверхности, нетрудно получить так называемое *кинематическое соотношение*:

$$E_1 = kE_0,$$

где коэффициент k называется *кинематическим фактором* и определяется выражением

$$k = \frac{1}{(1 + \mu)^2} \left[\cos \theta \pm (\mu^2 - \sin^2 \theta)^{1/2} \right]^2, \quad (4.2.1)$$

где $\mu = M / m$ – отношение масс атома-рассеивателя и иона, знак «+» выбирается для случая $\mu > 1$ (рассеяние на тяжелом атоме), и знак «-» - для $\mu < 1$ (рассеяние на легком атоме). Схематически геометрия рассеяния представлена на рис.4.1.

Энергия отдачи, приобретаемая поверхностным атомом, также пропорциональна энергии падающего иона и составляет

$$E_2 = \frac{4\mu}{(1 + \mu)^2} \cos^2 \theta \cdot E_0. \quad (4.2)$$

Таким образом, зная угол рассеяния, задаваемый геометрией установки (углом между ионной пушкой и анализатором) и массу иона, по энергии пика рассеянных ионов можно однозначно определить массу поверхностных атомов, на которых произошло рассеяние.

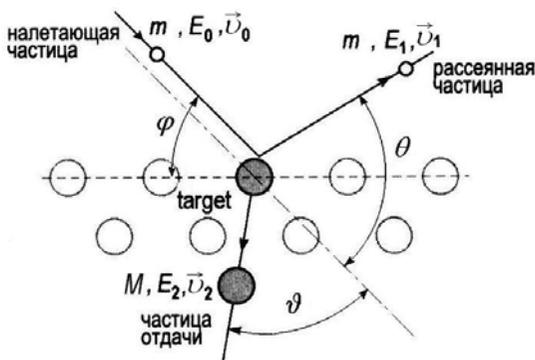


Рис. 4.1. Схематическая диаграмма упругого двухчастичного соударения налетающего иона с массой m , кинетической энергией E_0 и скоростью v_0 и атома поверхности с массой M , кинетической энергией отдачи E_2 и скоростью v_2 [5]

Для каждого конкретного спектрометра значение угла θ либо фиксировано (так, для спектрометра XSAM-800 фирмы Kratos он составляет $\theta = 125^\circ$), либо может варьироваться. Поворот самого образца относительно спектрометра приводит к изменению угла скольжения φ , что не влияет на угол рассеяния θ и положение спектральных линий. Однако варьирование угла скольжения может использоваться для изменения условий каналирования и многократного рассеяния, что важно при определении структуры поверхности в методе СРМИ.

Помимо акта упругого рассеяния иона на атоме поверхности, возможны дополнительные неупругие потери энергии на возбуждение электронов и ионизацию поверхностных атомов, которые приводят к сдвигу спектральной линии и могут быть учтены введением фактора неупругих потерь энергии Q , от которой теперь зависит коэффициент k в (4.1):

$$k = \frac{1}{(1 + \mu)^2} \left[\cos \theta \pm \left(\mu^2 - \sin^2 \theta - \mu(1 + \mu) \frac{Q}{E_0} \right)^{1/2} \right]^2. \quad (4.3)$$

Обычно при энергии падающих ионов $E_0 \sim 1$ кэВ величина неупругих потерь составляет единицы электронвольт ($Q \ll E_0$) и не мешает проведению анализа элементного состава поверхности образца. Неупругие потери энергии также могут приводить к асимметрии спектральных линий и в ряде случаев к появлению спутников, по наличию которых можно судить о химическом состоянии поверхностных атомов.

4.3. Общий вид обзорного спектра РМИ

Типичный вид спектра рассеяния медленных ионов He^+ с энергией 1 кэВ на поверхности сплава Al, Cu Pb, полученный для угла рассеяния $\theta = 90^\circ$, представлен на рис.4.2.

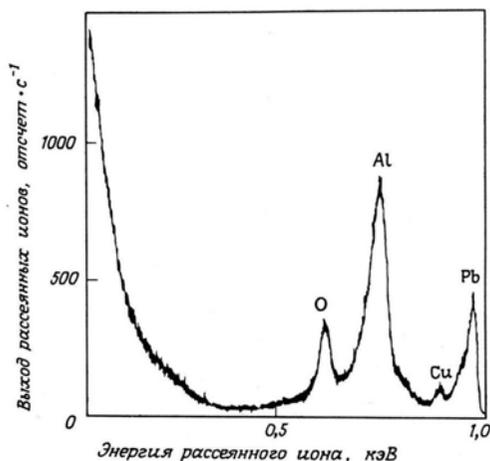


Рис.4.2. Типичный обзорный спектр рассеяния медленных ионов He^+ с энергией $E_0 = 1$ кэВ на загрязненной поверхности сплава [8]

Спектр состоит из широкого плавно меняющегося с энергией фона, обусловленного неупругорассеянными ионами, и отдельных линий, отвечающих упругому рассеянию ионов He^+ ($m = 4$ а.е.м.) на атомах O ($M \approx 16$ а.е.м.), Al ($M \approx 27$ а.е.м.), Cu ($M \approx 64$ а.е.м.) и Pb ($M \approx 207$ а.е.м.) с кинематическим фактором $k_O = 0.447$, $k_{Al} = 0.625$, $k_{Cu} = 0.820$ и $k_{Pb} = 0.941$. Рассеяние на более тяжелых атомах сопровождается меньшими потерями энер-

гии, поэтому пик O в спектре имеет наименьшую, а пик Pb – наибольшую энергию.

Ширина пиков рассеяния определяется следующими факторами:

1) распределением по энергии в первичном пучке ионов (степенью монохроматичности);

2) расходимостью первичного пучка (вследствие взаимного отталкивания ионов невозможно создать строго параллельный ионный пучок);

3) углом сбора рассеянных ионов и разрешающей способностью энергоанализатора;

4) кинетической энергией рассеянных ионов.

С увеличением энергии ширина пиков рассеяния возрастает. Так, например, ширина спектральной линии рассеяния ионов He^+ на поверхности кобальта при $E_0 = 0.5$ кэВ составляет $W = 12$ эВ, при $E_0 = 1.0$ кэВ - $W = 20$ эВ, а при $E_0 = 1.5$ кэВ - $W = 28$ эВ.

Основной характеристикой любого спектрометра является разрешающая способность. Для метода СРМИ разрешающая способность по энергии R_E и по массе R_M , определяются следующим выражением [8]:

$$R_M = \frac{M}{\Delta M} = \frac{E}{\Delta E} = \frac{2\mu}{1 + \mu} \left(\frac{\mu^2 + \sin^2 \theta - \cos \theta \cdot (\mu^2 - \sin^2 \theta)^{1/2}}{\mu^2 - \sin^2 \theta + \cos \theta \cdot (\mu^2 - \sin^2 \theta)^{1/2}} \right)^2. \quad (4.4)$$

Здесь ΔM и ΔE – минимальная разность масс атомов-рассеивателей и энергий рассеянных ионов, для которых две линии в спектре еще будут разрешаться. На рис.4.3. приведена зависимость разрешающей способности по массе R_M от угла рассеяния θ для ионов He^+ , взаимодействующих с поверхностью золота ($\mu = 49.3$), молибдена ($\mu = 24$) и меди ($\mu = 15.9$).

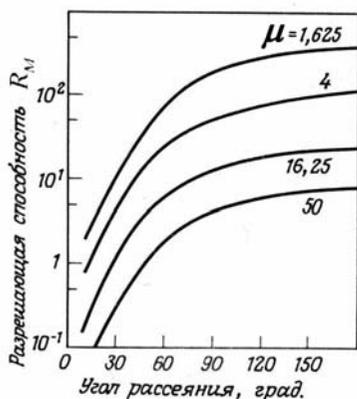


Рис.4.3. Теоретическая зависимость разрешающей способности по массе R_M от угла рассеяния θ для различных значений μ [8]

Из рис.4.3 видно, что:

1) значение R_M мало для малых углов рассеяния, т.к. при этом потери энергии малы и все пики собираются вблизи E_0 . Действительно, при $\theta \rightarrow 0$ получаем $\cos \theta \rightarrow 1$, $\sin \theta \rightarrow 0$ и, согласно (4.3) $k \rightarrow \frac{(1 \pm \mu)^2}{(1 + \mu)^2} \rightarrow 1$ при $\mu > 1$.

2) значение R_m возрастает при уменьшении величины μ . Таким образом, для лучшего разрешения необходимо использовать более тяжелые ионы. Однако с увеличением массы рассеивающегося иона начинается более активное распыление ими поверхности образца, т.е. метод становится разрушающим, что нежелательно, поскольку информация собирается с первых атомных слоев поверхности.

3) с уменьшением μ также сокращается область возможных углов рассеяния. Так, уже при $\theta = 90^\circ$ величина $k = \frac{\mu - 1}{\mu + 1}$, т.е. рассеяние на этот угол невозможно на атомах, масса которых меньше массы рассеивающегося иона ($\mu < 1$, кинематический фактор мне может принимать отрицательные значения!). Это означает, что при таких углах рассеяния метод оказывается нечувствителен к элемен-

там легче первичного иона. Следовательно, с этой позиции выгоднее использовать самые легкие ионы.

Таким образом, оказывается невозможным одновременно достичь максимальной интенсивности и наибольшего диапазона регистрируемых элементов.

4.4. Интенсивность спектральных линий. Сечение рассеяния

Интенсивность спектральной линии рассеянных ионов определяется следующим выражением:

$$I = I_0 N \frac{d\sigma}{d\Omega} \Omega_0 P_i \quad (4.5)$$

где I_0 – интенсивность первичного пучка ионов, N – число поверхностных атомов-рассеивателей, $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ – дифференциальное сечение рассеяния, Ω_0 – телесный угол сбора рассеянных ионов анализатором и P_i – вероятность того, что после рассеяния зарядовое состояние иона не изменится (т.е. не произойдет его нейтрализация).

Сечение рассеяния определяется потенциалом взаимодействия иона и атома-рассеивателя $V(r)$.

На практике в качестве таких потенциалов используются следующие:

1) кулоновский потенциал, описывающий взаимное отталкивание ядер с зарядами Z_1 и Z_2 :

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \quad (4.6)$$

Такой вид потенциала взаимодействия, однако, не учитывает электроны, экранирующие отталкивание ядер. Учет электронной экранировки осуществляется в следующих модельных потенциалах:

2) боровский экранированный потенциал

$$V_B(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} e^{-r/a}, \quad (4.7)$$

где радиус экранирования $a = a_B (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}$,
 $a_B = \hbar^2 / m e^2 \approx 0.53 \text{ \AA}$ – боровский радиус;

3) потенциал с функцией экранировки Томаса–Ферми $\phi(r/b)$:

$$V_{TF}(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \phi(r/b), \quad (4.8)$$

где $\phi(y) = 0.35y + 0.55y^4 + 0.10y^{20}$, $y = e^{-0.3r/b}$,

$b = 0.89 a_B (Z_1^{1/2} + Z_2^{1/2})^{-1/3} \sim 0.1 \text{ \AA}$;

4) потенциал Борна–Майера

$$V_{BM}(r) = A e^{-Br}. \quad (4.9)$$

Поскольку потенциал Борна–Майера, в отличие от всех других приведенных потенциалов, не содержит кулоновской части, то он применим для описания «мягкого» рассеяния, т.е. рассеяния при больших значениях прицельного параметра и малых углах рассеяния.

Характерное значение сечения рассеяния для энергии первичных ионов $E_0 = 10 \text{ кэВ}$ для ионов He^+ , рассеивающихся на атомах Au, составляет $3.3 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$, а для ионов Ag^+ – $2.2 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$.

4.5. Эффект нейтрализации ионов

Процесс взаимодействия иона и атома-рассеивателя при определенных условиях может сопровождаться электронным обменом, приводящим к изменению зарядового состояния рассеивающегося иона: его нейтрализации, а также, возможно, последующей ионизации. Процесс нейтрализации оказывает существенное влияние на интенсивность спектральных линий, поскольку нейтральные частицы не регистрируются энергоанализатором. В то же время нейтра-

лизация является одной из главных причин исключительной поверхностной чувствительности метода СРМИ.

Существует несколько механизмов нейтрализации иона у поверхности твердого тела, показанных на рис.4.4.

Резонансная нейтрализация. Схема резонансной нейтрализации иона представлена на рис.4.4, *a* в виде энергетической диаграммы. Нейтрализация имеет место при совпадении энергии ионизованного валентного уровня иона E^+ и заполненных уровней валентной зоны поверхности E_{VB} . Поскольку в валентной зоне заполненные электронные уровни образуют непрерывный спектр вплоть до энергии Ферми E_F , условие резонансной нейтрализации можно записать как $E^+ \leq E_F$. На рисунке показан случай рассеяния иона на поверхности металла с валентной зоной, заполненной до уровня Ферми. В этом случае при сближении иона и поверхностного атома происходит туннелирование электрона из валентной зоны поверхности в свободное состояние иона через потенциальный барьер, высота которого составляет величину порядка работы выхода образца, а ширина равна минимальному расстоянию, на которое сближается ион и атом-рассеиватель. После нейтрализации возможен обратный переход электрона в зону проводимости образца, т.е. повторная ионизация рассеивающейся частицы.

Квазирезонансная нейтрализация. Квазирезонансная нейтрализация (см. рис. 4.4, *б*), в отличие от резонансной, имеет место при близких значениях энергии свободного уровня иона и отдельного связанного уровня поверхностного атома E_1 , не образующего валентную зону. Поскольку точное совпадение энергий уровней E^+ и E_1 в этом случае почти невозможно, туннелирование происходит не резонансным, а квазирезонансным образом, т.е. с небольшим изменением энергии в меру различия величин E^+ и E_1 .

Оже-нейтрализация. Процесс оже-нейтрализации осуществляется посредством электронного оже-перехода между незаполненным уровнем иона, заполненным уровнем поверхностного атома с эмиссией оже-электрона либо из валентной зоны поверхности образца (см. рис. 4.4, *в*), либо с вышележащего, но заполненного уровня иона (см. рис. 4.5, *з*). В первом случае конечным состоянием

является основное, а во втором – возбужденное состояние нейтрального атома.

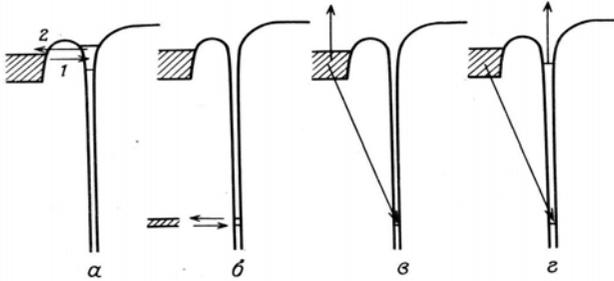


Рис.4.4. Процессы резонансной (а), квазирезонансной (б) и оже-нейтрализации (в, з) иона у поверхности твердого тела [7]

Обычно свободные уровни иона являются уширенными. Это уширение Γ связано с конечным временем жизни ионизованного состояния, которое равно времени нейтрализации валентного уровня $\tau_n \sim \hbar/\Gamma$. Валентные уровни также могут быть уширены вследствие перекрытия их волновых функций с волновыми функциями электронов поверхности образца.

Величина, обратная времени нейтрализации $R_n = 1/\tau_n$, называется скоростью нейтрализации, т.е. числом актов нейтрализации в единицу времени. Скорость нейтрализации зависит от ширины туннельного барьера s и на больших расстояниях, когда туннелирование определяется перекрытием хвостов волновых функций, может быть представлена в виде [9]:

$$R_n = A e^{-as}, \quad (4.10)$$

где A и a – константы, по порядку величины составляющие $A \approx 3 \cdot 10^{17} \text{ с}^{-1}$ и $a \approx 3 \text{ \AA}^{-1}$ [9]. Более точное выражение для скорости нейтрализации иона должно учитывать матричный элемент электронного перехода.

Полная вероятность «выживания» иона при рассеянии на поверхности может быть записана в виде [9]:

$$P_i = \exp \left[A \int_{r_{\min}}^{\infty} \frac{e^{-as}}{v_{\perp}} ds \right], \quad (4.11)$$

где r_{\min} – минимальное расстояние траектории движения иона от поверхности, v_{\perp} – нормальная к поверхности составляющая скорости иона. Для ионов с достаточно большой кинетической энергией можно считать $r_{\min} \approx 0$. При этом получаем $P_i = \exp(-A/av_{\perp}) \equiv \exp(-v_0/v_{\perp})$, где $v_0 = A/a$ – константа с размерностью скорости. Эта величина оказывается весьма мала и для ионов He^+ с энергией 1 кэВ составляет $P_i \leq 0.01$, что означает, что из 100 падающих на поверхность ионов гелия 99 нейтрализуются и лишь один не изменяет своего зарядового состояния. Из выражения (4.11) следует, что любой процесс, удерживающий ион вблизи поверхности (т.е. уменьшающий нормальную составляющую скорости иона) приводит к увеличению вероятности нейтрализации и уменьшению величины P_i . По этой причине при проникновении иона в глубь поверхностных атомных слоев образца вероятность нейтрализации существенно возрастает, и рассеявшиеся частицы не дают вклада в измеряемый спектр. Этот эффект объясняет чувствительность СРМИ к первому атомному слою поверхности.

Вероятность нейтрализации, наряду с сечением рассеяния, определяют зависимость интенсивности спектральной линии рассеянных ионов от энергии первичного пучка $I(E_0)$. Эта зависимость имеет немонотонный вид и схематически представлена на рис.4.5. Возрастание интенсивности при малых энергиях ионов обусловлено увеличением с ростом E_0 нормальной составляющей скорости иона вблизи поверхности (и, следовательно, возрастанием P_i), а уменьшение интенсивности при больших энергиях – уменьшением сечения рассеяния. Помимо этого, для некоторых материалов (например, In, Sn, Sb на рис.4.5) наблюдаются осцилляции интенсивности, связанные с квазирезонансным обменом зарядом между рассеивающимся ионом и поверхностью в случае заполненных электронных уровней, близких по энергии к свободному (ионизованному) уровню рассеивающегося иона [8].

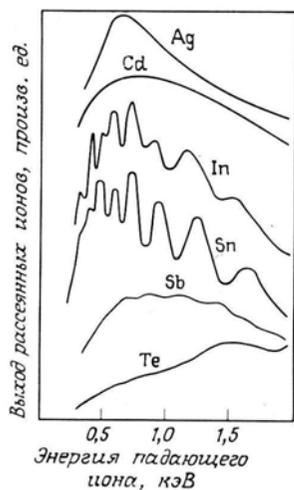


Рис.4.5. Зависимость интенсивности спектральной линии РМИ от энергии первичных ионов для ряда элементов [8]

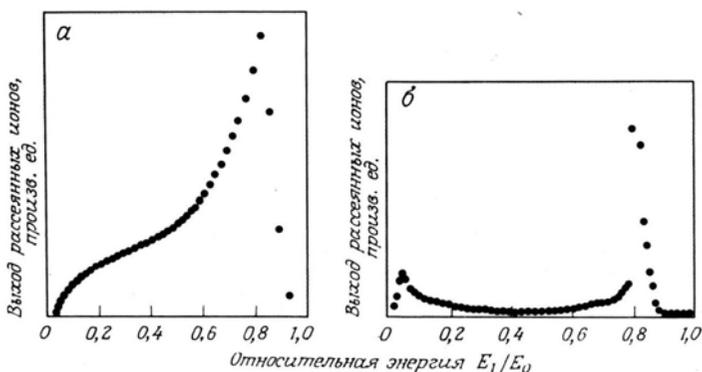


Рис.4.6. Сравнение спектров рассеяния ионов Ne^+ с энергией 5 кэВ на Au на угол 90° при детектировании ионов и нейтральных частиц (а) и одних только ионов (б), измеренных с помощью времяпролетного (а) и электростатического отклоняющего анализатора (б) [8]

Экспериментальным результатом, наглядно демонстрирующим эффект нейтрализации, является сравнение спектра рассеянных ионов, зарегистрированного энергоанализатором и спектра как ионов, так и нейтральных частиц, полученного с помощью масс-спектрометра при облучении одного и того же образца пучком ионов (рис.4.6). Как видно из рисунка, нейтрализованные ионы дают заметный вклад в общий спектр рассеянных частиц, формируя за-

тянутый хвост со стороны меньших энергий пика упругого рассеяния, обусловленный потерями энергии при многократном рассеянии и неупругих столкновениях в глубоких слоях образца.

С увеличением энергии первичного пучка в спектре рассеянных ионов наблюдается уширение пика упругих потерь и появление затянутого хвоста со стороны меньших энергий, обусловленного неупругими потерями при проникновении в более глубокие поверхностные слои образца. Так, на рис.4.7 представлены спектры рассеяния ионов Ne^+ на поверхности золота при энергиях первичного пучка ионов $E_0 = 2, 5, 10$ и 25 кэВ. Отсутствие указанного хвоста в спектре рассеяния медленных ионов свидетельствует о том, что в этом случае рассеяние без изменения зарядового состояния ионов происходит, главным образом, на атомах первого поверхностного слоя, а рассеяние на более глубоких атомных слоях сопровождается нейтрализацией.

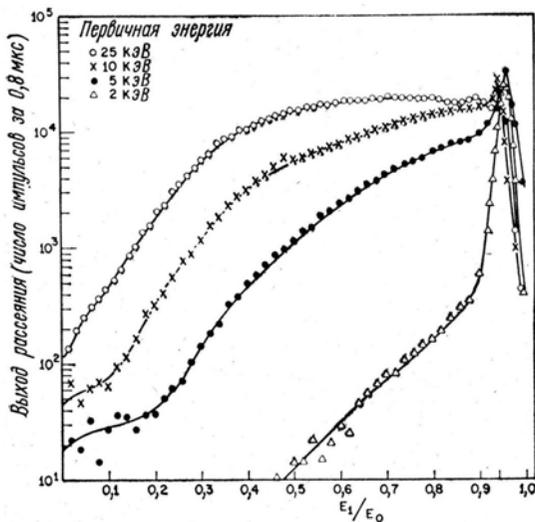


Рис.4.7. Спектры рассеяния медленных, средних и быстрых ионов Ne^+ на поверхности Au [7]

4.6. Структурные эффекты в СРМИ

Как уже упоминалось во введении, с помощью метода СРМИ можно не только идентифицировать элементный состав поверхности

сти твердого тела, но и получить информацию о ее атомной структуре. Эта возможность связана с рядом эффектов, которые и будут рассмотрены в данном разделе.

4.6.1. Эффект затенения

Эффект затенения заключается в экранировании атомами первого атомного слоя поверхности следующих атомных слоев. Эта особенность связана с существованием так называемого *конуса затенения*, т.е. «невидимой» для рассеивающихся ионов области второго и более глубоких атомных слоев поверхности. Наличие такой области объясняется зависимостью угла рассеяния иона от прицельного параметра, схематически проиллюстрированной на рис.4.8.

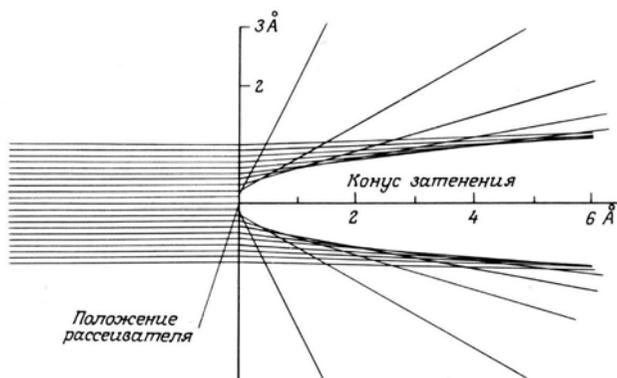


Рис.4.8. Траектории рассеяния ионов на поверхностном атоме, расположенном в начале координат, иллюстрирующие образование «конуса затенения» [8]

Чем больше значение прицельного параметра, тем меньше угол рассеяния. Набор траекторий движения рассеивающихся ионов с различными значениями прицельного параметра не захватывает некоторую область (конус затенения) непосредственно за атомом-рассеивателем, который как бы отбрасывает тень на атомы более глубоких слоев, делая их «невидимыми» для ионов. Как следствие, рассеяние происходит преимущественно на атомах первого атомного слоя, что также является одной из причин поверхностной чувствительности методики СРМИ.

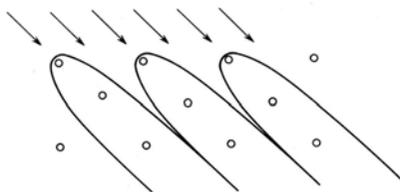


Рис.4.9. Конусы затенения для ионов He^+ с энергией 1 кэВ от атомов верхних слоев поверхности $\text{Ni}(100)$, спроецированные на более глубоколежащие атомы и делающие их «невидимыми» для рассеивающихся ионов [8]

Ориентация конуса затенения зависит от угла падения ионов (рис.4.9), что позволяет исследовать атомную структуру поверхности по угловым зависимостям интенсивности спектральной линии рассеяния медленных ионов $I(\varphi, \psi)$, где φ – угол скольжения, ψ – азимутальный угол.

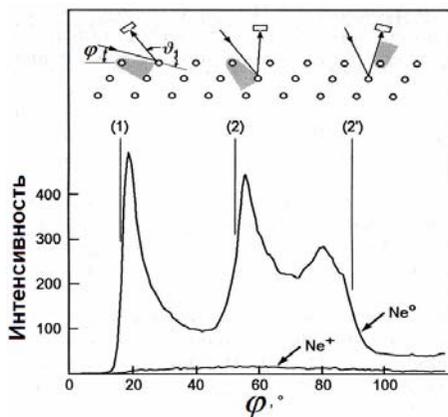


Рис.4.10. Зависимость интенсивности спектральной линии рассеяния нейтральных атомов Ne и ионов Ne^+ с энергией 2 кэВ на поверхности $\text{Pt}(111)$ от угла скольжения φ при фиксированном угле рассеяния $\vartheta = 165^\circ$. Низкая интенсивность спектра рассеяния ионов обусловлена высокой вероятностью нейтрализации в процессе рассеяния, а наблюдаемые максимумы зависимости интенсивности от угла падения для рассеяния нейтральных частиц связаны с влиянием эффекта затенения [5]

Зависимость интенсивности линии от угла скольжения $I(\varphi)$ позволяет судить о взаимном расположении атомов различ-

ных элементов в атомных плоскостях, параллельных поверхности. Изменяя угол падения, можно изменить положение конуса затенения относительно других атомов-рассеивателей, расположенных на разной глубине относительно первого атомного слоя (рис.4.10). Таким образом, например, можно узнать, где находятся адсорбированные на поверхности атомы – сверху первого атомного слоя поверхности или под ним.

Зависимость интенсивности линии от азимутального угла $I(\psi)$ позволяет судить о взаимном расположении атомов в плоскости поверхности. Для иллюстрации рассмотрим структуру поверхностной кристаллической решетки, образуемой атомами кислорода на поверхности Ni(100), представленную на рис.4.11.

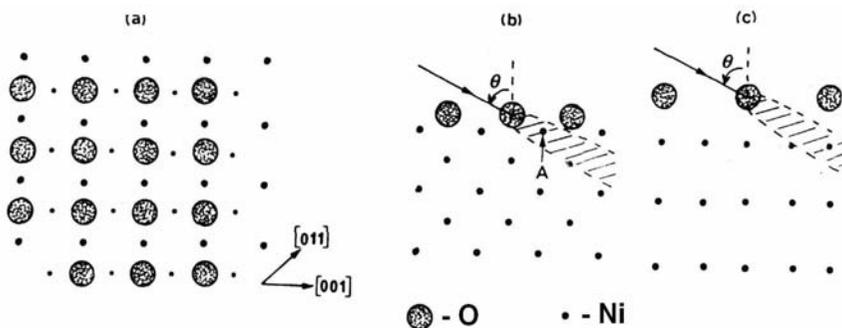


Рис.4.11. Эффект затенения, создаваемый поверхностными атомами при рассеянии медленных ионов. Данный пример приведен для случая рассеяния ионов Ag^+ с энергией 1 кэВ на поверхности Ni(100) с адсорбированными атомами кислорода, образующими поверхностную решетку $\sqrt{2} \times \sqrt{2} R 45^\circ - O$: *a* – вид сверху на поверхность; *b* – сечение вдоль направления [001], в котором имеет место затенение атомов Ni, являющихся ближайшими соседями к атомам кислорода (отмечены стрелкой A); *c* – сечение вдоль направления [011], в котором затенение указанных атомов Ni отсутствует [4]

При малых углах падения в зависимости от азимутального угла внутри конуса затенения от атомов кислорода могут оказываться или не оказываться атомы Ni. Так, при азимутальном угле, соответствующем направлению [001] (рис.4.11, б) внутри конуса затенения оказываются ближайшие к кислороду атомы первого атомно-

го слоя Ni, в то время как при рассеянии вдоль направления [011] затенения ближайших к кислороду атомов Ni не происходит.

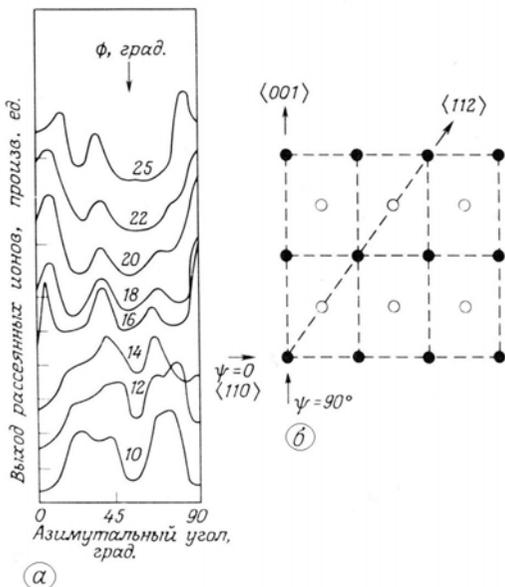


Рис.4.12. Типичный вид угловой зависимости интенсивности линии СРМИ: *a* — выход рассеяния ионов Ne^+ с энергией 5 кэВ вдоль нормали к поверхности Cu (100) в зависимости от азимута падения ионного пучка для различных углов скольжения; *б* — вид сверху на поверхность (светлыми кружками изображены атомы второго слоя) с указанием некоторых направлений с наименьшими межатомными расстояниями в цепочке [8]

Общий вид угловой зависимости $I(\varphi, \psi)$ может иметь вид, представленный на рис.4.12.

4.6.2. Эффект многократного рассеяния

Многократное рассеяния имеет место в том случае, когда рассеивающийся атом взаимодействует не с одним, а с несколькими атомами поверхности. Этот эффект наиболее ярко бывает выражен при скользящем падении иона, когда однократное рассеяние маловероятно. Многократное рассеяние имеет место, когда падающий ион нацелен на точку между соседними атомами поверхности, рассеяние происходит на них обоих.

Кинематическое соотношение при многократном рассеянии для n парных соударений на суммарный угол рассеяния θ имеет следующий вид:

$$k_n = \frac{1}{(1 + \mu)^{2n}} \left[\cos(\theta/n) \pm (\mu^2 - \sin^2(\theta/n))^{1/2} \right]^{2n}. \quad (4.12)$$

Так для двукратного рассеяния последовательно на углы θ_1 и θ_2 потери энергии составляют $\Delta E(\theta_1) = E_0 - E_1 = (1 - k(\theta_1))E_0$ и $\Delta E(\theta_2) = E_1 - E_2 = [1 - k(\theta_2)]k(\theta_1)E_0$, причем общая потеря энергии при двукратном рассеянии на суммарный угол $\theta = \theta_1 + \theta_2$ оказывается меньше, чем потеря энергии при однократном рассеянии на тот же угол θ : $\Delta E(\theta_1) + \Delta E(\theta_2) < \Delta E(\theta_1 + \theta_2)$, поскольку кинематический фактор монотонно уменьшается при увеличении угла рассеяния (рис.4.13). Так, при $\theta_1 = \theta_2 = 30^\circ$ и $\mu = 10$, согласно (4.1) получаем $k(\theta_1) = k(\theta_2) = 0.97$, $k(\theta_1 + \theta_2) = 0.90$ и $\Delta E(\theta_1) + \Delta E(\theta_2) \approx 0.03 < \Delta E(\theta_1 + \theta_2) = 0.10$. В силу этого в спектре СРМИ пик двукратного рассеяния всегда располагается со стороны больших энергий относительно пика однократного рассеяния (общий угол рассеяния задается геометрией установки и одинаков как для однократного, так и для двукратного рассеяния).

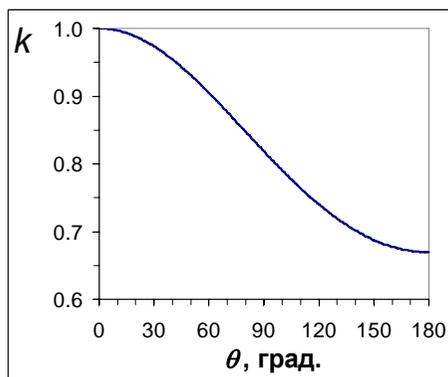


Рис.4.13. Теоретическая зависимость кинематического фактора k от угла рассеяния θ для $\mu = 10$

В качестве примера на рис.4.14 показан спектр рассеяния ионов He^+ с энергией 1 кэВ на поверхности ZnS, в котором наблюдается пик однократного и двукратного рассеяния. Интенсивность пика двукратного рассеяния меньше интенсивности пика однократного рассеяния вследствие увеличения вероятности нейтрализации (возрастает время пребывания иона вблизи поверхности).

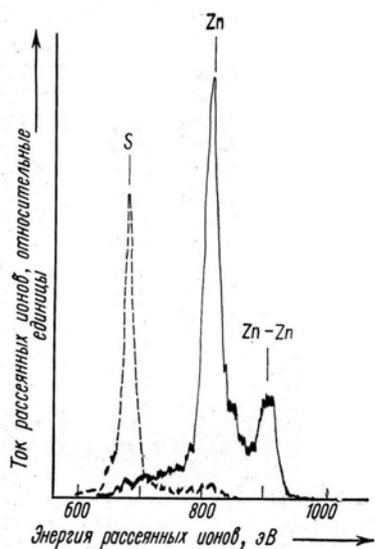


Рис. 4.14. Спектр рассеяния ионов Ne^+ с энергией 1 кэВ на поверхности монокристалла ZnS (угол рассеяния равен 45°), состоящий из пиков однократного (Zn) и двукратного (Zn-Zn) рассеяния [7]

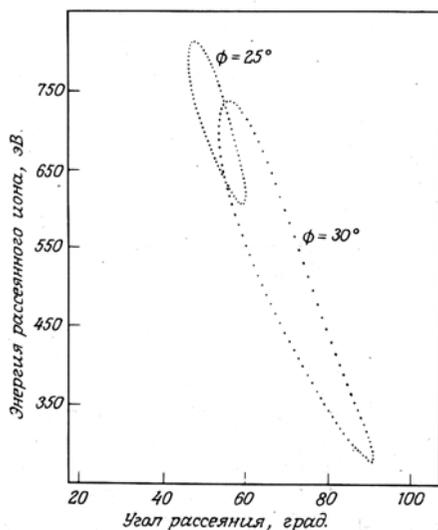


Рис. 4.15. «Петли» рассеяния в угловой зависимости энергии рассеянных ионов от угла рассеяния для ионов Ag^+ с энергией 1 кэВ, рассеянных на регулярной линейной цепочке атомов Cu . Результаты расчета относятся к углам скольжения 25 и 30° [8]

В случае, когда плоскость падения-отражения ионов совпадает с атомными рядами на поверхности образца, возможно многократное рассеяние на цепочке атомов. В этом случае возможны две комби-

нации актов парного рассеяния на цепочке атомов, приводящие к одному и тому же суммарному углу рассеяния, но разным потерям энергии. Это приводит к появлению так называемой *петли рассеяния* в зависимости энергии рассеявшегося иона от угла рассеяния (рис.4.15). Нижняя часть петли рассеяния соответствует псевдобинарным актам рассеяния, потери энергии для которых близки к потерям энергии при однократном рассеянии, в то время как верхняя часть петли связана с двукратным соударением. Особенностью зависимости, представленной на рис.4.15, является также наличие минимального и максимального углов рассеяния при малых углах скольжения. Наличие минимального угла рассеяния обусловлено существованием минимального возможного угла скользящего выхода при многократном рассеянии, а наличие максимального угла рассеяния – невозможностью лобового удара при скользящем падении, который мог бы привести к большому углу рассеяния. С увеличением угла скольжения ограничение на угол рассеяния сверху исчезает.

4.6.3. Применение метода СРМИ для определения степени покрытия поверхности

Ввиду чувствительности спектроскопии рассеяния медленных ионов к элементному составу верхнего атомного слоя поверхности данный метод может успешно использоваться для определения степени покрытия поверхности подложки адсорбированными или осажденными атомами.

При постоянном токе падающих ионов степень покрытия θ выражается как отношение интенсивности линии рассеяния ионов на адсорбированных/осажденных атомах $I(\theta)$ к интенсивности спектральной линии рассеяния на сплошной пленке того же вещества (т.е. при монослойном покрытии) I^∞ :

$$\theta = I(\theta)/I^\infty . \quad (4.13)$$

Скорость роста интенсивности спектральной линии адсорбата/конденсата при осаждении и скорость затенения линии подложки позволяет также определить характер роста конденсата.

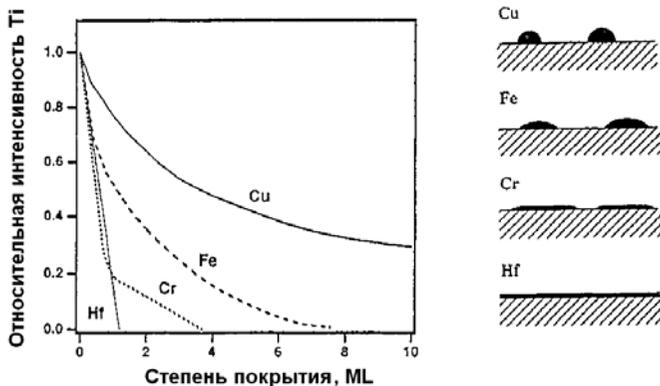


Рис. 4.16. Зависимости нормированной на сигнал от чистой подложки интенсивности линий Ti от степени покрытия подложки пленкой металла для систем Cu, Fe, Cr и Hf на поверхности $TiO_2(110)$, иллюстрирующие различные механизмы роста островковых пленок. Справа схематически представлены модели роста пленок для исследованных металлов ³⁴⁾

Как известно ³⁵⁾, в зависимости от соотношения свободных поверхностных энергий границ раздела конденсат-вакуум, подложка-вакуум и конденсат-подложка (или, что эквивалентно, от соотношения энергий взаимодействия между атомами конденсата друг с другом E_{c-c} и с атомами подложки E_{c-s}), существует три механизма роста тонких пленок: островковый рост (механизм Фолмера-Вебера), реализующийся при $E_{c-c} > E_{c-s}$; послойно-островковый рост (механизм Франка – Ван-дер-Мерве), когда сначала идет образование одного или нескольких сплошных слоев конденсата, на поверхности которых затем происходит островковый рост, и послойный рост (механизм Странского-Крастанова) при $E_{c-c} < E_{c-s}$.

При послойном росте зависимость интенсивности спектральных линий адсорбата/конденсата и подложки от степени заполнения поверхности является линейной, и при достижении $\theta = 1$ линия от атомов подложки полностью исчезает. При островковом росте затенение сигнала подложки происходит значительно медленнее.

³⁴⁾ Ch.T. Campbell // Surf. Sci. Rep. 27 (1997) p.1.

³⁵⁾ См.: Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский, *Физическая кинетика*, Наука, Москва (1979).

На рис.4.16 представлены результаты исследования методом СРМИ роста пленок ряда металлов (Cu, Fe, Cr и Hf) на поверхности оксида титана $TiO_2(110)$ ³⁶⁾. В случае гафния интенсивность спектральной линии подложки (Ti), нормированная на интенсивность сигнала от чистой подложки, линейно убывает с увеличением степени покрытия. Это свидетельствует о послойном росте Hf на поверхности TiO_2 , что обусловлено сильным взаимодействием Hf с кислородом подложки. В то же время для пленки Cu наблюдается островковый рост.

4.6.4. Влияние структуры поверхности на линии спектров РМИ

Качество поверхности твердого тела оказывает влияние на вид спектральных линий РМИ. На поликристаллических и аморфных образцах пики рассеяния ионов обычно шире, чем на монокристаллических поверхностях с малым числом дефектов, поскольку в первом случае атомы поверхности разупорядочены и могут иметь различную энергию связи, что приводит к различию в кинематике соударения.

Фон неупругих потерь в спектрах РМИ также несет определенную информацию о состоянии поверхности.

4.7. Аппаратура СРМИ

Источник ионов (ионная пушка)

В качестве ионов в методе СРМИ обычно используют ионы легких благородных газов He^+ и Ne^+ . Характерное значение ионного тока в пучке составляет $I \sim 1$ мкА при диаметре пучка $1 \div 2$ мм и энергии ионов $E_0 = 0.2 \div 2.0$ кэВ. Разброс по энергии ионов в пучке обычно составляет $5 \div 10$ эВ, а его расходимость (разброс по углам) порядка одного градуса. Важным требованием к ионному пучку является отсутствие в нем ионов разного заряда и разной массы (изотопов), которые могут привести к уширению и появлению дополнительных линий в спектре.

Вакуумная система

В виду своей исключительной поверхностной чувствительности метод СРМИ накладывает более высокие требования к вакууму, нежели описанные ранее методы электронной спектроскопии. Желательный вакуум в камере анализатора СРМИ должен быть не хуже 10^{-9} Торр.

Энергоанализатор ионов

В качестве энергоанализаторов используют электростатические анализаторы, например, типа сферического конденсатора, работающего на пропускание по отношению энергии к заряду. В комплексной установке для исследования поверхности, оснащенной рядом аналитических методик, может использоваться один и тот же анализатор как для электронной, так и для ионной спектроскопии с возможностью смены полярности.

Для методов СРМИ также важно наличие прецизионного манипулятора образца, дающего возможность получать угловые зависимости интенсивности линий РМИ.

Сравнение возможностей методов СРМИ и СРБИ

Различие аналитических возможностей и областей применения методов СРМИ и СРБИ основано на зависимости спектров рассеяния от энергии ионов. Так, при переходе к ионам He^+ с энергиями от нескольких сотен килоэлектронвольт до мегаэлектронвольт сечение рассеяния становится малым, конус затенения – узким и нейтрализация перестает играть существенную роль [8]. Поскольку эффективная нейтрализация и большая ширина конусов затенения являются основными причинами поверхностной чувствительности метода СРМИ, то метод СРБИ представляет собой объемный метод исследования и в основном используется для анализа приповерхностных областей твердого тела.

Однако ряд эффектов, проявляющихся в спектрах РБИ, позволяет также использовать его для исследования поверхностных слоев. К таким эффектам относится эффект «каналирования» при падении ионов в направлении кристаллических осей кристалла, сопровождающийся появлением острого пика рассеяния ионов на атомах

первого атомного слоя при затенении атомов всех нижележащих слоев.

Таблица 4.1. Сравнение основных характеристик методов СРМИ и СРБИ

Характеристика	СРМИ	СРБИ
Энергия первичных ионов	0.2÷2.0 кэВ	0.1÷2.0 МэВ
Глубина анализируемого слоя	1÷2 ML: анализ первого атомного слоя	Сотни нанометров: анализ толщины тонких пленок, профили концентрации
Ширина линий	10÷50 эВ, упруго рассеянные ионы	Сотни эВ, существенный вклад неупругого рассеяния
Эффект нейтрализации	До 99% первичного пучка	Практически отсутствует
Чувствительность	$10^{-4} \div 10^{-3}$ ML	$10^{-2} \div 10^{-1}$ ML
Получаемая информация	Элементный состав; структура поверхностной кристаллической решетки; характер роста конденсата; в ряде случаев – химический состав	Толщина тонких пленок; профиль концентрации по глубине; структура (аморфн./крист.)

Это позволяет использовать метод СРБИ для исследования поверхностной релаксации (см. раздел 4.8), а также структуры приповерхностных слоев образца (аморфная или кристаллическая). Метод СРБИ с энергиями ионов порядка мегаэлектронвольт называют еще методом обратного резерфордского рассеяния (ОРР) и широко используют для анализа толщины тонких пленок и распределения концентрации элементов по глубине. Этот метод также может использоваться для определения поверхностной концентрации атомов в нанокластерах на поверхности подложки, однако в этом случае получаемая информация представляет собой интегральную величину и может быть представлена в виде так называемой *номинальной* толщины, т.е. толщины сплошной пленки, получающейся при равномерном «размазывании» атомов кластеров по поверхности подложки. Основные характеристики методов СРМИ и СРБИ приведены в табл. 4.1.

4.8. Использование метода СРМИ в исследовании наноструктур и поверхности твердого тела

4.8.1. Исследование *in situ* эволюции электронной структуры наноразмерных слоев HfO_2 при отжиге в вакууме

Помимо информации об элементном составе и структуре поверхности, в ряде случаев спектры рассеяния медленных ионов содержат информацию об электронной структуре поверхностных слоев. Так, при исследовании методом СРМИ сверхтонких (~ 5 нм) слоев соединений гафния на поверхности кремния было обнаружено, что спектры рассеяния ионов He^+ с энергией в диапазоне 300-900 эВ на поверхности HfO_2 качественно отличаются от спектров рассеяния на поверхности металлического Hf и HfSi_2 (рис.4.17)³⁶⁾.

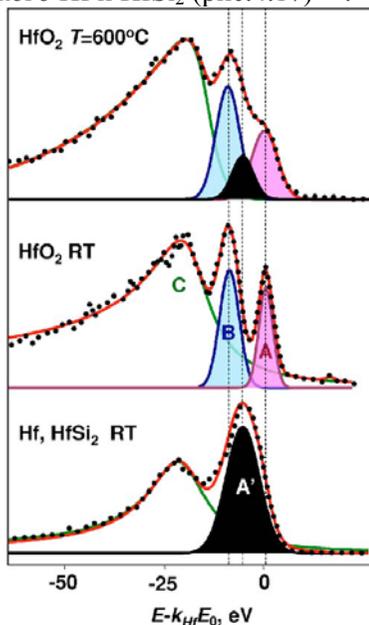


Рис.4.17. Спектры рассеяния ионов He^+ с энергией $E_0=500$ эВ на поверхности Hf, HfSi_2 и HfO_2 при комнатной температуре и $T=600$ °С. Обсуждение тонкой структуры спектров (пики A, A', B и C) – см. в тексте³⁷⁾

Пик A в спектре HfO_2 отвечает упругому рассеянию ионов He^+ на поверхностных атомах Hf. Широкий асимметричный пик C, сдвигающийся влево с увеличением энергии падающих ионов, от-

³⁶⁾ А. Zenkevich, Yu. Lebedinski, M. Pushkin, V.N. Nevolin // Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 172903.

вечает рассеянию на более глубоких атомных слоях, и может быть описан в рамках теории многократного рассеяния³⁷⁾. Узкий пик *B*, отстоящий на ~9 эВ от пика упругого рассеяния, можно объяснить потерей энергии на возбуждение валентных электронов в зону проводимости HfO₂ вследствие перекрытия в процессе рассеяния электронных оболочек иона (He⁺) и атома-рассеивателя (Hf) и перестройки электронных уровней системы He-Hf. В спектрах металлического Hf и HfSi₂ вместо пиков *A* и *B* наблюдается пик *A'*, слегка смещенный относительно пика упругого рассеяния *A*, что можно объяснить потерей энергии на возбуждение валентных электронов Hf в свободные состояния выше уровня Ферми. Наблюдаемая «тонкая» структура спектров РМИ была использована для исследования электронной структуры слоев HfO₂ при вакуумном отжиге до $T = 900^\circ\text{C}$. Как видно из рис. 4.17, отжиг приводит к уширению и изменению соотношения интенсивностей линий *A* и *B*, а также к исчезновению провала между ними, что можно объяснить появлением линии *A'*, отвечающей рассеянию на атомах Hf в металлическом состоянии. Такая структура спектров может свидетельствовать об эффективной «металлизации» поверхности HfO₂ вследствие образования большого числа дефектов (вакансий по кислороду) с электронными состояниями внутри запрещенной зоны оксида гафния при десорбции кислорода в процессе вакуумного отжига. Отметим, что согласно данным РФЭС, образования объемной фазы металлического Hf в слое HfO₂ при отжиге не происходит.

4.8.2. Исследование начальной стадии окисления поверхности никеля

Поверхностная чувствительность методики СРМИ была успешно использована при исследовании взаимодействия кислорода с поверхностью Ni³⁸⁾. При субмонослойных покрытиях поверхности Ni атомами кислорода интенсивность спектральной линии рассеяния ионов на атомах Ni пропорциональна поверхностной концентрации рассеивающих атомов. Следовательно, по изменению интенсивно-

³⁷⁾ О.В. Firsov, Е.С. Mashkova, V.A. Molchanov // Radiat. Eff. 18 (1973) p. 257.

³⁸⁾ В.Д. Борман, Е.П. Гусев, Ю.Ю. Лебединский, А.П. Попов, В.И. Троян // ЖЭТФ 95 (1989) с.1378.

сти сигнала СРМИ можно судить о структурных изменениях в верхнем атомном слое поверхности.

На рис.4.18 приведены экспериментальные зависимости нормированной на сигнал от чистой подложки Ni интенсивности ионов He^+ с энергией 1 кэВ, упруго рассеянных на поверхностных атомах Ni, от экспозиции поверхности кислородом ε при температурах 300 и 550 К³⁹⁾.

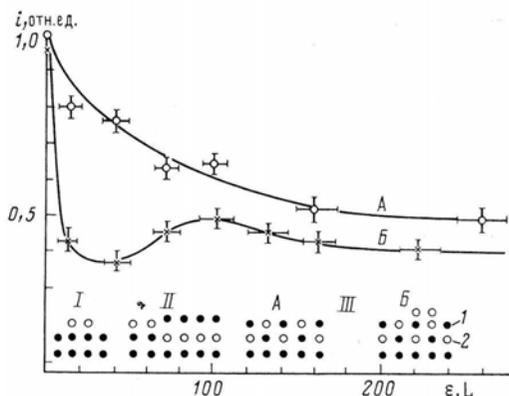


Рис. 4.18 Интенсивность i спектральной линии ионов He^+ , рассеянных на поверхности Ni при экспозиции в атмосфере кислорода, нормированная на интенсивность сигнала от чистой подложки Ni как функция экспозиции ε при $p = 10^{-6}$ Торр в случае $T=550$ (A) и 300 К (B). На вставке изображена атомная структура приповерхностной области (вид сбоку): 1 – атомы Ni, 2 – атомы O³⁹⁾

Немонотонное поведение зависимости $i(\varepsilon)$ можно объяснить фазовым переходом кислорода из хемосорбированного состояния в островки NiO посредством проваливания под поверхностный слой атомов Ni с одновременной перестройкой провалившегося кислорода в оксидную структуру с решеткой типа NaCl. Действительно, величина i пропорциональна концентрации рассеивающих атомов (т.е. концентрации ns , расположенных на поверхности атомов Ni). Наблюдаемое уменьшение величины i (и, следовательно, ns) при $\varepsilon < 30$ L можно объяснить “затенением” поверхностных атомов никеля расположенными сверху атомами кислорода в хемосорбированном состоянии. При $\varepsilon = 30-100$ L с ростом экспозиции имеет место возрастание величины i , что свидетельствует об увеличении ns . При $\varepsilon > 200$ L, когда поверхность образца представляет собой мо-

нослойную оксидную пленку, величина i стремится к предельному значению $i_{\text{нас}}=0.41$. При $T>500$ К предельное значение интенсивности равняется $i_{\text{нас}}=0.5$, что совпадает с характерным значением для объемного оксида никеля со структурой типа NaCl. Поэтому можно предполагать, что образующийся на поверхности оксид имеет структуру типа NaCl. Наличие оксидной фазы NiO также подтверждается данными РФЭС.

4.8.3. Возбуждение электрон-дырочных пар в процессе рассеяния ионов на поверхности нанокластеров Au

Как говорилось в главе 2, внезапное появление положительного заряда в ферми-системе приводит к изменению ее основного состояния, сопровождающемуся возбуждением электрон-дырочных пар вблизи поверхности Ферми, спектр которых носит сингулярный характер. Этот эффект, называемый «инфракрасной катастрофой», наблюдается в рентгеновских фотоэлектронных спектрах остовных уровней металлов (см. раздел 2.6.1), а также в спектрах поглощения и эмиссии рентгеновского излучения³⁹⁾. Индекс сингулярности Андерсона α , описывающий сингулярный спектр электрон-дырочных возбуждений, определяется плотностью электронных состояний и взаимодействием электронов с возбуждающим положительным зарядом, что позволяет использовать его при исследовании электронной структуры металлов и нанокластеров металлов. Так, в разделе 2.8 были приведены экспериментальные зависимости индекса сингулярности от размера нанокластеров Au и Cu, полученные из анализа РФЭ спектров остовных уровней атомов нанокластеров.

В качестве возбуждающего потенциала $e-h$ пар может быть также использован кулоновский потенциал иона He^+ , рассеивающегося на поверхности металла при исследовании методом СРМИ⁴⁰⁾. Изменяя кинетическую энергию ионов, можно наблюдать возбуждения коллективных мод в широком диапазоне энергий и импульсов от плазмонов до квазичастиц ($e-h$ пар), и выделить область энергий, в которых возбуждаются лишь $e-h$ пары, что принципиально невозможно сделать в случае РФЭС. Измеряемой величиной в этом

³⁹⁾ P.H. Citrin, G.K. Wertheim, M. Shlütter // Phys. Rev. B 20 (1979) p.3067.

⁴⁰⁾ См.: В.Д. Борман, В.В. Лебидько, М.А. Пушкин, И.Ю. Смулов, В.Н. Тронин, В.И. Троян // Письма в ЖЭТФ 80 (2004) с.633.

случае является спектр рассеянных ионов, неупруговзаимодействующих с электронами проводимости.

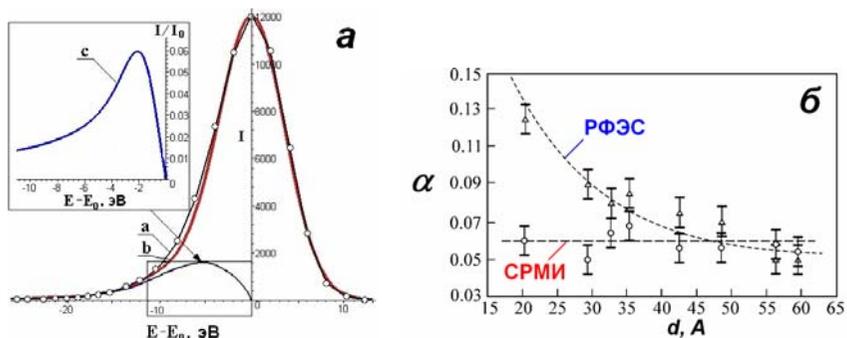


Рис. 4.19. Экспериментальный спектр рассеяния ионов He^+ с энергией 0.5 кэВ на нанокластерах Au со средним размером $\langle d \rangle \approx 6$ нм на поверхности ВОПГ(0001) и его аппроксимация функцией вида (2.46). На вставке показана разность функций вида (2.46) с индексом сингулярности $\alpha=0.05$ и $\alpha=0$, условно иллюстрирующая вид спектра электрон-дырочных возбуждений (а); зависимости индекса сингулярности α для нанокластеров Au на поверхности ВОПГ(0001) от их среднего размера d , полученные из анализа формы линий рентгеновских фотоэлектронных спектров и спектров рассеяния медленных ионов He^{+41} (б)

Поскольку метод СРМИ чувствителен лишь к поверхности (~ 1 монослой), исследования асимметрии спектров рассеянных ионов He^+ дают информацию об индексе сингулярности, а значит и спектре возбуждённых $e-h$ пар в поверхностных электронных состояниях, которые отличаются от объёмных.

На рис. 4.19, а представлен экспериментальный спектр рассеяния медленных ионов He^+ на нанокластерах Au, имеющий асимметричную форму линии, которую можно описать сверткой сингулярной функции Дониаха–Шуньича с функцией Гаусса (см. выражение (2.46)). Проведенные одновременно исследования нанокластеров Au с помощью РФЭС, асимметрия в спектрах которых определяется электронными состояниями на длине свободного пробега фотоэлектрона (нескольких монослоев), позволили выделить в индексе сингулярности α вклад поверхностных и объёмных электронных состояний у поверхности Ферми в зависимости от размера нанокластера. Установлено, что индекс сингулярности, определяемый поверхностными состояниями в нанокластерах во всём диапазоне размеров (20–60 Å), в пределах погрешности не изменяется, в то

время как величина α , обусловленная объёмными электронными состояниями, увеличивается почти в три раза при уменьшении размера нанокластера (см. рис.4.19, б). Этот результат не может быть объяснен с позиции перераспределения вкладов поверхностных и объёмных состояний с изменением размера нанокластера, что, по-видимому, свидетельствует об изменении зонной структуры в нанокластерах размером 2-3 нм, а не только плотности электронных состояний вблизи поверхности Ферми ⁴¹⁾.

4.8.4. Исследование релаксации поверхности Ag(111) при нагреве методом СРБИ

Метод рассеяния ионов с энергиями ~ 100 кэВ (MEIS) не обладает такой поверхностной чувствительностью, как метод СРМИ, вследствие того, что в спектре регистрируются ионы, рассеивающиеся на более глубоких атомах поверхностных слоев.

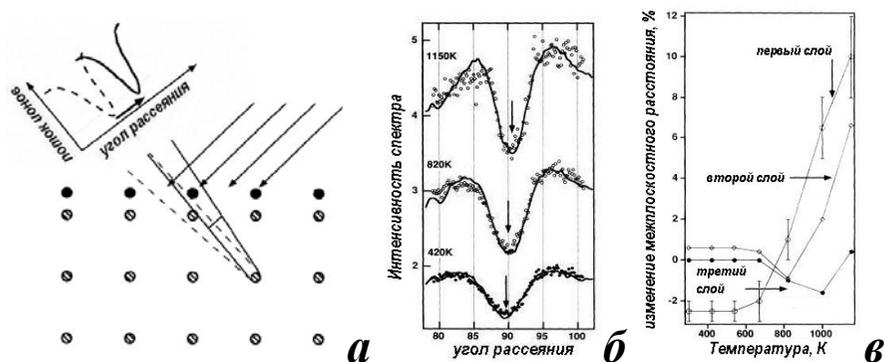


Рис. 4.20. Схематическое изображение эффекта блокировки при рассеянии ионов средних энергий: релаксация поверхностного атомного слоя приводит к изменению угла рассеяния, отвечающего блокировке (а); угловые спектры рассеяния ионов H^+ с энергией 97.5 кэВ на поверхности Ag(111) при температурах $T=420, 820$ и 1150 K, демонстрирующие сдвиг угла блокировки (б); температурная зависимость изменения межплоскостного расстояния относительно объемного значения для трех атомных слоев поверхности Ag(111) (в). Публикуется с любезного разрешения профессора Т. Густафсона⁴¹⁾

⁴¹⁾ P. Statiris, H.C. Lu, T. Gustafsson // Phys. Rev. Lett. 72 (1994) p.3574.

Эта особенность позволяет использовать метод СРБИ для исследования релаксации поверхности, что схематически показано на рис.4.20, *а*.

Определение расстояния между атомными плоскостями поверхностного слоя основано на эффекте блокировки, когда при определенном угле рассеяния ионы, рассеянные на втором слое атомов, блокируются атомами первого атомного слоя. Таким образом, измерение угловой зависимости спектра рассеянных ионов позволяет определить межплоскостное расстояние.

Данный метод был использован при исследовании релаксации поверхности Ag(111) при различных температурах. Угловые зависимости интенсивности сигнала ионов H^+ с энергией 97.5 кэВ, рассеянных на поверхности Ag(111) при температурах $T=420, 820$ и 1150 К показаны на рис. 4.20, *б*. Сдвиг минимума в сторону больших углов при увеличении температуры свидетельствует об увеличении расстояния между первым и вторым атомными слоями поверхности. На рис.4.20, *в* приведены температурные зависимости межплоскостных расстояний, полученные из анализа спектров рассеяния. Видно, что при низких температурах релаксация приводит к сжатию атомных слоев, а при $T>700$ К происходит их растяжение. При температурах $T\sim 1000$ К наблюдается аномально большое увеличение межплоскостного расстояния⁴²⁾.

4.9. Контрольные вопросы к главе 4

1. Каков физический механизм, обеспечивающий высокую чувствительность метода СРМИ?
2. Оцените кинематический фактор при рассеянии ионов He^+ на поверхности Ni при угле рассеяния ионов $\theta = 125^\circ$.
3. Каковы механизмы нейтрализации? Оцените вероятность нейтрализации ионов He^+ при рассеянии на поверхности Ni, если нормальная составляющая скорости ионов $v_{\perp} = 2 \cdot 10^7$ см/с.
4. Проанализируйте выражение для интенсивности спектральной линии рассеянных медленных ионов. Какова должна быть зависимость $I(E_0)$, где E_0 – энергия первичных ионов He^+ ?
5. Выведите выражение для кинематического фактора k .
6. Прокомментируйте появление двузначности (\pm) в зависимости $k(\theta, \mu)$.

Глава 5. Сканирующая зондовая микроскопия

5.1. Введение

В предыдущих разделах мы рассматривали спектроскопические методы, позволяющие получать информацию главным образом об элементном и химическом составе наноструктур и поверхностных слоев образца. Второй важнейшей задачей исследования поверхности является определения геометрического расположения атомов относительно друг друга и нижележащих слоев. В эту задачу входит:

- определение симметрии расположения атомов (поверхностной кристаллической решетки);

- определение расположения атомов в элементарной ячейке поверхностной решетки.

Эти задачи решаются микроскопическими и дифракционными методами исследования поверхности, к которым относятся:

- сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ, включая СТМ и АСМ);

- сканирующая (растровая) электронная микроскопия (СЭМ/РЭМ);

- просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ);

- дифракция медленных электронов (ДМЭ).

К методам исследования поверхности и наноструктур, позволяющим анализировать взаимное расположение атомов, можно также отнести спектроскопию окологороговой области края поглощения рентгеновского излучения (XANES).

В данной главе мы будем рассматривать группу методов СЗМ, дающих возможность прямого наблюдения атомов поверхности. Методы СЗМ включают в себя:

- сканирующую туннельную микроскопию (СТМ);

- атомно-силовую микроскопию (АСМ);

- электронно-силовую микроскопию (ЭСМ);
- магнитно-силовую микроскопию (МСМ), а также их разновидности.

Основы метода СЗМ были заложены Гердом Биннигом (Gerd Binnig) и Генрихом Рорером (Heinrich Rohrer) из исследовательской лаборатории компании ИВМ в 1981 году, которые по праву считаются первооткрывателями метода СТМ.

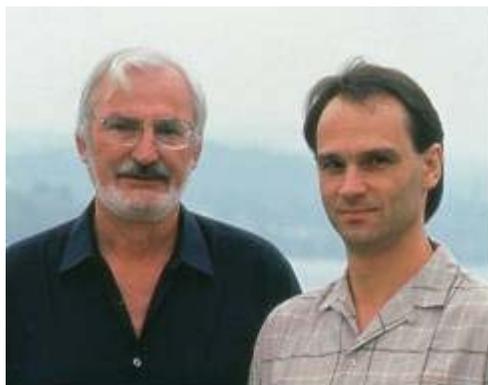


Рис.5.1. Генрих Рорер (р.1933) (слева) и Герд Бинниг (р. 1947) (справа), изобретатели сканирующего туннельного микроскопа (Нобелевская премия по физике «за изобретение сканирующего туннелирующего микроскопа», 1986 г.)⁴²⁾

В 1986 г. Бинниг и Рорер разделили половину Нобелевской премии по физике «за изобретение сканирующего туннелирующего микроскопа». Другую половину премии получил Эрнст Руска за работу над электронным микроскопом. Награждая премией Биннига и Рорера, представитель Шведской королевской академии наук заявил: «Очевидно, что эта техника обещает чрезвычайно много и что мы до сих пор были свидетелями лишь начала ее развития. Многие исследовательские группы в различных областях науки пользуются сейчас сканирующим туннелирующим микроскопом. Изучение поверхностей является важной частью физики, особенно необходимой в физике полупроводников и в микроэлектронике. В химии поверхностные реакции тоже играют важную роль, например в катализе. Можно, кроме того, фиксировать органические молекулы на поверхности и изучать их строение. Среди прочих приложений эту технику можно использовать для исследования молекул ДНК». Вспоминая о том, что он чувствовал, узнав о награжде-

⁴²⁾ Фото с сайта: <http://www.kfki.hu/~cheminfo/hun/teazo/naptar/binnig.html>

нии, Бинниг отметил: «Это было прекрасно и ужасно одновременно», поскольку это было признанием большого успеха, но одновременно означало завершение «захватывающего открытия».

Методы СЗМ входят в большую группу микроскопических методов, однако только они позволяют «увидеть» отдельные атомы поверхности твердого тела.

Развитие микроскопических методов берет свое начало в XV веке от изобретения увеличительного стекла. В XVII веке Левенгуком был изобретен первый оптический микроскоп, который позволил установить существование отдельных клеток, микробов и бактерий. Однако сколь совершенными ни были бы оптические микроскопы, они никогда не позволят разрешить отдельные атомные структуры, поскольку длина волны видимого света почти в 2000 раз больше размер атома ($\lambda \sim 6000 \text{ \AA}$, $d \sim 3 \text{ \AA}$). Попытка рассмотреть атомы в оптический микроскоп аналогична попытке заметить на теннисном корте трещину толщиной в человеческий волос судя по отскоку теннисного мяча!

Открытие квантовой механики и волновых свойств электрона в 1920-х годах послужило основой создания электронных микроскопов, работающих на принципе дифракции. Электронная микроскопия высокого разрешения позволяет видеть атомные плоскости и ряды, измерять межплоскостное расстояние, однако увидеть отдельно стоящий атом дифракционные методы не позволяют.

Чтобы сравнить характеристики по пространственному разрешению различных микроскопических методов, рассмотрим рис.5.2 Как видно из рисунка, наилучшим разрешением в плоскости обладают методы ПЭМ и СЗМ, однако первый заметно уступает второму по разрешению по высоте. Методы СЗМ дают уникальную возможность получения изображения поверхности с атомным разрешением по всем трем координатам.

Благодаря своим уникальным возможностям после своего изобретения метод СТМ получил бурное развитие, породив целую группу методов СЗМ. Уникальные возможности СЗМ заключаются в следующем:

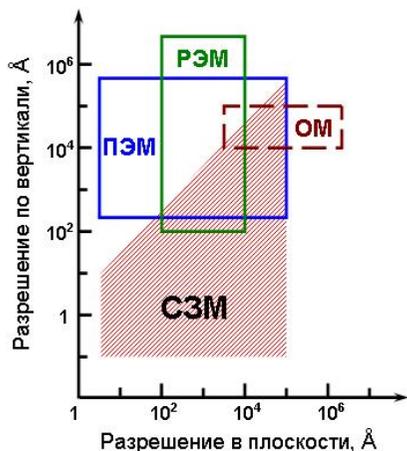


Рис.5.2. Сопоставление пространственного разрешения различных микроскопических методов: оптическая микроскопия (ОМ), растровая электронная микроскопия (РЭМ), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ) ⁴³⁾

1) постространственное разрешение в плоскости поверхности $\sim 1 \text{ \AA}$, в перпендикулярном направлении (по высоте) $\sim 0.1 \text{ \AA}$;

2) отсутствие необходимости работы в условиях СВВ; возможность проведения исследований на атмосфере и в жидкости (в этом случае атомное разрешение достигается не всегда);

3) плучение информации о профиле поверхности, ее шероховатости, твердости, намагниченности, локальной работе выхода, плотности электронных состояний с атомным разрешением;

4) возможность работы в широком диапазоне температур $T = 4 \div 1000 \text{ K}$;

5) возможность создания комбинированных исследовательских комплексов (например. РЭМ-СТМ);

6) широкий спектр исследуемых образцов (проводящие, непроводящие, магнитные, биологические).

Методы СЗМ нашли самое широкое применения в различных областях науки и техники:

- физика и химия поверхности на атомном уровне (адсорбция и рост островковых пленок, нанокатализ, поверхностные дефекты);

⁴³⁾ Й. Кук, П. Силверман // Приборы для науч. исслед., 2 (1989) с.3.

- нанотехнологии (исследование наноструктур, нанокластеров, фуллеренов, нанотрубок, атомная и молекулярная сборка, манипулирование атомами на поверхности);

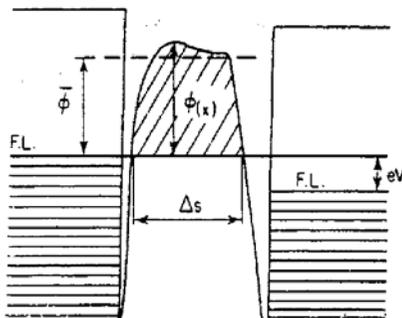
- биология и медицина (исследования вирусов, молекул ДНК и их реакции на различные внешние факторы).

В следующих разделах будут рассмотрены физические основы и применение двух методов группы СЗМ – метода сканирующей туннельной микроскопии и метода атомно-силовой микроскопии.

5.2. Физические основы СТМ

Метод СТМ основан на эффекте туннелирования электрона через потенциальный барьер между поверхностью исследуемого образца и зондом микроскопа и позволяет исследовать профиль распределения электронной плотности по поверхности образца.

Рис.5.3. Энергетическая диаграмма туннельного контакта двух проводников с потенциальным барьером $\varphi(x)$ произвольной формы, иллюстрирующая основные характеристики туннельного контакта: $\bar{\varphi}$ – средняя высота барьера, d – ширина части потенциального барьера, находящейся выше уровня Ферми (F.L.), входящей выше уровня Ферми (F.L.), V – напряжение, приложенное к правому электроду, сдвигающее его уровень Ферми вниз относительно уровня Ферми левого электрода⁴⁴⁾



Зонд СТМ представляет собой тонкую проводящую иглу с радиусом закругления острия ~ 10 нм. Рассмотрим в качестве примера туннелирование электрона через вакуумный зазор между двумя металлами. Пусть d – расстояние между зондом и образцом (ширина потенциального барьера), а φ_s и φ_t – работа выхода материала образца и зонда соответственно. Тогда средняя высота потенциального барьера может быть записана как $\bar{\varphi} = (\varphi_s + \varphi_t) / 2$. Энергетиче-

⁴⁴⁾ J.A. Kubby, J.J. Boland // Surf.Sci. Rep. 26 (1996) p.61.

ская диаграмма, иллюстрирующая данные характеристики туннельного барьера, представлена на рис.5.3. Вследствие перекрытия хвостов волновых функций электронов в образце и зонде возможен туннельный эффект, т.е. переход электрона из заполненного состояния одного из проводников в свободное состояние другого.

В том случае, когда образец и зонд электрически соединены друг с другом или заземлены, происходит выравнивание их химических потенциалов (уровней Ферми) и туннельный ток отсутствует, поскольку все состояния ниже уровня Ферми заполнены. Если на один из электродов (образец или зонд) приложить относительно другого потенциал V , тогда его уровень Ферми сместится и станет возможно туннелирование электронов в свободные состояния выше уровня Ферми. Направление туннельного тока между зондом и образцом зависит от знака прикладываемого потенциала. Пусть для определенности зонд остается заземленным, а потенциал подается на образец. Тогда если $V > 0$, то уровень Ферми образца смещается вниз и происходит туннелирование электронов из заполненных состояний материала зонда с энергиями от E_F^t до $E_F^t + eV$ в свободные состояния образца с энергиями от E_F^s до $E_F^s - eV$ (отсчет энергии ведется относительно уровня вакуума). В случае $V < 0$ уровень Ферми образца смещается вверх и туннелирование происходит из заполненных состояний образца в свободные состояния зонда. Данные процессы схематически проиллюстрированы на рис.5.4 в виде энергетических диаграмм.

Рассмотрим одномерную задачу о туннелировании свободного электрона с энергией E через прямоугольный потенциальный барьер высотой V_0 и шириной d . Решение уравнения Шредингера для волновой функции электрона $\psi(x)$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + (V(x) - E)\psi = 0$$

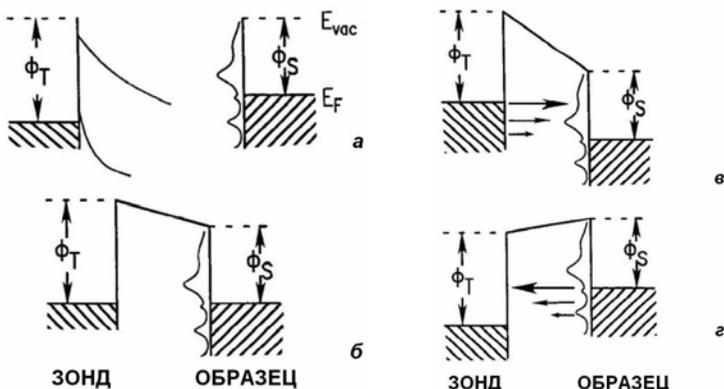


Рис.5.4. Энергетические диаграммы туннельного контакта между металлическим зондом и образцом: *a* – не имеющие электрического контакта зонд и образец; *б* – разделенные туннельным барьером зонд и образец в равновесном состоянии после приведения их в электрический контакт друг с другом; *в* – на образец относительно зонда подан положительный потенциал, электроны туннелируют из зонда в образец; *г* – на образец подан отрицательный потенциал, электроны туннелируют из образца в зонд. E_{vac} – уровень вакуума, E_F – уровень Ферми, ϕ_T и ϕ_S – работы выхода материала зонда и образца соответственно. Схематически также показана плотность электронных состояний образца ⁴⁵⁾

имеет вид

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + Be^{-ikx} & (x < 0), \\ Ce^{\kappa x} + De^{-\kappa x} & (0 < x < d), \\ Fe^{ikx} & (x > d), \end{cases} \quad (5.1)$$

где $k = \sqrt{2mE} / \hbar$ и $\kappa = \sqrt{2m(E - V_0)} / \hbar$. Коэффициенты A , B , C , D и F в выражении (5.2.1) определяются из условия непрерывности волновой функции и ее производной.

В области внутри потенциального барьера ($0 < x < d$) волновая функция электрона экспоненциально затухает с постоянной затухания $1/\kappa$. Для электрона на уровне Ферми металла с работой выхода $\phi \sim 5$ эВ длина затухания составляет $1/\kappa = \hbar / \sqrt{2m\phi} \sim 1 \text{ \AA}$.

⁴⁵⁾ R.J. Hamers // Annu. Rev. Phys. Chem. 40 (1989) p.531.

Схематическое изображение волновой функции электрона при туннелировании через барьер приведено на рис.5.5.

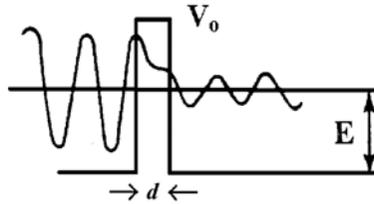


Рис.5.5. Волновая функция ψ электрона с кинетической энергией E , туннелирующего через прямоугольный потенциальный барьер высотой V_0 и шириной d . Электрон движется через барьер слева направо. Слева от барьера волновая функция электрона осциллирует. Внутри барьера волновая функция экспоненциально затухает с длиной затухания, типичное значение которой составляет $1/\kappa = \hbar/\sqrt{2m\varphi} \sim 1 \text{ \AA}$ при работе выхода $\varphi = 4.5 \text{ эВ}$. Справа от барьера волновая функция электрона вновь является осциллирующей ⁴⁵⁾

Коэффициенты A , B , C , D и F в выражении (5.1) определяются из условия непрерывности волновой функции и ее производной. Для барьера, ширина которого много больше длины затухания ($d \gg 1/\kappa$) коэффициент пропускания $T = |F/A|^2$ представляется в виде ⁴⁵⁾:

$$T \approx \frac{16k^2\kappa^2}{k^2 + \kappa^2} e^{-2\kappa d}, \quad (5.2)$$

так что вероятность туннелирования электрона через потенциальный барьер экспоненциально зависит от его ширины. Именно эта экспоненциальная зависимость и определяет возможность получения методом СТМ изображения поверхности с атомным разрешением. Действительно, при увеличении ширины барьера (расстояния между зондом и образцом) на $\Delta d \sim 1 \text{ \AA}$ туннельный ток уменьшится в $e^2 \approx 7$ раз:

$$\frac{I(d)}{I(d + \Delta d)} = \frac{\exp(-2\kappa d)}{\exp(-2\kappa(d + \Delta d))} = \exp(2\kappa\Delta d) \sim e^2.$$

В случае одномерного потенциального барьера, плоской электронной волны и малых напряжений ($V \ll e\bar{\varphi}$) туннельный ток через барьер высотой $\bar{\varphi}$ представляется в виде:

$$I = B \left(\bar{\varphi} \exp(-Ad\sqrt{\bar{\varphi}}) - (\bar{\varphi} + eV) \exp(-Ad\sqrt{\bar{\varphi} + eV}) \right), \quad (5.3)$$

где A и B – константы. При больших напряжениях ($V \gg e\bar{\varphi}$) потенциальный барьер из прямоугольного эффективно превращается в треугольный, а его ширина становится меньше расстояния между проводниками.

Выражение (5.3) получено для свободного электрона и не учитывает плотность электронных состояний в реальном проводнике. Туннельный ток между двумя металлами с плотностью электронных состояний ρ_s и ρ_t для образца и зонда, соответственно, представляется в виде:

$$I = \frac{2\pi}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_s(\varepsilon) \rho_t(\varepsilon + eV) T(\bar{\varphi}, d, eV) [f(\varepsilon) - f(\varepsilon - eV)] d\varepsilon, \quad (5.4)$$

где $f(\varepsilon)$ – функция распределения Ферми, а $T = \exp\left(-\frac{2}{\hbar} d \sqrt{2m(\bar{\varphi} + eV/2 - \varepsilon)}\right)$ – вероятность туннелирования, экспоненциально зависящая от ширины туннельного барьера d .

В случае низких температур, когда размытием ступеньки распределения Ферми ($\sim 2kT \approx 0.05$ эВ при комнатной температуре) можно пренебречь, выражение (5.4) сводится к виду

$$I = \frac{2\pi}{\hbar} \int_{E_F}^{E_F + eV} \rho_s(\varepsilon) \rho_t(\varepsilon + eV) T(\bar{\varphi}, d, eV, \varepsilon) d\varepsilon. \quad (5.5)$$

Если плотность состояний материала зонда не имеет особенностей в области энергий, соответствующей пределам интегрирования, тогда ее можно считать постоянной и вынести за знак интеграла:

$$I = \frac{2\pi}{\hbar} \rho_t \int_{E_F}^{E_F + eV} \rho_s(\varepsilon) T(\bar{\varphi}, d, eV, \varepsilon) d\varepsilon. \quad (5.6)$$

Таким образом, туннельный ток пропорционален интегралу от плотности электронных состояний материала образца. Соотношения (5.4) и (5.5) справедливы в приближении ферми-газа, т.е. их

можно использовать при анализе туннельного тока в случае простых и благородных металлов. Вопрос об использовании этих соотношений в случае переходных металлов в настоящее время открыт.

Для оценки порядка величины туннельного тока воспользуемся следующим соотношением:

$$I \approx en\rho_s v_F STV, \quad (5.7)$$

где n – электронная плотность, v_F – скорость электрона с энергией Ферми, S – площадь туннельного контакта и V – приложенное напряжение. Выражение (5.7) учитывает, что туннельный ток определяется числом электронов с энергией порядка энергии Ферми (в интервале от E_F до $E_F + eV$), прошедших через потенциальный барьер с вероятностью T за единицу времени. При типичных значениях $n \sim 10^{22}$ см⁻³, $\rho_s \sim 0.5$ эВ⁻¹, $v_F \sim 10^8$ см/с, $S \sim a^2 \sim 10^{-15}$ см², $V \sim 1$ В и $T = \exp(-2\kappa d) \sim 10^{-4}$ при $\kappa \sim 10$ нм⁻¹ и $d \sim 0.4$ нм получаем $I \sim 10$ нА.

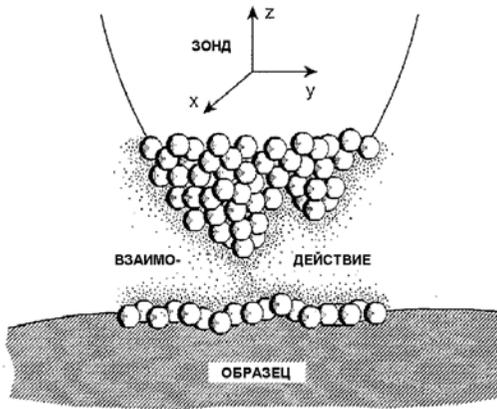
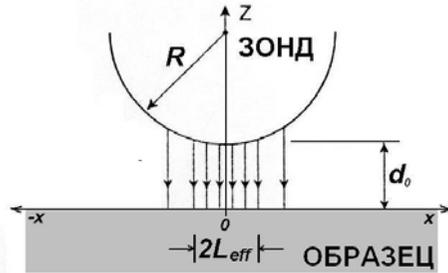


Рис.5.6. Схематическое изображение туннельного перехода между зондом сканирующего туннельного микроскопа и поверхностью ⁴⁵⁾

В данном случае нами предполагалось, что весь туннельный ток собирается с области размером порядка одного атома. В идеальном случае это соответствует зонду микроскопа, на острие которого находится лишь один атом металла (рис.5.6). В действительности радиус закругления проводящего острия сильно зависит от метода его изготовления и в лучших случаях составляет $R \sim 10$ нм. Однако,

как показывает эксперимент, даже в этом случае удастся получить изображение поверхности с атомным разрешением. Чтобы продемонстрировать такую возможность, рассмотрим задачу о распределении туннельного тока между плоской поверхностью образца и острием зонда туннельного микроскопа ⁴⁶⁾. Для простоты будем считать, что острие имеет форму полусферы с радиусом R (рис.5.7).

Рис.5.7. Моделирование острия зонда полусферой радиуса R для оценки латерального разрешения методики СТМ. Расстояние между вершиной острия зонда и поверхностью образца d_0 , величина $2L_{eff}$ отвечает диаметру круга, через площадь которого протекает 50% туннельного тока ⁴⁷⁾



Направим ось z вдоль поверхности, а за ноль положим координату центра острия. Пусть ток в центре острия составляет $I(0) = I_0 \exp(-2\kappa d_0)$, где d_0 – расстояние от центра острия до поверхности образца. Зависимость расстояния между плоской поверхностью образца и полусферической поверхностью острия от расстояния от центра острия имеет вид $d(x) = d_0 + R - \sqrt{R^2 - x^2}$. Тогда распределение тока вдоль поверхности выражается как $I(x) = I_0 \exp(-2\kappa d(x)) = I(0) \exp\left[-2\kappa R\left(1 - \sqrt{1 - x^2/R^2}\right)\right]$. Воспользовавшись малостью $x \ll R$ и разложив корень в ряд Фурье, получаем: $I(x) = I_0 \exp(-2\kappa d(x)) = I(0) \exp(-\kappa x^2/R)$. Туннельный ток I_L с области, охватываемой радиусом L , можно найти, проинтегрировав выражение $I(x)$ по углу ϕ от 0 до 2π и по расстоянию z от 0 до L :

$$\begin{aligned}
 I_L &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^L dx I(x) = 2\pi \sqrt{R/\kappa} I(0) \int_0^{L\sqrt{\kappa/R}} \exp(-y^2) dy = \\
 &= 2\pi \sqrt{R/\kappa} \cdot I(0) \cdot \text{Erf}\left(L\sqrt{\kappa/R}\right),
 \end{aligned}$$

⁴⁶⁾ S.F. Alvarado // Surface Review and Letters, 2 (1995) p.607.

где $\text{Erf}(x) = \int_0^x e^{-y^2} dy$ – интеграл ошибок. Полный туннельный ток

$I_{tot} = I_{L=\infty} = 2\pi\sqrt{R/\kappa} \cdot I(0)$. Тогда доля туннельного тока, протекающего через площадь круга диаметром $2L$, есть

$$\frac{I_L}{I_{tot}} = \text{Erf}(L\sqrt{\kappa/R}).$$

В соответствии с полученным выражением, при характерных значениях $R \sim 10$ нм и $\kappa \sim 10$ нм⁻¹ 50% туннельного тока протекает с области, охватываемой тремя атомами поверхности ($2L_{eff} \sim 1$ нм).

Режимы работы СТМ

При сканировании поверхности образца зондом туннельного микроскопа (т.е. перемещении зонда в плоскости поверхности образца) измеряется протекающий в электрической цепи «зонд-образец» туннельный ток. Экспоненциальная зависимость туннельного тока от расстояния между зондом и атомом поверхности позволяет использовать его в качестве величины, характеризующей это расстояние. На практике для этого используется цепь обратной связи, в которой изменение туннельного тока связывается с перемещением зонда микроскопа в направлении перпендикулярном поверхности образца: при уменьшении/увеличении туннельного тока обратная связь приближает/отводит зонд от поверхности до тех пор, пока не восстановится изначально заданное значение тока. Коэффициент обратной связи определяет степень «отслеживания» иглой изменения туннельного тока. При этом принято различать два крайних режима работы микроскопа: топографический режим и токовый режим.

В *топографическом режиме* коэффициент обратной связи велик и зонд при сканировании перемещается в перпендикулярном к поверхности направлении в соответствии с изменением электронной плотности поверхности исследуемого образца. При этом туннельный ток остается постоянным на всем протяжении сканирования (рис.5.8,а). Таким образом, изменение координат зонда в трех направлениях при сканировании создает трехмерную картину распределения электронной плотности поверхности образца.

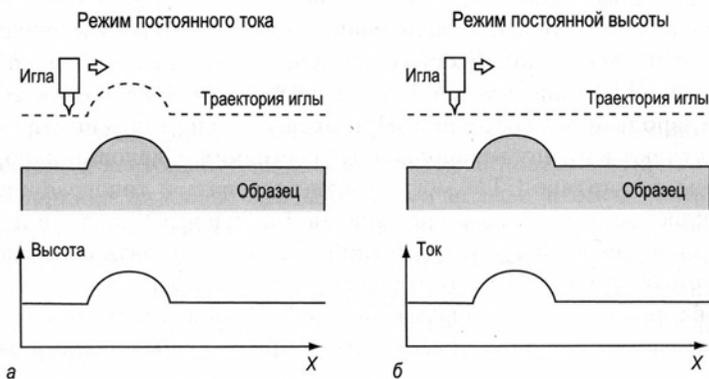


Рис.5.8. Схематическая иллюстрация работы СТМ: *а* – в режиме постоянного тока (топографический режим); *б* – в режиме постоянной высоты (токовый режим) [5]

Вместе с тем, необходимо иметь в виду, что СТМ-изображение поверхности, полученное в топографическом режиме, не всегда отражает реальное расположение атомов. Поскольку в зависимости от полярности прикладываемого между образцом и зондом напряжения происходит туннелирование либо из заполненных электронных состояний образца в свободные состояния зонда, либо из заполненных состояний зонда в свободные состояния образца, топографическая картина отражает не реальную морфологию исследуемой поверхности, а именно распределение свободных или заполненных электронных состояний. Это наиболее четко иллюстрируется на примере полупроводниковых соединений типа GaAs, для которых характерно перераспределение электронной плотности между электроположительными и электроотрицательными атомами. В зависимости от полярности приложенного напряжения получаемое изображение дает распределение либо заполненных электронных состояний (т.е. атомов As), либо свободных состояний (т.е. атомов Ga). Данный пример проиллюстрирован на рис.5.9.

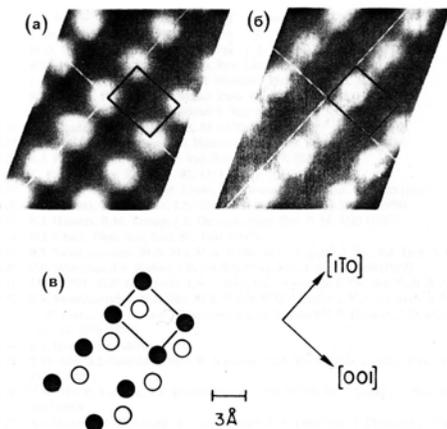


Рис.5.9. СТМ изображения поверхности GaAs(110) при положительном (а) и отрицательном (б) напряжении на образце, а также схематическая модель поверхностной решетки (в). Атомы галлия изображены в виде черных кружков, атомы мышьяка – в виде светлых ⁴⁷⁾

Другим характерным примером является поверхность (0001) кристалла высокоориентированного пиролитического графита со структурой «сот», образованных шестигранниками атомов углерода (рис.5.10). В данном кристалле параллельные атомные плоскости (0001) смещены друг относительно друга таким образом, что соседние атомы в каждом шестиграннике оказываются неэквивалентными: для трех из шести атомов атомной плоскости поверхности (атомы вида В на рис. 5.10) в нижележащем атомном слое не оказывается соответствующих атомов углерода, в результате чего электронная плотность возле них меньше, чем электронная плотность возле тех трех атомов шестигранника, для которых в следующем атомном слое имеются атомы углерода (атомы вида А, см. рис.5.10). Это приводит к тому, что в топографическом режиме СТМ - изображение поверхности ВОПГ(0001) содержит только три из шести атомов каждого шестигранника, так что размер «видимых» в СТМ шестигранников в $\sqrt{3}$ раз больше реального размера гексагональной ячейки ВОПГ.

⁴⁷⁾ R.J. Hamers, STM on semiconductors in *Scanning Tunneling Microscopy I*, Springer Series in Surface Sciences 20, Ed. by H. -J. Güntherodt and R. Wiesendanger, Berlin: Springer-Verlag, 1992. p.83.

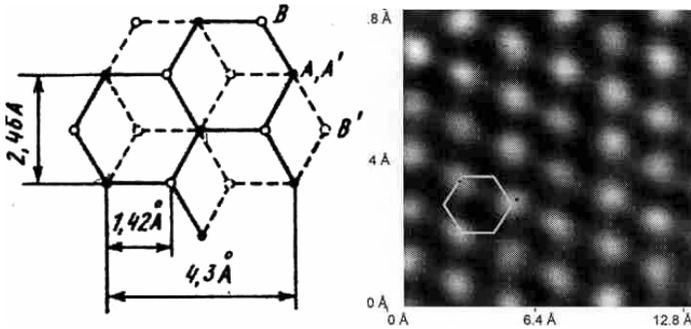


Рис.5.10. Кристаллическая структура и СТМ-изображение поверхности ВОПГ(0001). Сплошной линией, соединяющей темные точки, показана структура первого слоя (A , B) атомов углерода поверхности ВОПГ(0001). Светлые точки, соединенные пунктирной линией, изображают атомы углерода (A' , B'), лежащие во втором атомном слое, сдвинутом относительно первого слоя на 1.42 \AA . Вследствие различия электронной плотности вблизи атомов вида A и B на СТМ-изображении видны только атомы вида A ⁴⁸⁾

Только в том случае, когда плотность свободных и заполненных состояний поверхности образца одинакова, можно говорить о том, что СТМ-изображение представляет истинную топографию поверхности.

В **токовом режиме** обратная связь отключается, и сканирование происходит без изменения положения зонда в перпендикулярном к поверхности направлении (см. рис.5.8 б). Поскольку при этом, вследствие рельефа поверхности, ширина потенциального барьера при сканировании меняется, меняется и измеряемый туннельный ток. В результате получается так называемое токовое изображение поверхности. При этом следует снова иметь в виду, что такое изображение будет сильно зависеть от прикладываемого между зондом и образцом напряжения.

В идеальном случае в топографическом режиме полностью отсутствует токовое изображение, а в токовом – топографическое. На практике обычно реализуют некоторый промежуточный случай, задавая коэффициент обратной связи, отличный от нуля и единицы. При этом одновременно прописывается и топографическое, и токовое изображение. Причем при определенном подборе параметров на токовом изображении в некоторых случаях удается увидеть

⁴⁸⁾ В.С. Эдельман // ПТЭ 5 (1989) с.25.

атомную структуру, «невидимую» в топографическом режиме. Так, для примера на рис.5.11 показаны топографическое и токовое изображения поверхности ВОПГ размером $11 \times 11 \text{ \AA}$. Видно, что на токовом изображении прослеживается структура истинных шестигранников ВОПГ, отсутствующая на топографическом изображении.

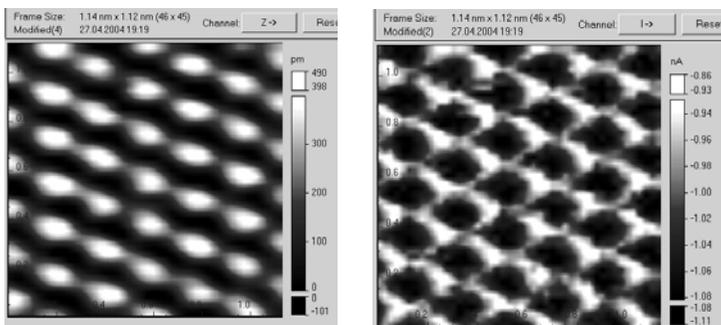


Рис.5.11. Топографическое (слева) и токовое (справа) изображения поверхности ВОПГ(0001). Размер скана $11 \times 11 \text{ \AA}$

Если в процессе сканирования в каждой точке измерять не просто туннельный ток при заданном напряжении, а зависимость $I(V)$, т.е. локальную туннельную вольт-амперную характеристику (ВАХ), тогда получится целый набор токовых изображений поверхности при разных напряжениях. Такой режим называют еще *сканирующей туннельной спектроскопией* (СТС), имея в виду «спектры» туннельного тока.

Метод СТС позволяет исследовать локальную плотность электронных состояний поверхности образца. Действительно, как следует из выражения (5.6), туннельный ток при заданном напряжении пропорционален интегралу от плотности состояний. Если продифференцировать это выражение по напряжению, тогда дифференциальная вольт-амперная характеристика будет иметь вид ⁴⁹⁾:

$$\frac{dI}{dV} \sim \rho_s(eV)T(\bar{\varphi}, d, eV, eV) + \int_{E_F}^{E_F + eV} \rho_s(\varepsilon) \frac{dT(\bar{\varphi}, d, eV, \varepsilon)}{dV} d\varepsilon, \quad (5.8)$$

⁴⁹⁾ J.A. Kubby, J.J. Boland // Surf.Sci. Rep. 26 (1996) p.61.

При небольших напряжениях $V \leq 1$ В вклад второго слагаемого в выражении (5.8) мал по сравнению с первым. Действительно, предположим для оценки, что плотность состояний образца в пределах интегрирования не изменяется: $\rho_s = \text{const}$. Тогда, дифференцируя вероятность туннелирования, получаем:

$$\frac{dI}{dV} \sim \rho_s \cdot T(\bar{\varphi}, d, eV, eV) \cdot \left[1 - \frac{dm}{\hbar^2 \kappa} eV \right].$$

Полагая для оценки $\kappa \sim 10$ нм⁻¹ и $d \sim 0.4$ нм, при $V = 1$ В получаем вклад второго слагаемого $\frac{dm}{\hbar^2 \kappa} eV \sim 0.3 < 1$. При меньших

напряжениях его вклад будет еще меньше. Таким образом, в рамках сделанных приближений можно считать, что дифференциальная ВАХ (туннельная проводимость) прямо пропорциональна плотности электронных состояний в образце, а изменение напряжения приводит к «сканированию» плотности состояний образца. При этом в зависимости от знака прикладываемого напряжения анализируются либо заполненные, либо пустые состояния. В действительности ситуация оказывается несколько сложнее и дифференциальная вольт-амперная характеристика не может интерпретироваться как плотность электронных состояний образца. Для иллюстрации на рис.5.12, а-в приведены модельная плотность электронных состояний DOS (качественно описывающая плотность состояний реконструированной поверхности Si(111)-(7x7)), а также рассчитанные с использованием выражений (5.6) и (5.8) для данной плотности состояний зависимости туннельного тока I и его производной dI/dV от приложенного между образцом и зондом напряжения V . При этом считалось, что плотность состояний материала зонда постоянна. Видно, что положение всех максимумов в дифференциальной туннельной вольт-амперной характеристике совпадает с положением пиков плотности состояний, однако их интенсивности существенно различаются. Незаполненные электронные состояния образца (область положительных напряжений $V > 0$, туннелирование электронов из занятых состояний зонда в свободные состояния образца) проявляются в спектре гораздо яснее, чем занятые электронные состояния ($V < 0$, туннелирование из заполненных состояний образца в свободные состояния зонда).

Одной из причин такого различия является влияние экспоненциально зависящей от напряжения вероятности туннелирования, входящей как множитель T в выражение для дифференциальной ВАХ (5.8). Избежать данного эффекта в определенной степени удастся, рассматривая дифференциальную логарифмическую (или нормированную на туннельную проводимость I/V) вольт-амперную характеристику $\frac{d(\log I)}{d(\log V)} = \frac{dI/dV}{I/V}$ ⁵⁰⁾:

$$\frac{dI/dV}{I/V} \sim \frac{\rho_s(eV) + \int_{E_F}^{E_F+eV} \frac{\rho_s(\varepsilon)}{T(\bar{\varphi}, d, eV, \varepsilon)} \frac{dT(\bar{\varphi}, d, eV, \varepsilon)}{dV} d\varepsilon}{\frac{1}{V} \int_{E_F}^{E_F+eV} \rho_s(\varepsilon) \frac{T(\bar{\varphi}, d, eV, \varepsilon)}{T(\bar{\varphi}, d, eV, eV)} d\varepsilon}. \quad (5.9)$$

Вероятность туннелирования входит в выражение (5.9) в виде отношения $T(eV, \varepsilon)/T(eV, eV)$, что сокращает ее экспоненциальную зависимость от напряжения. Как видно из рис.5.12, ζ , логарифмическая дифференциальная ВАХ имеет гораздо более ярко выраженные особенности структуры плотности состояний, чем обычная дифференциальная ВАХ.

Другая причина наблюдаемого различия плотности состояний и нормированной дифференциальной ВАХ в области отрицательных напряжений заключается в том, что при $V < 0$ туннельный ток в рассматриваемом диапазоне напряжений, главным образом, определяется электронами, туннелирующими из заполненных состояний непосредственно под уровнем Ферми образца и в гораздо меньшей степени – электронами, туннелирующими из нижележащих электронных состояний ⁵⁰⁾. Проведенный анализ основан на соотношениях (5.4, 5.5) и, следовательно, справедлив в приближении ферми-газа, т.е. для простых и благородных металлов. Вопрос об использовании соотношений (5.8, 5.9) для переходных металлов в настоящее время открыт.

⁵⁰⁾ R.J. Hamers // Annu. Rev. Phys. Chem. 40 (1989) p.531.

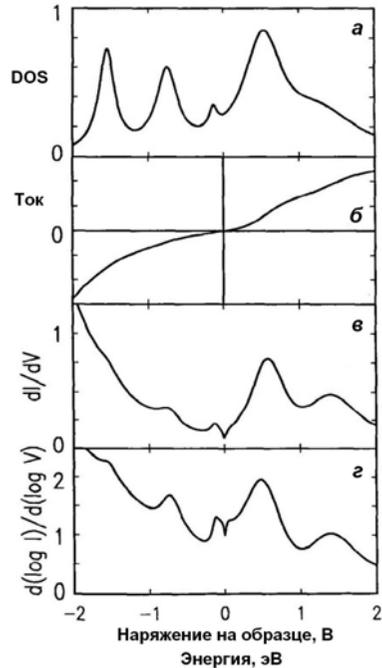


Рис. 5.12. Результаты численного моделирования туннельной вольт-амперной (*б*), дифференциальной туннельной вольт-амперной (*в*) и дифференциальной логарифмической туннельной вольт-амперной (*г*) характеристик для модельной плотности электронных состояний (DOS) (*а*). Шкала энергии (эВ) совпадает со шкалой прикладываемого к образцу напряжения (В)⁵¹⁾

В качестве примера на рис.5.13 представлены дифференциальные туннельные ВАХ арсенида галлия *n*- и *p*-типа, легированного Si и Zn соответственно. В обеих характеристиках заметны три пика, отвечающих зоне проводимости (*C*), валентной зоне (*V*) и электронным состояниям легирующей примеси (*D*), находящимся внутри запрещенной зоны полупроводника. Расстояние между пиками валентной зоны и зоны проводимости соответствует ширине запрещенной зоны объемного арсенида галлия $E_g = 1.43$ эВ. Положение пиков *C* и *V* в спектрах относительно нулевого напряжения отвечает положению уровня Ферми вблизи дна зоны проводимости в полупроводнике *n*-типа и вблизи потолка валентной зоны в полупроводнике *p*-типа соответственно. При этом сдвиг по энергии между спектрами полупроводников *n*- и *p*-типов близок к величине E_g ⁵¹⁾.

⁵¹⁾ J.A. Kubby, J.J. Boland // Surf.Sci. Rep. 26 (1996) p.61.

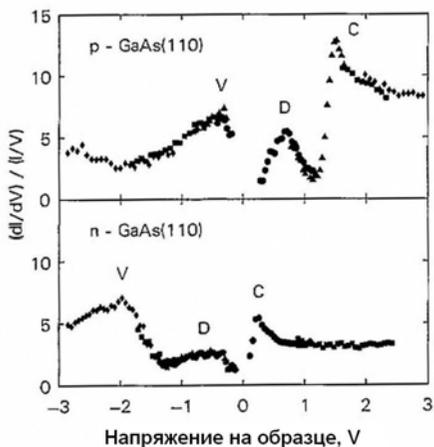


Рис. 5.13. Экспериментальные дифференциальные логарифмические туннельные вольт-амперные характеристики для поверхности GaAs(110) *p*- и *n*-типа. Характерные пики на обеих характеристиках соответствуют валентной зоне (*V*), зоне проводимости (*C*) и локализованным уровням атомов легирующей примеси в запрещенной зоне полупроводника (*D*)⁵²⁾

Таким образом, измерение дифференциальных туннельных спектров $dI/dV = f(eV)$ образцов позволяет получить качественную информацию о плотности электронных состояний $\rho_s(\varepsilon)$ в различных точках одного образца или разных образцов. Вместе с тем, необходимо отметить, что количественное сравнение дифференциальных туннельных спектров, измеренных в различных точках образца (образцов) с различной плотностью состояний $\rho_s(\varepsilon)$, затруднительно. Действительно, локальная дифференциальная проводимость образца в точке поверхности с радиусом-вектором \vec{r} может быть представлена в виде⁵²⁾:

$$\frac{dI}{dV}(V, \vec{r})|_{V=0} = A(I_0, V_0, \vec{r}) \cdot \rho_s(E_F, \vec{r}), \quad (5.10)$$

где $A(I_0, V_0, \vec{r}) = I_0 / [N_{E_F+eV_0}(\vec{r}) - N_{E_F}(\vec{r})]$, а

$$N_{E_F}(\vec{r}) = \int_0^{E_F} \rho_s(\varepsilon, \vec{r}) d\varepsilon$$

– спектральная плотность электронных состояний на уровне Ферми в точке образца с радиусом-вектором \vec{r} ,

⁵²⁾ В.Д.Борман, П.В.Борисюк, О.С.Васильев, М.А. Пушкин, В.Н. Тронин, И.В. Тронин, В.И. Троян, Н.В. Скородумова, В. Johansson // Письма в ЖЭТФ86 (2007) с.450.

I_0 и V_0 – туннельный ток и напряжение, определяющие расстояние между зондом и поверхностью и остающиеся постоянными при сканировании всего образца в режиме постоянного тока обратной связи. Используя интегральное уравнение (5.10), из измеренных методом СТС туннельных ВАХ можно получить зависимость локальной плотности состояний образца от координаты $\rho_s(\varepsilon, \vec{r})$ с точностью до некоторой величины A , в свою очередь также являющейся функцией \vec{r} . Поэтому определение туннельной плотности состояний напрямую из эксперимента оказывается невозможно. Однако в том случае, когда плотность электронных состояний вычислена в рамках определенной модели, то выражение (5.10) позволяет определить параметры модели из сравнения экспериментальных и расчетных значений $dI/dV|_{V=0}(\vec{r})$.

Метод СТМ также может использоваться для определения локальной работы выхода поверхности образца. Действительно, работа выхода образца φ_s определяет высоту потенциального барьера и входит в выражение для постоянной затухания в вероятности туннелирования. Определить ее значение можно, если измерить экспериментальную зависимость туннельного тока I при некотором фиксированном напряжении V от расстояния между зондом и образцом d при известном значении работы выхода материала зонда φ_t . Тогда наклон графика $I(d)$, построенного в двойном логарифмическом масштабе, будет пропорционален квадратному корню от работы выхода:

$$\frac{d \ln I}{dd} = - \frac{2\sqrt{m(\varphi_s + \varphi_t + eV)}}{\hbar}. \quad (5.11)$$

Примеры использования метода СТМ для исследования наноструктур и поверхности твердого тела приведены в разделе 5.5.

5.3. Аппаратура для СТМ

Схема сканирующего туннельного микроскопа представлена на рис.5.14 Зонд микроскопа укрепляется на держателе, размещенном на пьезокерамическом сканере, обеспечивающем перемещение зон-

да в трех направлениях. Напряжение V_x и V_y , подаваемое на пьезокристаллы, управляет сканированием зонда в плоскости поверхности образца, а напряжение V_z , подаваемое на выходе цепи обратной связи и определяемое туннельным током и коэффициентом обратной связи, задает перемещение зонда в перпендикулярном к поверхности направлении.

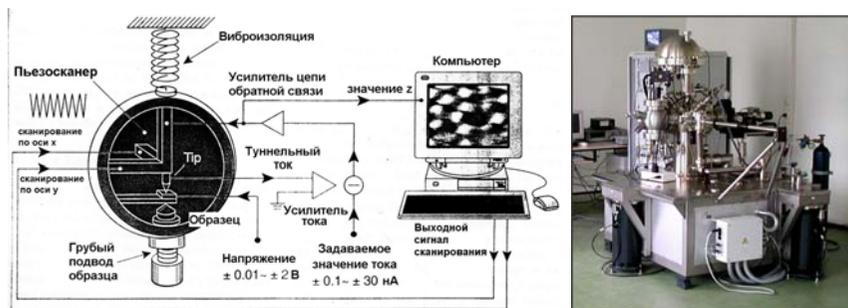
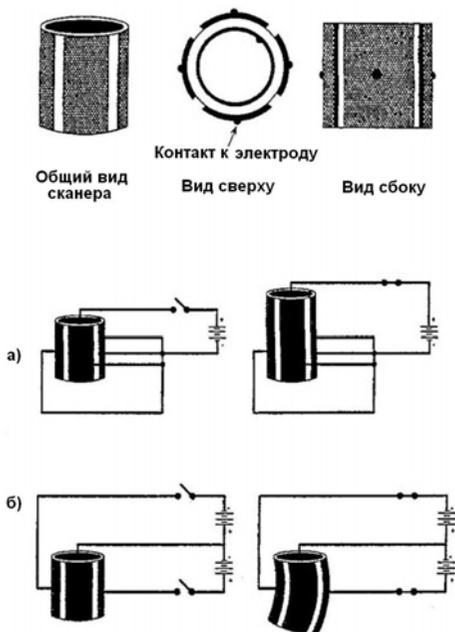


Рис. 5.14. Схематическое устройство сканирующего туннельного микроскопа ⁵³⁾ и общий вид СВВ системы Omicron AFM/STM LF1 в Научно-образовательном центре «Физика твердотельных наноструктур» Нижегородского государственного университета

Один из вариантов устройства системы сканирования, основанной на использовании трубчатого пьезопривода, представлен на рис.5.15. В данной схеме зонд крепится на основание пьезокерамической трубки, на внешнюю и внутреннюю поверхности которой напылены металлические электроды. Внутренний электрод является сплошным, в то время как внешний разделен на четыре симметричных относительно оси трубки части. Пьезокерамика обладает свойством расширения или сжатия под действием прикладываемого к ней напряжения. Сканирование в плоскости (x,y) осуществляется отклонением пьезокерамической трубки при подаче разноименного напряжения на противоположные части внешнего электрода, а перемещение зонда по оси z – сжатием или растяжением трубки вдоль ее оси при подаче одинакового напряжения на все четыре внешних электрода относительно внутреннего электрода.

⁵³⁾ S.F. Alvarado // Surface Review and Letters, 2 (1995) p.607.

Рис.5.15. Схематическое изображение трубчатого пьезокерамического сканера СТМ. На внешнюю и внутреннюю стороны пьезокерамической трубки нанесены металлические электроды. Внешний электрод разделен на четыре равные части вдоль трубки. Прикладывая одинаковое напряжение на все четыре внешних электрода относительно внутреннего электрода, за счет пьезоэффекта можно изменить длину пьезокерамической трубки. Прикладывая различное по знаку напряжение (+V и -V) к противоположным частям внешнего электрода, можно заставить трубку изгибаться в ту или иную сторону за счет сжатия одной ее стороны и растяжения другой в зависимости от знака прикладываемого напряжения⁵⁴⁾



Устройство сканирования СТМ должно удовлетворять следующим требованиям:

- 1) диапазон сканирования в плоскости $(x,y) \sim 1$ мкм с точностью задания перемещения $\sim 0.1 \text{ \AA}$;
- 2) диапазон сканирования в направлении $z \sim 1$ мкм с точностью $\sim 0.01 \text{ \AA}$;
- 3) возможность грубого наведения зонда с точностью ~ 0.1 мкм;
- 4) высокая механическая резонансная частота и низкая добротность узлов системы сканирования и держателя образца для уменьшения шумов.

В качестве пьезокерамики в СТМ используют цирконат. К наиболее существенным недостаткам пьезокерамической системы сканирования является наличие гистерезиса при прямом и обратном проходе сканирования, а также тепловой дрейф.

⁵⁴⁾ J.A. Kubby, J.J. Boland // Surf.Sci. Rep. 26 (1996) p.61.

Отметим также, что сканирование может проводиться как зондом микроскопа при неподвижном образце, так и укрепленном на пьезосканере образце при неподвижном зонде.

Материалом зондов СТМ обычно служит проволока из платины или платиноиридиевого сплава с диаметром ~ 0.5 мкм. Использование более тонкой проволоки приводит к уменьшению ее жесткости и резонансной частоты, что повышает шумы и ухудшает разрешение прибора. Нанометровый радиус закругления острия проволоки обычно достигается ее откусыванием обычными ножницами при одновременном растяжении вдоль проволоки. Помимо этого, используется электрохимическое травление зонда при его медленном вытаскивании из раствора электролита.

Необходимой частью любого сканирующего зондового микроскопа также является система виброизоляции, обеспечивающая уменьшение колебаний образца относительно иглы. В вакуумных микроскопах система виброизоляции построена на схеме электромагнитной подвески, в которой модуль сканирования, включающий укрепленный образец и зонд, оказывается практически полностью механически изолированным от остальных частей прибора (за исключением контактных проводов). Сама платформа микроскопа обычно также имеет пневматическую систему виброизоляции. Также рекомендуется установка самого прибора на отдельный фундамент, изолированный от пола лаборатории.

В воздушных микроскопах используется более простая система виброизоляции, которая может включать демпфирующие подушки и механические пружинные подвески, настроенные на подавление определенных частот.

При исследовании поверхности образца с атомным разрешением, а в особенности при измерении туннельных ВАХ и локальной работы выхода ключевым аспектом является поддержание чистоты поверхности образца, поскольку любые адсорбированные на поверхности атомы изменяют ее локальные электронные характеристики. Это заставляет с особой тщательностью контролировать состояние поверхности и с определенной осторожностью подходить к интерпретации полученных зависимостей.

5.4. Физические основы АСМ

Метод атомно-силовой микроскопии построен на том же принципе сканирования поверхности образца зондом микроскопа, однако вместо измерения туннельного тока в АСМ регистрируется сила взаимодействия атомов поверхности и острия. В силу этого метод АСМ позволяет исследовать морфологию как проводящих, так и непроводящих образцов. Атомно-силовой микроскоп был изобретен Биннигом, Квоутом и Гербером в 1986 году [5].

В зависимости от свойств образца характерные значения силы межатомного взаимодействия (межатомное отталкивание, ван-дер-ваальсовы силы, кулоновское взаимодействие, магнитное взаимодействие) составляют $\sim 10^{-6} - 10^{-11}$ Н. Для регистрации таких малых сил зонд микроскопа в виде острия укрепляется на тонкой балке (кантилевере), постоянная упругости которой должна составлять $k = dF / dz \sim F / z \sim 10$ Н/м. Устройство такого зонда показано на рис.5.16, а. Под действием сил межатомного взаимодействия, определяющихся расстоянием между зондом и образцом, а также их электрическими и магнитными свойствами, происходит притяжение или отталкивание укрепленного на кантилевере зонда, т.е. его отклонение от положения равновесия. Качественная зависимость силы Ван-дер-Ваальса от межатомного расстояния показана на рис.5.16, б. Когда зонд находится на достаточно большом расстоянии от поверхности, кантилевер слабо притягивается к образцу, вследствие взаимной поляризации. С уменьшением расстояния взаимная поляризация, а значит и притяжение усиливается до тех пор, пока расстояние не станет настолько малым, что электронные оболочки атомов зонда и поверхности начинают испытывать электростатическое отталкивание. Суммарная сила обращается в ноль на расстоянии порядка длины химической связи, и при меньших расстояниях доминирует отталкивание.

Диапазоны расстояний от зонда до поверхности, используемые для получения АСМ-изображений, определяют режимы работы микроскопа: контактный режим, бесконтактный режим и полуконтактный режим (tapping mode).

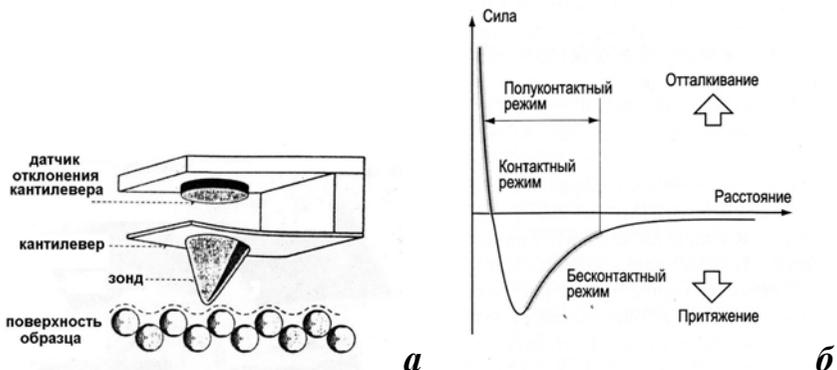


Рис.5.16. Схематическое изображение устройства зонда АСМ⁵⁵⁾ (а) и качественная зависимость силы Ван-дер-Ваальса от величины межатомного расстояния (б). На зависимости отмечены диапазоны расстояний от зонда до поверхности образца, используемые для работы АСМ в контактном и бесконтактном режимах [5]

В контактном режиме расстояние от зонда до поверхности образца составляет несколько ангстрем, и работа ведется в режиме действия сил отталкивания. Для избежания повреждения («царапания») поверхности образца зондом в процессе сканирования коэффициент упругости кантилевера не должен превышать значение коэффициента упругости межатомных связей на поверхности образца. В этом случае отталкивающее взаимодействие между зондом и образцом заставит кантилевер изгибаться, повторяя топографию поверхности.

Изображение поверхности может быть получено в одном из двух режимов: в режиме постоянной высоты и в режиме постоянной силы. Эти режимы являются «аналогами» топографического и токового режимов СТМ. В режиме постоянной высоты фиксируется положение сканера, а топографическое изображение строится по отклонению кантилевера. Основным достоинством этого режима является высокая скорость сканирования поверхности, а недостатком – невозможность исследовать образцы с большим изменением рельефа поверхности. В режиме постоянной силы в ходе сканирования поддерживается постоянным отклонение кантилевера (т.е. значение суммарной силы, действующей на зонд) путем непрерывной подстройки высоты сканера с помощью системы обратной свя-

⁵⁵⁾ S.F. Alvarado // Surface Review and Letters, 2 (1995) p.607.

зи. В этом случае топографическое изображение строится на основе вертикальных перемещений сканера. Достоинством этого режима является возможность измерения не только топографии поверхности, но и ряда других характеристик, например, силы трения или сопротивления растекания. Для измерения сопротивления растекания сканирование производится с использованием проводящего зонда, находящегося в контакте с поверхностью. К зонду относительно образца прикладывается напряжение и измеряется ток через образец в зависимости от положения зонда. При постоянном сопротивлении контакта зонд-поверхность и заданном напряжении величина измеряемого тока пропорциональна локальному сопротивлению исследуемого образца. Недостатком режима постоянной силы является ограниченная скорость сканирования из-за конечного времени отклика системы обратной связи, а также невозможность исследовать достаточно мягкие образцы.

Особым случаем использования контактного режима АСМ является методика **наноиндентирования**, позволяющая измерять локальную твердость образца с нанометровым разрешением. В этом режиме используют специальные зонды – инденторы, представляющие собой алмазные или изготовленные из другого достаточно твердого материала пирамидки. В процессе индентирования зонд вдавливается в образец, образуя в нем вмятину, глубину и форму которой затем измеряют в обычном режиме АСМ. Помимо этого, в процессе индентирования можно измерять зависимость силы, а в случае проводящего образца – сопротивления растекания как функции перемещения зонда по вертикали. Эти зависимости дают дополнительную информацию о свойствах исследуемого образца. По своей сути методика наноиндентирования аналогична стандартному методу определения твердости макроскопических материалов. Однако в случае измерений на наноуровне возникают определенные сложности с интерпретацией получаемых данных (см. обзор ⁵⁶⁾). В силу этого, не смотря на выпуск рядом отечественных и зарубежных производителей стандартных приборов для наноиндентирования, проблема стандартизации и метрологического обеспечения таких измерений до сих пор остается нерешенной.

В бесконтактном режиме работы АСМ расстояние между зондом и поверхностью составляет десятки и сотни ангстрем, и скани-

⁵⁶⁾ Ю.И. Головин // Физика твердого тела, 50 (2008) с. 2113.

рование ведется в режиме действия на зонд сил притяжения. Поскольку силы притяжения, действующие на зонд на таких расстояниях, достаточно слабы, для регистрации отклонения кантилевера используют специальные методы. К ним относятся метод модуляции амплитуды и метод модуляции частоты. В этом режиме по сравнению с контактным режимом АСМ используется более жесткий кантилевер, который заставляют колебаться вблизи его резонансной частоты. Типичные значения частоты составляют $\sim 100-400$ кГц, а амплитуды ~ 10 Å. Взаимодействие зонда с поверхностью образца приводит к изменению резонансной частоты f кантилевера по закону $f \sim \sqrt{k - dF/dz}$ ⁵⁷⁾. Если с помощью цепи обратной связи амплитуда или резонансная частота колебаний кантилевера в процессе сканирования поддерживается постоянной, то зонд будет перемещаться по линии постоянного градиента действующей на него силы. Такой режим работы сканера называется режимом постоянного градиента и позволяет получать изображения поверхности с атомным разрешением [5]. Преимущество бесконтактного метода состоит в том, что зонд не контактирует с образцом и поэтому не разрушает его, что позволяет проводить исследования «мягких» образцов и биологических объектов.

Полуконтактный режим работы АСМ аналогичен бесконтактному режиму с тем отличием, что в нижней точке своих колебаний зонд касается поверхности образца. В момент касания образца зонд испытывает не только отталкивающие, но и адгезионные, капиллярные и ряд других сил. Взаимодействие зонда с поверхностью в процессе касания приводит к изменению как частоты, так и фазы колебаний кантилевера. Поэтому если поверхность образца является неоднородной по своим свойствам, то можно получить «фазовое» изображение поверхности образца. Распределение фазового сдвига по поверхности отражает распределение характеристик материала образца. Метод отображения фазы позволяет получать ценную информацию в широкой области применений, в некоторых случаях отображая неочевидные контрасты свойств материалов. Этот метод используется, например, для исследований биологических объектов, образцов с магнитными и электрическими характеристиками, а также для ряда других применений. Основным пре-

⁵⁷⁾ Y. Martin, C.C. Williams, H.K. Wickramasinghe // J. Appl. Phys. 61 (1987) p.4723.

имуществом полуконтактного метода является его высокая чувствительность к различным взаимодействиям с поверхностью, что дает возможность помимо топографии измерять и такие характеристики поверхности, как распределение вязкости и упругости.

Существует несколько методов детектирования отклонения кантилевера под действием межатомных сил:

- 1) измерение отклонения кантилевера с помощью лазерного датчика отклонения;
- 2) измерение сдвига резонансной частоты колебания кантилевера;
- 3) измерение отклонения кантилевера с помощью зонда СТМ.

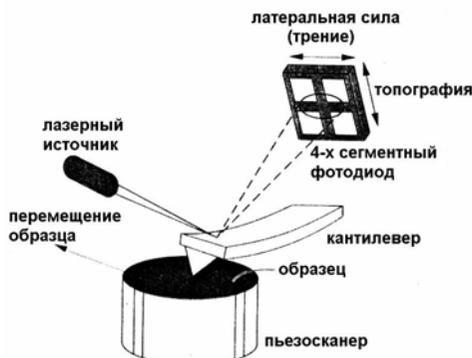


Рис.5.17. Принцип работы лазерного датчика отклонения зонда АСМ. Лазерный луч отражается от внешней зеркальной поверхности кантилевера и попадает на четырехсегментный фотодиод. При настройке положения лазерного луча в отсутствие взаимодействия зонда с образцом устанавливается по центру фотодиода (ток на каждом из четырех сегментов одинаков). При сканировании взаимодействие зонда с поверхностью образца заставляет кантилевер изгибаться, приближая или удаляя зонд от поверхности, что приводит к отклонению отраженного от кантилевера лазерного луча, регистрируемому по изменению тока в каждом из сегментов фотодиода. Четырехсегментный фотодиод позволяет регистрировать не только топографию поверхности (сила, действующая на зонд в направлении перпендикулярно к поверхности), но и силы трения, действующие на зонд в латеральном направлении при сканировании ⁵⁸⁾

⁵⁸⁾ S.F. Alvarado // Surface Review and Letters, 2 (1995) p.607.

В первой схеме используется лазерный датчик отклонения, устройство которого показано на рис.5.17. Лазерный луч, падающий на внешнюю отполированную поверхность края кантилевера, отражается от нее и попадает на фотодиод, состоящий из четырех сегментов. При настройке прибора геометрия расположения лазера и фотодиода устанавливается таким образом, чтобы в положение равновесия кантилевера (т.е. при отсутствии сил взаимодействия с поверхностью) отраженный лазерный луч попадал в центр фотодетектора. Отклонение зонда в процессе сканирования приводит к отклонению лазерного луча и перемещению его пятна по фотодатчику. Измеряя соотношение фототоков в вертикальных сегментах фотодиода (см. рис.5.17) и зная геометрию прибора, можно определить изменение расстояния между зондом и поверхностью образца, т.е. получить морфологию поверхности. Возникающая в процессе сканирования боковая сила (сила трения) изгибает кантилевер в направлении сканирования, что также может быть зарегистрировано по изменению фототока в горизонтальных сегментах фотодатчика. Отметим, что для упрощения детектирования в данной схеме сканирование осуществляется путем перемещения образца относительно неподвижного зонда.

5.5. Использование методов СЗМ в исследовании наноструктур и поверхности твердого тела

Благодаря своим уникальным характеристикам, группа методов СЗМ является наиболее широко используемой при исследовании структур на поверхности твердого тела. Так, пространственное разрешение метода СТМ позволяет наблюдать отдельные атомы на поверхности и исследовать процессы реконструкции поверхности, адсорбции атомов, зарождения и роста островков новой фазы. Режим СТС дает возможность анализа электронных свойств поверхностных структур, дефектов и наноразмерных объектов с атомным разрешением. Метод АСМ позволяет исследовать морфологию непроводящих образцов, а также измерять локальную твердость, упругость, вязкость, сопротивление образца.

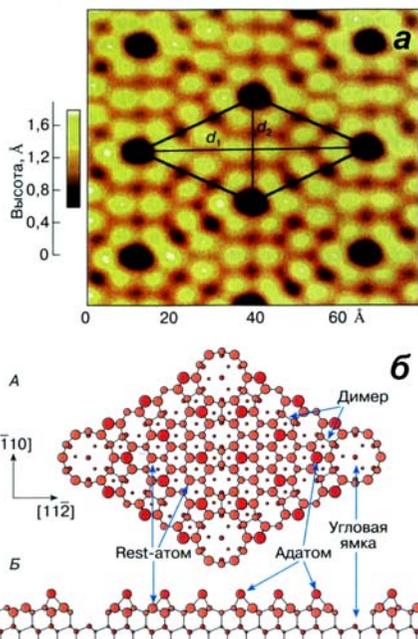


Рис.5.18. СТМ-изображение реконструированной поверхности кремния Si(111)7×7, полученной при напряжении $V=1.96$ В и туннельном токе $I=0.4$ нА; черным ромбом выделена элементарная ячейка, внутри которой находится 12 адатомов, длины диагоналей составляют $d_1=46.6$ Å, $d_2=26.9$ Å (а); DAS-модель Такаянаги реконструкции 7×7 (А – вид сверху, Б – вид сбоку); элементарная ячейка содержит 12 адатомов и 9 димеров⁶⁰⁾ (б)

Одним из наиболее ярких примеров использования метода СТМ в истории исследования поверхности является наблюдение структуры реконструированной поверхности кремния Si(111)7×7. Ранее с помощью метода ДМЭ было установлено, что эта реконструкция характеризуется периодом, превышающим период объемной решетки в семь раз, и элементарной ячейкой, содержащей 49 атомов Si. Однако детальное расположение этих атомов в ячейке оставалось неопределенным, а многочисленные модели этой структуры зачастую противоречили друг другу. На рис.5.18, а приведено топографическое СТМ-изображение реконструкции 7×7 поверхности Si(111) с атомным разрешением. Полученный результат позволил полностью исключить из рассмотрения все многочисленные модели поверхности Si(111)7×7. Несколько позже группе японских физиков под руководством К. Такаянаги на основе экспериментов по просвечивающей электронной микроскопии и электронографии удалось построить свою, так называемую DAS-модель реконструкции 7×7 (см. рис.5.18, б), которая предполагает реконструкцию и более глубоких слоев в приповерхностной области. DAS-модель хорошо согласуется с результатами большинства экспериментов,

выполненных с использованием ряда независимых методов, и в настоящее время считается общепринятой⁵⁹.

На рис.5.19 представлено СТМ-изображение поверхности кремния Si(111) с монослоем адсорбированных атомов алюминия, образующих структуру поверхности Si(111) - ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)Al. Изображение получено в режиме постоянного тока при положительном напряжении на образце $V=+1.2$ В, отвечающем туннелированию электронов из зонда в незаполненные электронные состояния образца. Светлые области соответствуют адатомам Al, в то время как темные участки – областям чистой поверхности Si(111). Наблюдаемый контраст изображения объясняется различием локальной электронной плотности у атомов Al и Si: p_z -орбитали атомов Al являются незаполненными, в то время как у Si они смещены по энергии ниже уровня Ферми и являются занятыми. Изменение полярности прикладываемого к образцу напряжения приводит к обращению контраста изображения: атомы Si становятся более яркими, чем адатомы Al. Этот пример демонстрирует тот факт, что методика СТМ чувствительна не только к рельефу поверхности исследуемого образца, но и к его локальной электронной плотности поверхности⁶⁰.

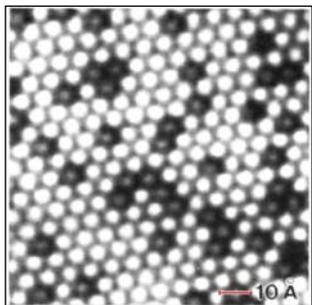


Рис.5.19. СТМ - изображение поверхности Si с монослоем адсорбированных атомов Al, образующих поверхностную решетку Si(111) - ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)Al, полученное в режиме постоянного тока. Светлые кружки соответствуют атомам Al, темные – поверхностные дефекты в монослое адатомов алюминия, представляющие собой атомы Si⁶¹

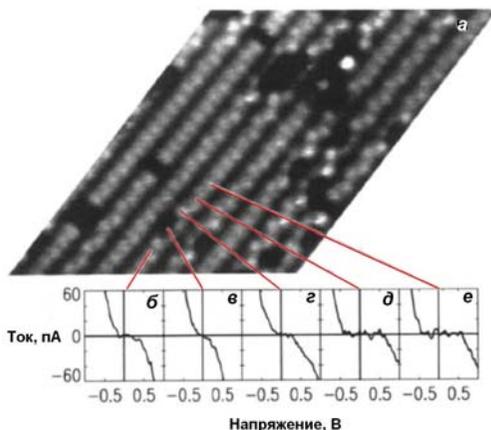
Рис. 5.20 демонстрирует возможность непосредственного исследования электронной структуры поверхностных дефектов с помощью измерения вольт-амперных характеристик с атомным разрешением. На рис.5.20 приведены туннельные спектры, полученные в пяти точках, находящихся на различном расстоянии от точечного дефекта на поверхности Si(001). Вдали от дефекта (спектры δ , ϵ)

⁵⁹ Р.З. Бахтизин // Соросовский образовательный журнал, 6 (2000) с.83.

⁶⁰ R.J. Hamers // Annu. Rev. Phys. Chem. 40 (1989) p.531.

вольт-амперные характеристики имеют характерный для полупроводника вид с областью нулевого тока вблизи $V=0$, отвечающей запрещенной зоне, и резким возрастанием туннельного тока вне данной области. По мере приближения к дефекту вольт-амперные кривые (β , z) сглаживаются, а непосредственно в области точечного дефекта (кривая ϵ) наблюдается экспоненциальный рост туннельного тока выше и ниже нулевого напряжения, отвечающего положению уровня Ферми. Это свидетельствует о высокой плотности электронных состояний в области данного точечного дефекта ⁶¹⁾.

Рис.5.20. Топографическое СТМ-изображение поверхности Si(001) с точечными дефектами (a) и туннельные вольт-амперные характеристики, показывающие различия локальной электронной структуры поверхности (поверхностные состояния в запрещенной зоне) в точках на различном расстоянии от точечного дефекта (β - ϵ) ⁶¹⁾



Для исследования локализованных электронных состояний методом СТС обычно используют дифференциальные туннельные вольт-амперные характеристики, качественно отражающие структуру плотности электронных состояний исследуемого объекта. Локализованные энергетические уровни проявляются в дифференциальных туннельных спектрах в виде отдельных дискретных пиков. Так, методом СТС наблюдались локализованные электронные состояния на поверхностных дефектах графита, сформированных травлением поверхности ионами водорода ⁶¹⁾.

⁶¹⁾ Z. Klusek et al. // Appl. Surf. Sci. 161 (2000) p.508.

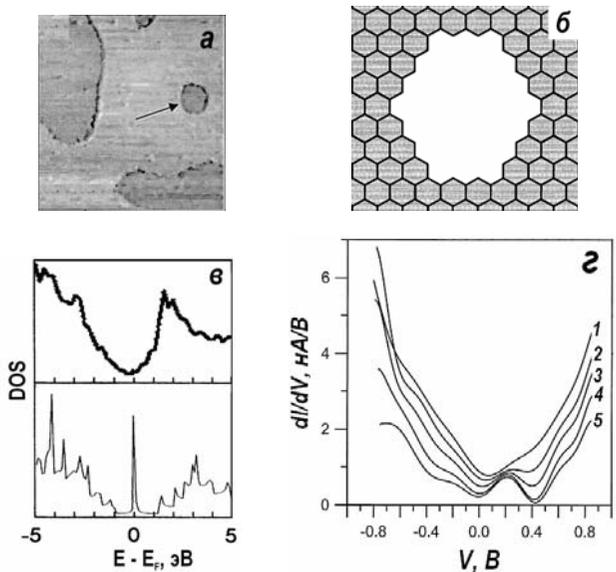


Рис. 5.21. СТМ-изображение участка поверхности графита (0001) размером 280×280 нм с поверхностными дефектами в виде круглых ямок, образовавшимися после травления ионами водорода (а); схематическое изображение структуры дефекта на поверхности графита (б)⁶²; расчетные плотности электронных состояний атомно-гладкой (вверху⁶²) и ступенчатой (внизу⁶³) поверхности графита с локализованным состоянием на уровне Ферми (в); экспериментальные дифференциальные туннельные вольт-амперные характеристики поверхности графита с круговыми дефектами, измеренные на различном расстоянии от края дефекта: 2 нм (кривая 1), 1.5 нм (кривая 2), 1.0 нм (кривая 3), 0.5 нм (кривая 4) и непосредственно на краю дефекта (кривая 5) (г). Максимум вблизи энергии 0.2 эВ выше уровня Ферми можно объяснить локализованными состояниями на краю дефекта на поверхности графита⁶²

На рис.5.21 схематически показана структура дефекта и СТМ-изображение дефекта поверхности графита, а также полученные экспериментально дифференциальные туннельные вольт-амперные характеристики, измеренные на различных расстояниях от края дефекта. Видно, что по мере приближения зонда микроскопа к краю дефекта (кривые 1-5 на рис.5.21, г) в дифференциальных ВАХ при напряжении ~ 0.2 В возникает пик, который можно интерпретировать как появление локализованных на краю дефекта электронных состояний с энергией 0.2 эВ выше уровня Ферми графита. Этот вы-

⁶²) J.H. Wu, F. Hagelberg, K. Sattler // Phys.Rev.B 72 (2005) 085441

вод качественно подтверждается теоретическими расчетами плотности электронных состояний ступенчатой дефектной поверхности графита, которые свидетельствуют о появлении локализованных электронных состояний вблизи энергии Ферми (см. рис.5.21, в)⁶³. Одним из наиболее интересных наноразмерных объектов, широко исследуемых в последние годы, относятся нанокластеры металлов на поверхности подложки. Внимание к таким объектам обусловлено их уникальными свойствами, отличающими нанокластеры как от макроскопического металла, так и от отдельных атомов. Метод СТМ/СТС позволяет проводить исследование атомной структуры и морфологии отдельных нанокластеров, характеризовать структуру ансамбля нанокластеров (распределение кластеров по размерам и расстояниям), исследовать электронные характеристики нанокластеров и их эволюцию с изменением размера кластеров, включая переход кластеров металла в неметаллическое состояние.

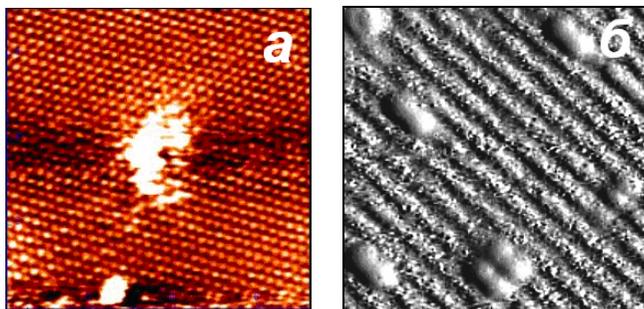


Рис.5.22. Топографические СТМ-изображения (7×7 нм) с атомным разрешением нанокластера Au, сформированного на поверхности графита ВОПГ(0001) методом импульсного лазерного осаждения (а)⁶⁵ и нанокластеров Pd, термически осажденных на поверхность диоксида титана $TiO_2(110)$ (б)⁶⁶

На рис. 5.22, а показано полученное с атомным разрешением СТМ-изображение нанокластера Au, сформированного на поверхности высокоориентированного пиролитического графита методом импульсного лазерного осаждения⁶⁴. Видна гексагональная кристаллическая решетка поверхности ВОПГ (0001) с расстоянием

⁶³ К. Kobayashi // Phys. Rev. B 48 (1993) p.1757.

⁶⁴ В.Д. Борман, А.В. Зенкевич, В.Н. Неволин, М.А. Пушкин, В.Н. Тронин, В.И. Троян // ЖЭТФ 130 (2006) с.984.

между атомами углерода 2.45 \AA и одиночный нанокластер Au размером $\sim 1.5 \text{ нм}$ с нерегулярной границей, характерной для кластеров, сформированных в условиях сверхбыстрого осаждения⁶⁵). На рис.5.22, б приведено СТМ-изображение поверхности $\text{TiO}_2(110)$ с нанокластерами Pd, полученными термическим осаждением⁶⁵).

Диагональные дорожки вдоль направления $[001]$ с расстоянием между ними 6.49 \AA представляют собой атомы кислорода поверхности $\text{TiO}_2(110)$. Нанокластеры Pd состоят из двух и четырех атомов Pd, выстроенных вдоль направления $[001]$. Количество осажденного палладия составляет 0.02 монослоя.

На рис.5.23 показано СТМ-изображение и трехмерный вид нанокластера Ge, выращенного на поверхности $\text{Si}(100)$ при температуре $T=775 \text{ К}$. При высоте кластера 2.8 нм он представляет собой пирамиду, на гранях которой хорошо заметна кристаллическая структура кластера⁶⁶).

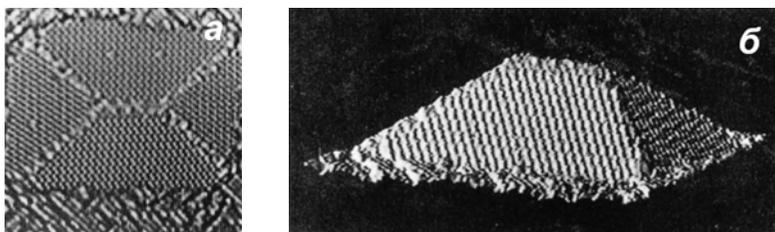


Рис.5.23. Топографическое СТМ-изображение нанокластера Ge на поверхности $\text{Si}(100)$ (а) и построенное на его основе трехмерное изображение кластера (б). Размер изображения $40 \times 40 \text{ нм}$, высота кластера 2.8 нм . На виде сверху (а) различима кристаллическая структура граней нанокластера и ряды димеров планарного слоя Ge вокруг нанокластера⁶⁷).

Метод СТМ позволяет также исследовать структуру целого ансамбля нанокластеров на поверхности подложки. Так, в работах^{65, 67} было показано, что граница шероховатых нанокластеров, сформированных методом импульсного лазерного осаждения в сильно-неравновесных условиях (см. рис.5.22, а), может быть описана в

⁶⁵ С. Xu, X.Lai, G.W.Zajac, D.W.Goodman // Phys.Rev.B 56 (1997) p.13464.

⁶⁶ M.Zinke-Allmang // Thin Solid Films 346 (1999) p.1-68.

⁶⁷ В.Д. Борман, А.В. Зенкевич, М.А. Пушкин, В.Н. Тронин, В.И. Троян // Письма в ЖЭТФ 73 (2001) с.684.

терминах фрактальной геометрии. Зависимость площади S основания нанокластеров Au на поверхности ВОПГ(0001) от их периметра p , построенная в двойном логарифмическом масштабе (см. рис.5.24) позволяет определить фрактальную размерность периметра нанокластеров $D_f \approx 1.26$ из соотношения $S \sim p^{2/D_f}$ ⁶⁵⁾ для кластеров среднего размера 1.9 нм.

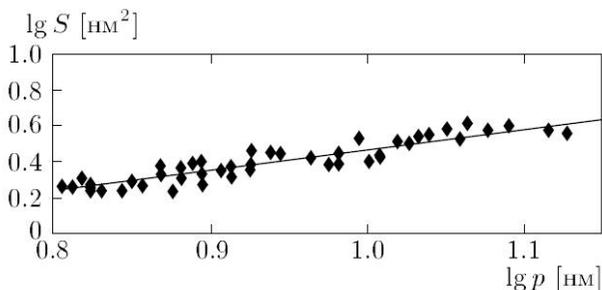


Рис. 5.24. Экспериментальная зависимость площади S нанокластеров Au, сформированных импульсным лазерным осаждением на поверхности ВОПГ(0001), от периметра их основания p в двойном логарифмическом масштабе для ансамбля кластеров со средним размером 1.9 нм. Наклон кривой дает значение фрактальной размерности границы нанокластеров $D_f \approx 1.26$ ⁶⁵⁾

Отметим, что с увеличением размера кластеров до 5 нм фрактальная размерность их границы уменьшается до единицы, т.е. кластеры становятся более гладкими, что качественно отличает их от фрактальных кластеров, образующихся в условиях ограниченной диффузией агрегации. Физический механизм формирования ансамбля нанокластеров в сильнонеравновесных условиях импульсного лазерного осаждения был предложен в работе ⁶⁵⁾. При импульсном лазерном осаждении достигаемые плотности адатомов близки к перколяционному порогу, система находится в области термодинамически неустойчивых состояний и в пространственно неоднородном адсорбате формируются области многочастичных корреляций, в которых частицы не находятся в минимуме энергии взаимодействия. Кластеры на поверхности образуются в результате дискретных прыжков атомов в многочастичной корреляции к аттрактору динамической системы, описывающей движение атома в самосогласованном поле всех остальных атомов многочастичной корреляции. Предложенный механизм позволил вычислить фрак-

тальную размерность кластеров, формирующихся на поверхностях с различной симметрией, ее зависимость от размера кластеров, а также функции распределения кластеров по размерам.

Анализ СТМ-изображений ансамбля нанокластеров на поверхности подложки позволяет получать функции распределения кластеров по размерам и расстояниям до ближайших соседей. В качестве примера на рис.5.25 показано распределение по размерам нанокластеров Au на поверхности ВОПГ, полученных импульсным лазерным осаждением за $N=1$ импульс осаждения при количестве осажденного вещества $1.1 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Из анализа распределений нанокластеров были получены значения среднего размера кластеров и среднего расстояния между кластерами, их зависимости от количества осажденного вещества, а также установлено возникновение самоупорядочения в системе нанокластеров, сформированных на поверхности при большом числе импульсов осаждения^{65, 68}.

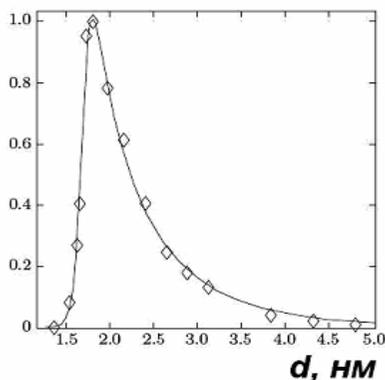


Рис. 5.25. Распределения по размерам d нанокластеров Au, сформированных импульсным лазерным осаждением на поверхности ВОПГ(0001). Средний размер кластеров $\langle d \rangle \approx 2.3 \text{ нм}$ ⁶⁹

Для исследования электронной структуры нанокластеров металлов на поверхности подложки широко используется метод СТС. Данным методом наблюдались локализованные электронные состояния в шероховатых нанокластерах Au, сформированных методом импульсного лазерного осаждения на поверхности

⁶⁸) В.Д. Борман, А.В. Зенкевич, С.Ч. Лай, В.Н. Неволин, М.А. Пушкин, В.Н. Тронин, В.И. Троян, J. Chevallier // Письма в ЖЭТФ 72 (2000) с.216.

⁶⁹) В.Д. Борман, А.В. Зенкевич, В.Н. Неволин, М.А. Пушкин, В.Н. Тронин, В.И. Троян // ЖЭТФ 130 (2006) с.984.

ВОПГ(0001)⁷⁰. На рис.5.26 приведено СТМ-изображение и профиль высоты сформированного импульсным лазерным осаждением нанокластера Au размером ~ 3 нм на поверхности ВОПГ(0001). Видно, что периметр и профиль нанокластера не являются гладкими. Дифференциальные туннельные вольт-амперные характеристики, измеренные в разных точках неоднородного по высоте нанокластера Au с латеральным размером ~ 3 нм и различной локальной высотой (0.3 нм (кривая 1) и 0.9 нм (кривая 2), а также на кластере Au с размером ~ 1 нм (кривая 3) представлены на рис.5.26 в.

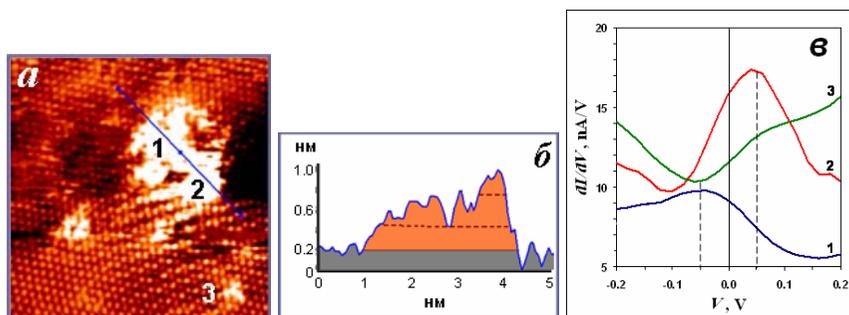


Рис.5.26. СТМ-изображение (7×7 нм) шероховатых нанокластеров Au на поверхности ВОПГ (а), профиль высоты неоднородного нанокластера, показанного в правой верхней части СТМ изображения (б) и дифференциальные туннельные вольт-амперные характеристики, измеренные в разных точках неоднородного по высоте нанокластера Au с латеральным размером ~ 3 нм и локальной высотой $h=0.3$ нм (кривая 1) и $h=0.9$ нм (кривая 2, см. области на рис. а), а также для кластера Au с размерами $d \sim 1$ нм, $h \sim 0.3$ нм (кривая 3) (в)⁷¹

Наблюдаемый максимум ВАХ вблизи $V=0$ можно интерпретировать как свидетельство существования локализованных электронных состояний в кластере с нерегулярной (шероховатой) структурой. Локализация электронов происходит вследствие рассеяния электронов проводимости на случайных неоднородностях шероховатой поверхности нанокластера⁷¹. В рамках механизма локализации электронов в неупорядоченных системах можно также объяснить наблюдаемое экспериментально уменьшение дифференциаль-

⁷⁰ В.Д. Борман, П.В. Борисюк, О.С. Васильев, М.А. Пушкин, В.Н. Тронин, И.В. Тронин, В.И. Троян, Н.В. Скородумова, В. Johansson // Письма в ЖЭТФ т.86 (2007) с.450.

ной туннельной проводимости нанокластеров золота при уменьшении их объема (рис.5.27)⁷¹⁾.

Метод СТМ/СТС также используется для построения и исследования свойств атомных цепочек на поверхностях металлов и сплавов, в частности, для исследования электронных состояний в цепочках Au на поверхности NiAl(110) в зависимости от длины цепочки⁷¹⁾.

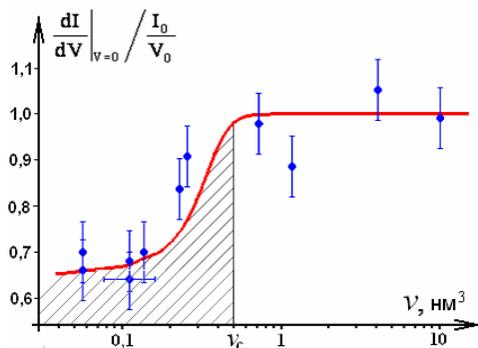


Рис.5.27. Зависимость дифференциальной туннельной проводимости нанокластеров Au, нормированной на отношение тока и напряжения обратной связи ($I_0 = 1$ нА, $V_0 = 0.1$ В), от объема кластера v (сплошная линия соответствует расчетной зависимости, построенной в рамках модели локализации электронов в неупорядоченных системах). Заштрихованная область отвечает наличию локализованных электронных состояний на энергии Ферми, возникающих при достижении объема кластеров $v_c \sim 0.5$ нм³⁷¹⁾

На рис.5.28 В,С,Д,Е,Ф показано СТМ-изображение участка поверхности NiAl (9.5×9.5 нм) с цепочками Au различной длины и измеренные их дифференциальные туннельные ВАХ. Из рисунка видно, что количество хорошо разрешаемых минимумов на дифференциальных туннельных ВАХ при различных длинах цепочки соответствует числу атомов в цепочке. Видно, что атомная структура определяет ВАХ при небольшом количестве атомов n в цепочке ($n < 5$). При $n > 5$ минимумы, отвечающие отдельным атомам, перестают разрешаться, что может свидетельствовать о преобладающим влиянии на ВАХ коллективизированных электронов. Проведенный авторами анализ показал, что спектр электронов в цепочке

⁷¹⁾ N.Nilus, M.T.Wallis, W.Ho // Science 297 (2002) p.1853.

в этом случае описывается параболической зависимостью, характерной для свободного электронного газа, но с массой, равной половине массы электрона, что, по-видимому, связано с сильными межэлектронными корреляциями в цепочках.

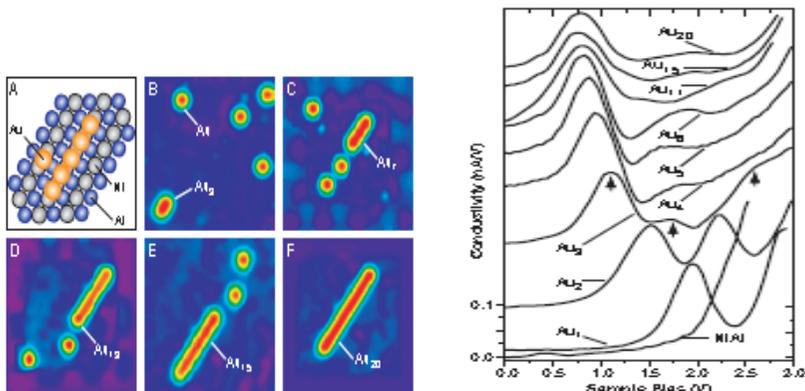


Рис.5.28. Смоделированная структура (A) и СТМ-изображение (9.5×9.5 нм) поверхности NiAl(110) с золотыми цепочками, содержащими разное число атомов (B, C, D, E, F) и их дифференциальные туннельные вольт-амперные характеристики ⁷²⁾

Еще одним примером использования метода СТС для исследования эволюции электронных состояний нанобъектов является наблюдение перехода металл-неметалл в наноклстерах металлов на поверхности полупроводников при уменьшении размера кластеров. Работы в этой области проводились группой Гудмана (D.W. Goodman) из Техасского университета ^{72, 73)}. Было обнаружено, что в вольт-амперных характеристиках нанокластеров ряда благородных металлов с уменьшением их размера появляется область нулевого тока, интерпретируемая как появление эффективной «щели» в плотности электронных состояний, размер которой увеличивается с уменьшением размера кластера. На рис.5.29, а, б приведены СТМ-изображение нанокластеров Au на поверхности $TiO_2(110)-(1 \times 1)$, а также ВАХ для поверхности подложки и нанокластеров Au различного размера. Зависимость ширины наблюдаемой в туннельном спектре «щели» от размера кластера показана на рис.5.29 в. Как

⁷²⁾ M. Valden, X. Lai, D.W. Goodman // Science 281 (1998) p.1647.

⁷³⁾ C.Xu, X.Lai, G.W.Zajac, D.W.Goodman // Phys.Rev.B 56 (1997) p.13464.

видно, появление запрещенной зоны в наноклстерах Au на поверхности $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$, которое, по видимому, можно интерпретировать как переход кластеров в неметаллическое состояние, наблюдается на размерах ~ 3 нм⁷³⁾.

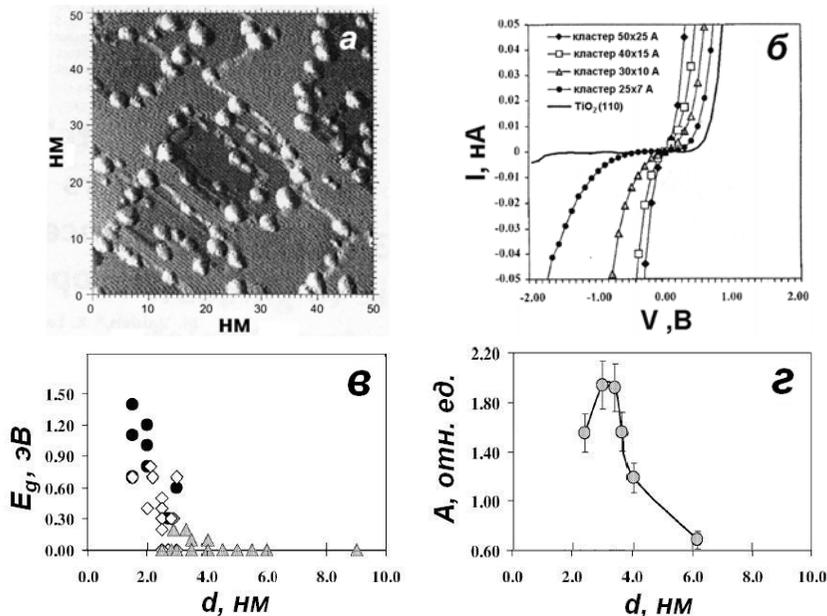


Рис.5.29. СТМ-изображение (50×50 нм) наноклusters Au на поверхности $\text{TiO}_2(110)$ (а); туннельные вольт-амперные характеристики для поверхности $\text{TiO}_2(110)$ и кластеров Au четырех различных размеров (б); зависимость ширины «эффективной» запрещенной зоны E_g (в) и каталитической активности A нанокластеров Au для окисления CO при $T=350$ К от размера кластера d (г); ● — двумерные кластеры, ◊ — трехмерные кластеры высотой 2 атомных слоя, ▲ — трехмерные кластеры высотой три атомных слоя и больше⁷³⁾

Одной из причин проявления повышенного интереса к системе нанокластеров Au на поверхности подложки является их anomalно высокая каталитическая активность. На рис.5.29 г приведена зависимость каталитической активности нанокластеров Au на поверхности $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ к окислению CO при температуре $T=350$ К. Видно, что максимум активности приходится на размер кластеров $d \sim 3$ нм, совпадающий с переходом кластеров в неметаллическое состояние. Однако детального понимания механизма каталитической активности нанокластеров в настоящее время нет. Аналогич-

ные результаты были получены также на системе кластеров Pd ⁷⁴). Интересным эффектом, наблюдаемым методом СТС на системе кластер-подложка, является кулоновская блокада ⁷⁴). Эффект кулоновской блокады имеет место при пропускании туннельного тока через проводящий нанокластер, изолированный от проводящей подложки туннельно-прозрачным слоем диэлектрика (рис.5.30, а), и проявляется в виде характерных ступенек в туннельной вольт-амперной характеристике (*кулоновская лестница*). Наличие ступенек обусловлено необходимостью преодолеть энергетический барьер, возникающий при переходе одного электрона на изолированный кластер и определяющийся кулоновской энергией E_C заряженного кластера. Для сферического кластера радиуса R эта величина составляет $E_C = e^2 / 2R$. Таким образом, эффект кулоновской блокады демонстрирует одноэлектронный перенос в системе зонд-кластер-подложка.

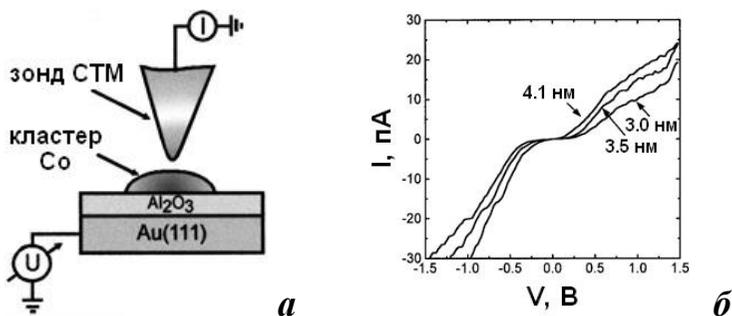


Рис. 5.30. Схематическое изображение системы СТМ зонд - нанокластер - подложка с двумя туннельными переходами для наблюдения эффекта кулоновской блокады (а) и туннельные вольт-амперные характеристики для трех нанокластеров Со размером 3.0 нм, 3.5 нм и 4.1 нм на поверхности Au(111) с туннельно-прозрачным слоем Al₂O₃ толщиной 1-2 нм (б). Размер ступенек кулоновской лестницы в ВАХ определяется размером нанокластера ⁷⁶⁾

На рис.5.30, б приведены туннельные ВАХ, иллюстрирующие эффект кулоновской блокады для нанокластеров Со с размерами 3.0 нм, 3.5 нм и 4.1 нм на поверхности Au(111) с туннельно-

⁷⁴⁾ В.Я. Демиховский, Г.А. Вугальтер. *Физика квантовых низкоразмерных структур*. – М.: Логос, 2000.

прозрачным слоем Al_2O_3 толщиной 1-2 нм⁷⁵⁾. Видно, что увеличение размера кластера приводит к сужению горизонтальной ступеньки ВАХ вблизи нулевого напряжения, что соответствует уменьшению кулоновской энергии E_C . Туннельные ВАХ позволяют также определить емкости туннельных переходов зонд-кластер и кластер-подложка и оценить время жизни заряда в нанокластере.

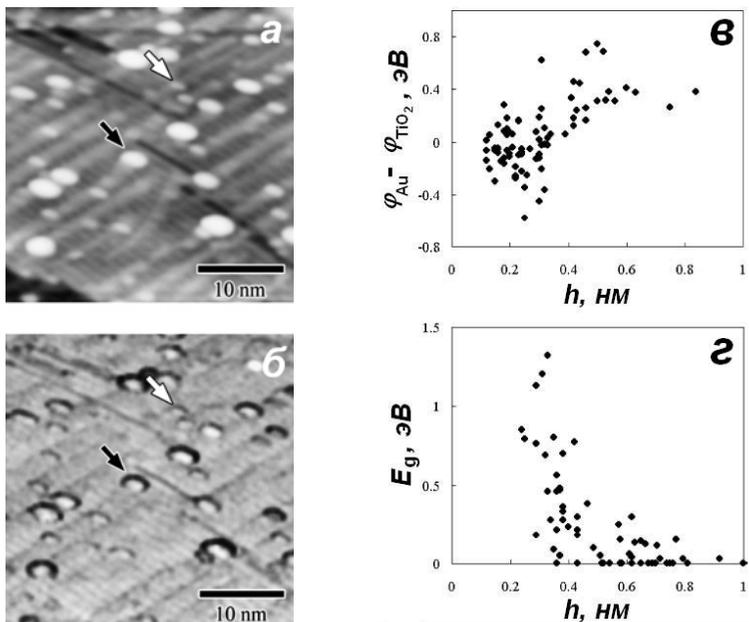


Рис. 5.31. Изображения поверхности $\text{TiO}_2(110)$ с нанокластерами Au, полученные методом СТМ в топографическом режиме (а) и в режиме измерения работы выхода (б); экспериментальные зависимости разности работ выхода нанокластера Au и подложки $\text{TiO}_2(110)$ $\varphi_{\text{Au}} - \varphi_{\text{TiO}_2}$ (в) и эффективной ширины запрещенной зоны E_g в нанокластере Au (г) от высоты кластера h , полученные методом СТС. Стрелками на рисунках а и б отмечены нанокластеры⁷⁷⁾

Возможности метода СТМ/СТС для определения локальной работы выхода можно проиллюстрировать на примере результатов

⁷⁵⁾ Н. Graf, J. Vancea, Н. Hoffman // Appl. Phys. Lett. 80 (2002) p.1264.

исследования нанокластеров Au на поверхности $\text{TiO}_2(110)$ ⁷⁶⁾. На рис.5.31 приведены изображения поверхности $\text{TiO}_2(110)$ с нанокластерами Au, полученные методом СТМ в топографическом режиме (контраст изображения определяется изменением высоты) и в режиме измерения работы выхода (контраст изображения определяется величиной локальной работы выхода).

В результате анализа полученных данных было обнаружено существование корреляции высоты нанокластеров со значением их работы выхода, причем разница работ выхода кластера и подложки $\varphi_{\text{Au}} - \varphi_{\text{TiO}_2}$ меняет знак при значении высоты кластера $h \sim 0.4$ нм (см. рис.5.31, а). Такая смена знака означает, что вследствие переноса заряда между кластером и подложкой кластеры Au высотой $h > 0.4$ нм заряжены отрицательно, а при $h < 0.4$ нм – положительно. Примечательным является тот факт, что значение $h \sim 0.4$ нм соответствует высоте кластера Au, при которой наблюдается появление эффективной энергетической щели E_g в туннельных ВАХ (см. рис.5.31, б), т.е. соответствует возможному переходу кластеров Au в неметаллическое состояние.

Исследование влияния вакуумного отжига на морфологию и электрические свойства сверхтонких слоев HfO_2 методами АСМ и СТМ

Одной из особенностей группы методов СЗМ является возможность одновременного измерения нескольких характеристик поверхностного слоя образца в процессе сканирования. Так, в контактном режиме атомно-силовой микроскопии использование металлизированного зонда позволяет одновременно с морфологией поверхности измерять туннельный ток, и, таким образом, определять сопротивление растекания. Эта методика была использована в исследованиях влияния отжига тонкопленочных слоев HfO_2 (толщина ~ 3 нм) на поверхности кремния в сверхвысоком вакууме на их морфологию и электрические свойства, проведенных в Научно-образовательном центре «Физика твердотельных наноструктур» Нижегородского государственного университета. ⁷⁷⁾

⁷⁶⁾ Y.Maeda, M.Okumura, S.Tsubota, M. Kohyama, M. Haruta // Appl.Surf.Sci. 222 (2004) p.409.

⁷⁷⁾ А.В. Зенкевич, Д.А. Антонов. Частное сообщение.

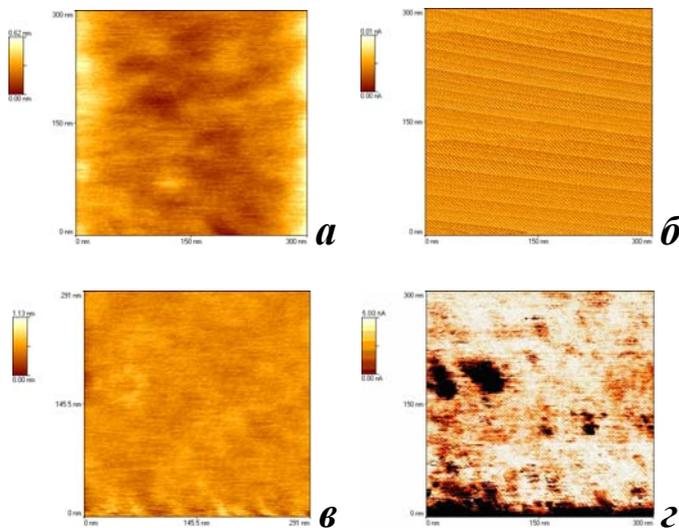


Рис. 5.32. Топографические (*а, в*) и токовые (*б, г*) АСМ-изображения пленки HfO_2 толщиной 3 нм на поверхности Si для исходного образца (*а, б*) и образца, отожженного в вакууме при $T = 500^\circ\text{C}$ в течение 5 мин (*в, г*). Напряжение между образцом и зондом $V = -4$ В, размер скана 300×300 нм. Отжиг приводит к появлению «токовых каналов» в пленке. Публикуется с любезного разрешения Д.А. Антонова и А.В. Зенкевича.

На рис. 5.32, *а* представлено АСМ изображение морфологии поверхности исходной пленки (размер скана 300×300 нм). Полученное одновременно токовое изображение того же участка поверхности (см. рис.5.32, *б*) свидетельствует о том, что исходная пленка оксида гафния является туннельно непрозрачной при напряжениях между зондом и образцом до -6 В. На рис.5.5.15*в* показаны топографическое и токовое изображения поверхности пленки после отжига образца в СВВ при $T = 500^\circ\text{C}$ в течение 5 мин. Как видно, отжиг приводит к формированию каналов туннелирования в пленке в некоторых областях по поверхности образца (темные области на рис.5.32, *г*), расположение которых не коррелирует с морфологией поверхности. По-видимому, каналы туннелирования связаны с образованием локальных дефектов в пленке в процессе отжига. Отжиг при более высоких температурах приводит к дальнейшей деградации пленки HfO_2 .

5.6. Контрольные вопросы к главе 5

1. Чем определяется туннельная вероятность прохождения барьера?
2. Оцените величину туннельного тока при напряжении между зондом и образцом $V = 1$ В ($\rho_S = 0.5$ эВ $^{-1}$, $S = 1 \cdot 10^{-15}$ см 2 и $d = 0.4$ нм).
3. Почему оптические микроскопы не способны обеспечить атомное разрешение?
4. Чем различаются токовый и топографический режимы работы СТМ?
5. Каким образом можно определить локальную работу выхода образца с помощью СТМ?
6. Прокомментируйте СТМ-изображение поверхности ВОПГ (0001).
7. На чем основано использование метода СТС для исследования плотности состояний?

Глава 6. Дифракция медленных электронов

6.1. Введение

Метод дифракции медленных электронов (ДМЭ) дает информацию о структуре поверхностной кристаллической решетки. Однако в отличие от микроскопических методов (СЗМ, РЭМ), дифракционные методы не позволяют непосредственно наблюдать атомы поверхности. Во всех методах исследования структуры поверхности, основанных на явлении дифракции, измеряется интенсивность дифрагировавшей волны, в то время как ее фаза остается неизвестной. Для определения положения атомов в ячейке кристаллической решетки необходим расчет, основанный на определенной модели. Поскольку решение такой обратной задачи может быть не единственным, нет полной уверенности в том, что выбранная модель наилучшим образом описывает исследуемый объект. В силу этого развитие сканирующей зондовой микроскопии отодвинуло дифракционные методы исследования поверхности на второй план.

Прежде чем перейти к описанию метода ДМЭ, напомним основные положения кристаллографии поверхности, использующиеся в дифракционных методах.

6.2. Кристаллография поверхности

6.2.1. Трехмерные кристаллические решетки

Объемные периодические структуры (кристаллические решетки твердых тел) описываются в терминах элементарных ячеек (14 решеток Браве), которые определяют трансляционную симметрию кристалла.

Решетка Браве – это бесконечная периодическая структура, образованная дискретными точками и имеющая одинаковый пространственный порядок и ориентацию независимо от того, какую ее точку мы приняли за исходную. Решетка Браве образована всеми точками с радиусами-векторами

$$\vec{R} = \alpha\vec{a} + \beta\vec{b} + \gamma\vec{c}, \quad (6.1)$$

где \vec{a}, \vec{b} и \vec{c} – любые векторы, не принадлежащие одной плоскости, а α, β и γ – целые числа. Вектор \vec{R} называют **вектором трансляции**, а векторы \vec{a}, \vec{b} и \vec{c} – **основными векторами решетки Браве**. Для примера на рис.6.1, а приведена структура объемно-центрированной кубической (о.ц.к.) решетки Браве.

Примитивная (элементарная) ячейка решетки – это объем пространства, который, будучи подвергнут всем трансляциям, образующим решетку Браве, заполняет все пространство, нигде не пересекаясь и не оставляя промежутков. Ее определение не является однозначным.

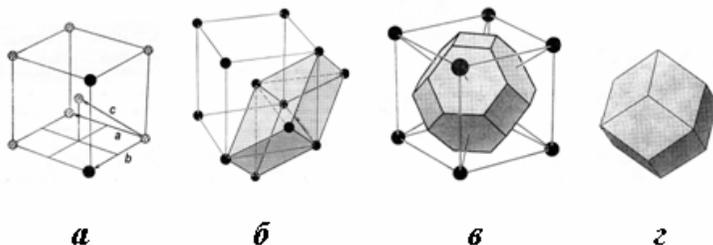


Рис.6.1. Структура объемно-центрированной кубической (о.ц.к.) решетки Браве с тройкой основных векторов \vec{a}, \vec{b} и \vec{c} (а); примитивная (темная) и условная кубическая ячейка (б), ячейка Вигнера–Зейтса (в) и первая зона Бриллюэна для о.ц.к. решетки Браве. Объем примитивной ячейки равен половине объема условной кубической ячейки. Ячейка Вигнера–Зейтса представляет собой «усеченный октаэдр», шестиугольные грани которого рассекают пополам отрезки прямых, соединяющих центральную точку с вершинами куба условной о.ц.к. ячейки. Квадратные грани октаэдра рассекают пополам отрезки прямых, соединяющих центральную точку с центральными точками каждой из шести соседних кубических ячеек⁷⁸⁾

Отметим, что элементарная ячейка содержит только одну точку решетки Браве, поэтому объем любой элементарной ячейки независимо от ее определения равен обратной плотности точек в решетке

$$V_0 = 1/n.$$

Условная элементарная ячейка – область, которая заполняет все пространство без перекрытия, будучи подвергнутой трансляциям, принадлежащим некоторому подмножеству всех трансляций,

⁷⁸⁾ Н. Ашкрофт, Н. Мермин, *Физика твердого тела*. – М.: Мир, 1979.

образующих решетку Браве. Таким образом, условная ячейка может не совпадать с элементарной и не обязательно содержит одну точку решетки. Обычно условную ячейку выбирают больше элементарной таким образом, чтобы она обладала необходимой симметрией. Так, для о.ц.к. решетки условной ячейкой является кубическая, в то время как элементарная ячейка имеет более сложную структуру (см. рис.6.1, б). В то же время для простой кубической решетки элементарная и условная ячейки совпадают.

Величина, определяющая характерный размер условной ячейки, называется *постоянной решетки*. Таким образом, постоянная решетки может быть больше, чем минимальное расстояние между атомами в кристаллической решетке.

Ячейка Вигнера–Зейтса – это элементарная ячейка с центром в некоторой точке решетки и занимающая область пространства, лежащую ближе к данной точке, чем к остальным. Для о.ц.к. решетки Браве ячейка Вигнера–Зейтса представляет собой «усеченный октаэдр», вписанный в куб условной ячейки (см. рис.6.1, в).

Для каждой решетки Браве можно построить *обратную решетку*, образованную множеством точек с радиусами-векторами (*векторами трансляции обратной решетки*) :

$$\vec{g} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*, \quad (6.2)$$

где основные векторы обратной решетки определяются соотношениями :

$$\vec{a}^* = \frac{2\pi}{V} \vec{b} \times \vec{c}, \quad (6.3)$$

$$\vec{b}^* = \frac{2\pi}{V} \vec{c} \times \vec{a}, \quad (6.4)$$

$$\vec{c}^* = \frac{2\pi}{V} \vec{a} \times \vec{b} \quad (6.5)$$

и $V = (\vec{a} \times \vec{b}) \cdot \vec{c}$. Вектор трансляции обратной решетки имеет размерность волнового вектора и описывает плоскую волну $\exp(i\vec{g}\vec{r})$, обладающую периодичностью прямой решетки Браве. Из условия периодичности

$$\exp(i\vec{g}\vec{r}) = \exp(i\vec{g}(\vec{r} + \vec{R}))$$

следует, что $\exp(i\vec{g}\vec{R}) = 1$ и

$$\vec{g}\vec{R} = 2\pi m, \quad (6.6)$$

где m – целое число. Тогда из выражений (6.1) и (6.2) получаем

$$2\pi(h\alpha + k\beta + l\gamma) = 2\pi m.$$

Следовательно, сумма произведений $h\alpha + k\beta + l\gamma$ является целым числом. Поскольку числа α, β и γ могут быть любыми целыми числами, то и h, k и l также являются целыми числами.

Элементарная ячейка Вигнера–Зейтса для обратной решетки называется **первой зоной Бриллюэна**. В качестве примера на рис.6.1, z показана первая зона Бриллюэна для о.ц.к. решетки Браве.

6.2.2. Двумерные кристаллические решетки

Поверхность представляет собой разрыв трехмерной периодичности кристалла в одном из направлений. По аналогии с трехмерным случаем кристаллическую решетку поверхности характеризуют двумерным вектором трансляции

$$\vec{R}_s = \alpha\vec{a}_s + \beta\vec{b}_s, \quad (6.7)$$

где векторы \vec{a}_s и \vec{b}_s называются **основными векторами поверхностной решетки**. Анализ свойств симметрии двумерных систем приводит к пяти различным типам поверхностных решеток Браве:

1) квадратная (с осью вращения четвертого порядка), для которой основные векторы равны по модулю ($a_s = b_s$), а угол между ними составляет $\varphi = 90^\circ$;

2) прямоугольная ($a_s \neq b_s, \varphi = 90^\circ$);

3) прямоугольная центрированная ($a_s \neq b_s, \varphi = 90^\circ$);

4) гексагональная (с осью вращения шестого порядка, $a_s = b_s, \varphi = 60^\circ$);

5) косоугольная ($a_s \neq b_s, \varphi \neq 90^\circ$).

Изображения ячеек данных решеток приведено на рис.6.2.

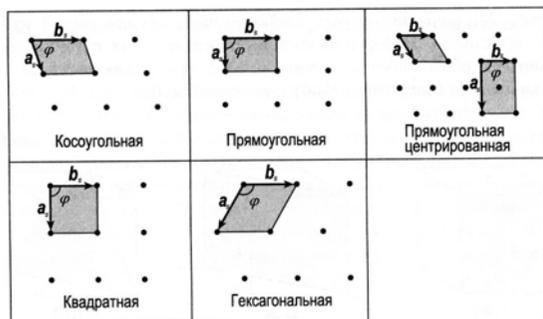


Рис.6.2. Пять типов поверхностных решеток Браве. Векторы \vec{a}_S и \vec{b}_S — основные векторы решетки Браве, φ — угол между ними. Элементарные поверхностные ячейки закрашены [5]

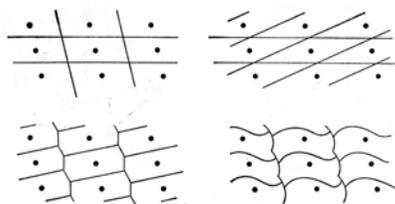


Рис.6.3. Некоторые возможные способы выбора примитивной ячейки для двумерной (поверхностной) решетки Браве ⁷⁹⁾

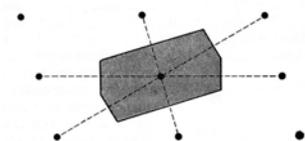


Рис.6.4. Ячейка Вигнера–Зейтса для двумерной (поверхностной) решетки Браве. Шесть сторон ячейки отсекают пополам отрезки прямых, соединяющих центральную точку с шестью соседними (эти отрезки показаны пунктиром) ⁷⁹⁾

Аналогично случаю трехмерной кристаллической решетки, для двумерной (поверхностной) решетки также можно ввести понятия примитивной или элементарной ячейки, условной элементарной ячейки, ячейки Вигнера–Зейтса и зоны Бриллюэна. В качестве иллюстрации на рис.6.3 показаны четыре варианта выбора примитивной ячейки, а на рис.6.4 — ячейка Вигнера–Зейтса для косоугольной поверхностной решетки Браве.

⁷⁹⁾ Н. Ашкрофт, Н. Мермин, *Физика твердого тела*. — М.: Мир, 1979.

6.2.3. Индексы Миллера для атомных плоскостей

Ориентация любой плоскости может быть задана указанием вектора ее нормали. Поскольку для каждого семейства параллельных атомных плоскостей трехмерного кристалла соответствующие им векторы обратной решетки нормальны, то их используют для обозначения атомных плоскостей. Например, для плоскости основных векторов прямой решетки (\vec{a}, \vec{b}) вектор обратной решетки $\vec{c}^* \sim \vec{a} \times \vec{b} \perp (\vec{a}, \vec{b})$.

Индексами Миллера для атомной плоскости называются координаты наименьшего вектора обратной решетки, перпендикулярного к данной плоскости, в системе координат, заданной основными векторами обратной решетки. Так, атомная плоскость с индексами Миллера (hkl) – это плоскость, перпендикулярная к вектору обратной решетки $h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$.

Индексы Миллера имеют простую *геометрическую интерпретацию*: они обратно пропорциональны отрезкам, отсекаемым данной атомной плоскостью на координатных осях прямой решетки кристалла, задаваемых ее основными векторами. Так, плоскость (100) отсекает единичный отрезок от оси, задаваемой вектором \vec{a} , и параллельна осям, задаваемым векторами \vec{b} и \vec{c} , а плоскость (111) отсекает отрезки единичной длины от всех трех координатных осей (рис.6.5).

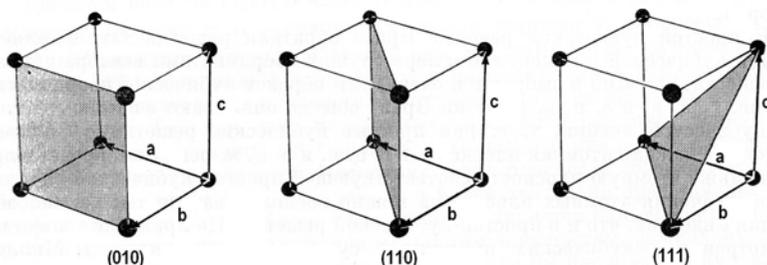


Рис.6.5. Три атомные плоскости и их индексы Миллера для простой кубической решетки Браве. \vec{a} , \vec{b} и \vec{c} – основные векторы решетки Браве ⁸⁰⁾

Для обозначения плоскости в прямой решетке используют индексы Миллера в круглых скобках (hkl) . Если обозначают не кон-

кретную плоскость, а семейство эквивалентных для данного кристалла плоскостей, то индексы Миллера заключают в фигурные скобки $\{hkl\}$. Для кубической решетки эквивалентными плоскостями являются плоскости (100), (010) и (001), которые могут быть обозначены как $\{100\}$. Для обозначения направления в прямой решетке (т.е. вектора нормали к определенной плоскости) используют индексы Миллера в квадратных скобках $[hkl]$. Семейство эквивалентных направлений обозначают индексами Миллера в угловых скобках $\langle hkl \rangle$. Черта над индексом Миллера обозначает знак «минус».

Поскольку поверхность монокристалла совпадает с одной из его атомных плоскостей, для ее обозначения также используют индексы Миллера. Например, поверхность кристалла каменной соли с кубической решеткой может быть задана как NaCl (100). Иногда для удобства в обозначении индексов Миллера используют избыточный векторный базис, т.е. систему координат, задаваемую более чем тремя векторами. Типичным примером является обозначение плоскости гексагональной решетки высоко ориентированного пиролитического графита ВОПГ (0001) (рис.6.6, б).

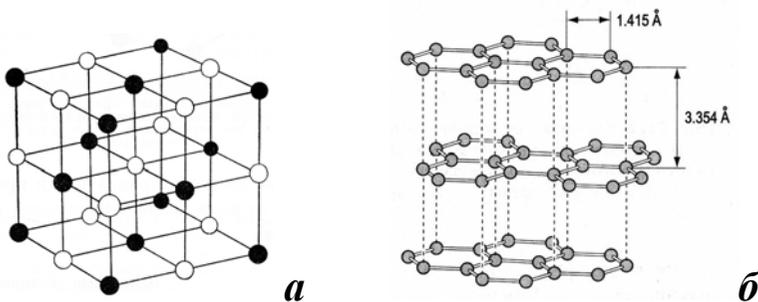


Рис.6.6. Кристаллическая решетка NaCl. Черные и белые шары обозначают ионы Na^+ и Cl^- . По отдельности черные и белые шары образуют две вставленных друг в друга г.д.к. решетки ⁸⁰ (а); кристаллическая решетка высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ), состоящая из параллельных атомных слоев с гексагональной атомной структурой [5] (б).

В общем случае, вследствие явления реконструкции поверхностная кристаллическая решетка может отличаться от двумерной решетки соответствующей атомной плоскости в объеме трехмерно-

го кристалла. Соотношение между векторами трансляции поверхностной и объемной решеток задается матрицей преобразования M :

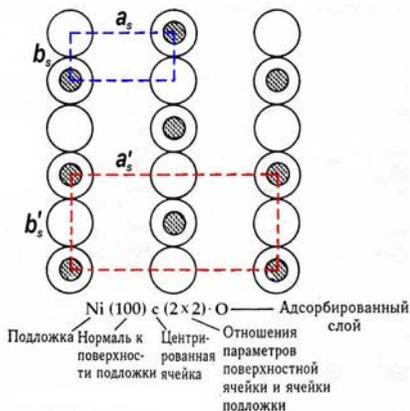
$$\vec{R}_s = M\vec{R} \quad (6.8)$$

или

$$\begin{pmatrix} \vec{a}_s \\ \vec{b}_s \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \end{pmatrix}.$$

Для обозначения реконструированной поверхности, а также двумерной решетки, образуемой на поверхности кристалла адсорбированными атомами, используют систему обозначений Вуда. Согласно этой системе, если соотношение модулей векторов поверхностной и объемной решеток составляет $a_s = Na$ и $b_s = Lb$, поверхностная решетка повернута на угол φ относительно объемной, то обозначение плоскости поверхности (hkl) материала X имеет вид: $X(hkl)(N \times L)R\varphi^\circ$. Решетка адсорбированных атомов вещества A на поверхности X обозначается как $X(hkl)(N \times L)R\varphi^\circ - A$. Например, адсорбции кислорода на поверхности никеля $\text{Ni}(110)$ приводит к образованию поверхностной решетки $\text{Ni}(110)c(2 \times 2) - \text{O}$, где символ c обозначает центрированную решетку (рис.6.7).

Рис.6.7. Структура поверхностной центрированной прямоугольной решетки $\text{Ni}(110)c(2 \times 2) - \text{O}$, образуемой атомами кислорода, адсорбированными на поверхности никеля $\text{Ni}(110)$. Здесь \vec{a}_s и \vec{b}_s – основные векторы поверхностной решетки Ni ; $\vec{a}'_s = 2\vec{a}_s$ и $\vec{b}'_s = 2\vec{b}_s$ – основные векторы поверхностной решетки, образуемой адатомами кислорода [4]



6.3. Дифракция на кристаллической решетке

6.3.1. Дифракция на трехмерной решетке

Явление дифракции на решетке наблюдается в том случае, когда период решетки d сравним с длиной волны λ падающего излучения. Условие наблюдения дифракции при зеркальном отражении от параллельных атомных плоскостей (рассеянии на угол 2θ) – условие дифракции Брегга–Вульфа, – имеет вид:

$$m\lambda = 2d \sin \theta, \quad (6.9)$$

где m – целое число, а θ – угол Брегга (см. рис.6.8).

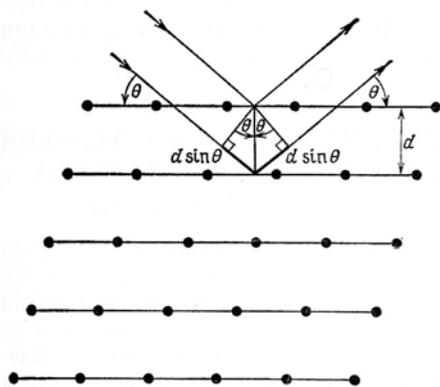


Рис.6.8. Схема дифракции Брегга–Вульфа на атомных плоскостях кристалла с межплоскостным расстоянием d . Показаны падающий и отраженный лучи для двух соседних плоскостей. Разность хода равна $2d \sin \theta$ ⁸⁰⁾

Альтернативным описанием дифракции является *описание Лауэ*. Пусть на кристалл падает плоская волна с волновым вектором $\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{n}$ (\vec{n} – единичный вектор, задающий направление распространения волны), которая после рассеяния имеет волновой вектор $\vec{k}' = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{n}'$. Обозначим через \vec{d} вектор, соединяющий две параллельные атомные плоскости, от которых происходит отражение, и направленный по нормали к данным плоскостям.

⁸⁰⁾ Н. Ашкрофт, Н. Мермин, *Физика твердого тела*. – М.: Мир, 1979.

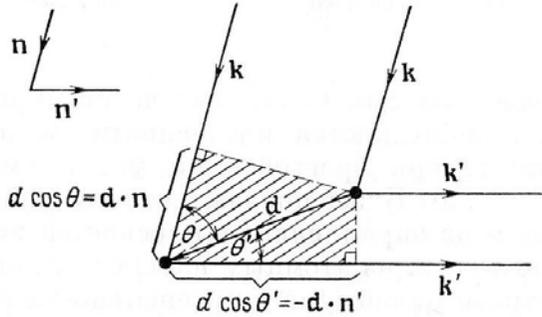


Рис.6.9. Иллюстрация к описанию дифракции Лауэ. Показаны падающий и отраженный лучи с волновыми векторами $\vec{k} = \vec{n} \cdot 2\pi / \lambda$ и $\vec{k}' = \vec{n}' \cdot 2\pi / \lambda$ соответственно. Разность хода лучей, рассеянных на двух точках, отстоящих друг от друга на расстоянии d , составляет $\vec{d} \cdot (\vec{n} - \vec{n}')$ ⁸¹⁾

Тогда, как видно из рис.6.9, разность хода волн, отраженных от двух атомных плоскостей, можно представить в виде

$$d \cos \theta' + d \cos \theta = \vec{d}\vec{n}' - \vec{d}\vec{n} = \vec{d}(\vec{n}' - \vec{n}). \quad (6.10)$$

В соответствии с условием Брегга-Вульфа (6.9) из выражения (6.10) следует:

$$\vec{d}(\vec{n}' - \vec{n}) = m\lambda. \quad (6.11)$$

Поскольку вектор \vec{d} совпадает с вектором трансляции прямой решетки \vec{R} , то выражение (6.11) можно переписать в виде

$$\vec{R}(\vec{k}' - \vec{k}) = 2\pi m. \quad (6.12)$$

Сравнивая выражения (6.12) и (6.8) получаем, что разность волновых векторов падающей и отраженной волны совпадает с вектором трансляции обратной решетки кристалла:

$$\vec{k}' - \vec{k} = \vec{g}_{hkl}. \quad (6.13)$$

Выражение (6.12) отражает закон сохранения импульса при упругом рассеянии $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{g}_{hkl}$. Закон сохранения энергии при этом записывается как $k'^2 = k^2$.

Графическое представление дифракции в описании Лауэ основано на построении *сферы Эвальда* (рис.6.10). В пространстве обратной решетки строятся волновые векторы падающей и отраженной волны, причем конец волнового вектора падающей волны по-

мещают в начало координат обратной решетки (т.е. в точку, для которой вектор трансляции обратной решетки $\vec{g} \equiv \vec{g}_{hkl} = \vec{g}_{000}$). Поскольку направление падающей волны известно, то такое построение однозначно задает точку P , в которой располагается начало векторов \vec{k} и \vec{k}' . На рис.6.10 представлена обратная решетка для прямой кубической решетки с межатомным расстоянием (постоянной решетки) d . Период обратной решетки составляет при этом $2\pi/d$. Сферой Эвальда называется сфера радиуса k с центром в точке P .

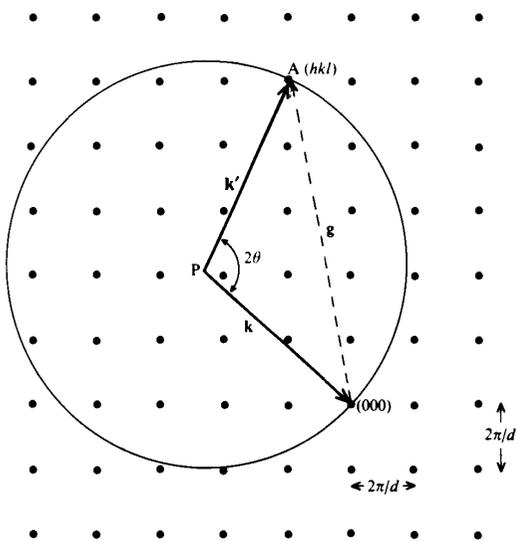


Рис.6.10. Построение сферы Эвальда для дифракции на кристалле с простой кубической решеткой и межатомным расстоянием d . Волновым вектором падающего луча \vec{k}_0 показан в том же масштабе, что и схема обратной решетки. Конец вектора \vec{k}_0 помещается в начало координат (000) обратной решетки. Сфера с радиусом k_0 и центром в начале координат называется сферой Эвальда. Если какая-либо точка обратной решетки оказывается лежащей на сфере Эвальда, то удовлетворяется дифракционное условие Брегга. При этом волновым вектором дифрагировавшего электронного луча равен \vec{k}' . В показанном примере условие дифракции выполняется лишь для одного единственного луча. Здесь 2θ – угол рассеяния, \vec{g} – вектор обратной решетки, (hkl) – индексы Миллера данной точки на сфере Эвальда [4]

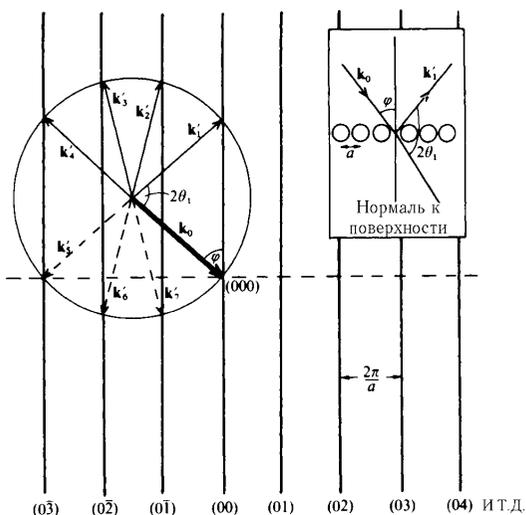
Тогда если какая-либо точка обратной решетки A с координатами (hkl) попадает на сферу Эвальда, то для нее автоматически выполняется условие дифракции Брегга-Вульфа в записи Лауэ (6.12). Каждой такой точке можно сопоставить дифрагировавший луч, который образует точечный рефлекс на дифракционной картине. Как

видно, этому условию удовлетворяет достаточно малое число точек обратной решетки.

6.3.2. Дифракция на двумерной решетке

При рассмотрении задачи о дифракции на двумерной периодической структуре также воспользуемся процедурой построения сферы Эвальда. Обратная решетка для двумерного кристалла будет представлять собой набор параллельных стержней. Это объясняется тем, что при образовании поверхности периодичность в направлении, перпендикулярном к поверхности, нарушается, т.е. расстояние $d \rightarrow \infty$. При этом расстояние между точками обратной решетки $d^* = 2\pi/d \rightarrow 0$, т.е. набор точек вырождается в прямую. На рис.6.11 представлена сфера Эвальда и обратная решетка для двумерной квадратной решетки. Напомним, что в отличие от двумерного рисунка, где сфера представлена окружностью, в действительности картина является трехмерной!

Рис.6.11. Применение построения сферы Эвальда для решения задачи о дифракции электронного луча на двумерной квадратной решетке атомов со стороной a . В данном примере могут возникнуть семь упругорассеянных дифрагированных лучей, если падающий пучок имеет волновой вектор \vec{k}_0 и падает под углом φ к поверхностной нормали. Четыре луча рассеиваются обратно от поверхности кристалла, а три луча входят внутрь кристалла. На самом деле число лучей будет больше семи, поскольку на рисунке показаны только лучи, лежащие в плоскости падающего пучка. На вставке приведена схема рассеяния в реальном пространстве [4]



По аналогии с рассуждениями, проведенными для трехмерного случая, получаем, что дифракционную картину будут давать лишь

те лучи (обозначаемые волновыми векторами \vec{k}_i), которые проходят через точки пересечения сферы Эвальда со стержнями обратной решетки. На рис.6.11 таких лучей будет семь, однако в действительности их намного больше, поскольку мы изобразили лишь те лучи, которые лежат в плоскости падающего луча. Из семи изображенных лучей три будут рассеяны вперед внутрь кристалла, а четыре рассеются обратно и дадут дифракционную картину (рис.6.12).

В силу потери периодичности поверхностной решетки вдоль нормали к поверхности законы сохранения импульса и энергии в случае дифракции на двумерной решетке имеют вид:

$$\vec{k}'_{\parallel} = \vec{k}_{\parallel} + \vec{g}_{hk}$$

и

$$k'^2 = k^2. \quad (6.14)$$

Здесь символом \parallel обозначена составляющая волнового вектора, параллельная поверхности, а $\vec{g}_{hk} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^*$ – вектор трансляции обратной поверхностной решетки с основными векторами $\vec{a}^* = \frac{2\pi}{S}\vec{b} \times \vec{n}$ и $\vec{b}^* = \frac{2\pi}{S}\vec{n} \times \vec{a}$ ($S = \vec{a}\vec{b}$). Нормальная к поверхности составляющая волнового вектора падающего излучения при таком рассеянии не сохраняется. С учетом того, что $k_{\parallel} = \frac{2\pi}{\lambda} \sin \varphi$,

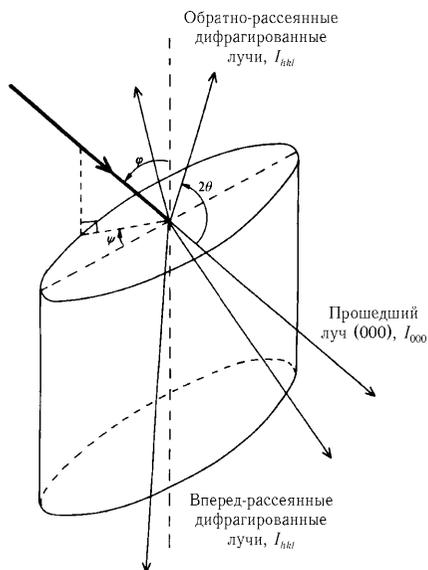
$k'_{\parallel} = k \sin(\pi - \varphi - 2\theta) = \frac{2\pi}{\lambda} \sin(2\theta + \varphi)$, а $g_{hk} = \sqrt{h^2 + k^2}$, то закон сохранения импульса принимает вид:

$$\frac{2\pi}{\lambda} \sin(2\theta + \varphi) = \frac{2\pi}{\lambda} \sin \varphi + \frac{2\pi}{d} \sqrt{h^2 + k^2}.$$

Отсюда легко получить выражение для межатомного расстояния d :

$$d = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2}}{\sin(2\theta + \varphi) - \sin \varphi}. \quad (6.15)$$

Рис.6.12. Дифракционная геометрия для рассеяния на поверхностной решетке кристалла при угле падения φ , азимутальном угле ψ и угле рассеяния 2θ . Показан падающий луч, два дифрагированных луча, рассеянных обратно от поверхности кристалла, два дифрагированных луча, рассеянных внутрь кристалла, и прошедший луч



Для нормального падения ($\varphi = 0$) имеем

$$d = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2}}{\sin(2\theta)}. \quad (6.16)$$

Таким образом, измеряя брегговский угол, определяемый расположением рефлексов на получаемой дифракционной картине, и зная длину волны падающего излучения, можно найти межатомное расстояние.

В общем случае выбор используемого излучения основывается на удовлетворении условия дифракции, т.е. сравнимости длины волны излучения с межатомным расстоянием в кристалле $d \sim 3 \text{ \AA}$.

Для электромагнитного излучения данному условию удовлетворяют рентгеновские кванты с энергией $1 \div 10 \text{ кэВ}$:

$$(E_{hv} = hv = hc/\lambda \sim hc/d \sim \frac{4.15 \cdot 10^{-15} \text{ эВ} \cdot \text{с} \cdot 3 \cdot 10^{10} \text{ см/с}}{3 \cdot 10^{-8} \text{ см}} \sim 4 \text{ кэВ}).$$

Рентгеновское излучение используется в методе рентгеноструктурного анализа объемных кристаллов.

Для пучка электронов энергия должна составлять $10 \div 200 \text{ эВ}$:

$$E_e = p^2 / 2m_e = h^2 / 2m_e \lambda^2 \sim h^2 / 2m_e d^2 \sim \frac{6.62^2 \cdot 10^{-68} \text{ Дж}^2 \cdot \text{с}^2 \cdot 1.62 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}}{2 \cdot 9.1 \cdot 10^{-31} \text{ кг} \cdot 9 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2} \sim 20 \text{ эВ}.$$

На этом принципе основаны методы дифракции медленных и быстрых электронов.

В качестве излучения можно также использовать пучок «тепловых» нейтронов с энергиями $0.1 \div 0.01$ эВ:

$$E_n \sim 2m_n d^2 \sim \frac{6.62^2 \cdot 10^{-68} \text{ Дж}^2 \cdot \text{с}^2 \cdot 1.62 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}}{2 \cdot 1.7 \cdot 10^{-27} \text{ кг} \cdot 9 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2} \sim 0.01 \text{ эВ}.$$

Преимущества использования для исследования структуры поверхности электронного пучка перед нейтронным и рентгеновским излучением заключается в простоте его фокусировки, большом сечении рассеяния (рис.6.13) и малой глубине проникновения электронов с данными энергиями в образец (длина свободного пробега $\sim 5 \div 10 \text{ \AA}$).

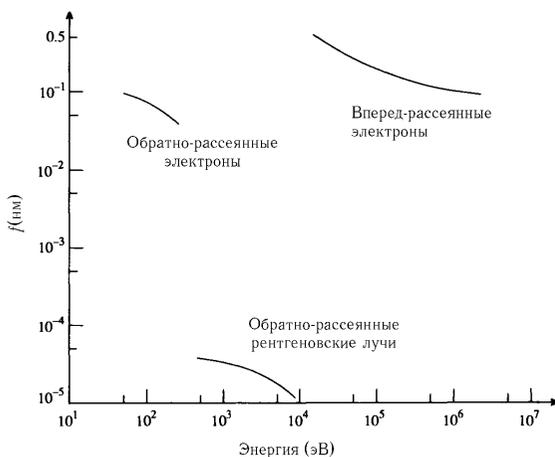


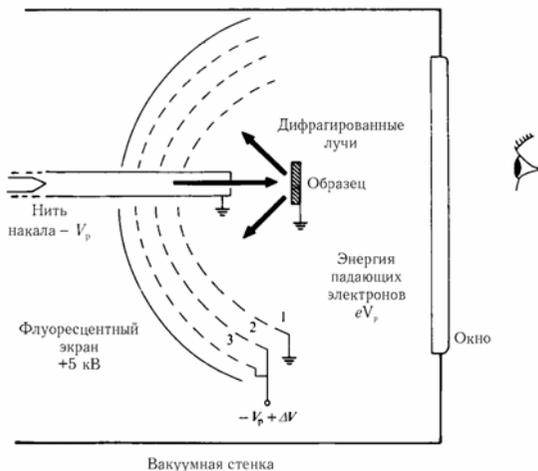
Рис.6.13. Примерные зависимости амплитуд атомного рассеяния от энергии электронов и рентгеновских квантов для случая алюминия. По мере возрастания амплитуды рассеяния электронов средняя глубина анализируемого слоя убывает [4]

6.4. Аппаратура, геометрия и структурные эффекты в ДМЭ

Схема экспериментальной установки для дифракции медленных электронов представлена на рис.6.14. В данной геометрии исполь-

зается нормальное падение электронов на поверхность образца ($\varphi = 0$) при энергии электронов $E_0 = 10 \div 500$ эВ и токе в падающем электронном пучке $1 \div 2$ мкА с диаметром пучка $0.1 \div 1$ мм.

Рис.6.14. Схема установки для ДМЭ. Электронный пучок падает по нормали к поверхности образца, а дифрагированные под различными углами электроны проходят через систему задерживающих сеток 1–3 и попадают на флуоресцентный экран, формируя дифракционное изображение в виде светящихся рефлексов. Экран и сетки представляют собой сферические секции, общий центр которых находится на поверхности образца в той точке, куда падает первичный электронный пучок. Нить накала электронной пушки находится



под отрицательным потенциалом $-V_p$, определяющим кинетическую энергию первичного электронного пучка $KE = eV_p$. В области между заземленным образцом и сеткой 1 электроны движутся свободно. На задерживающие сетки 2 и 3 подается отрицательный потенциал $-V_p + \Delta V$, создающий барьер для неупругорассеянных электронов с энергиями $KE < eV_p$, а на флуоресцентный экран – ускоряющее положительное напряжение $+5$ кВ (рис.6.15) [4]

На нить накала электронной пушки подается отрицательное напряжение $-V_p$, а между заземленным образцом и полусферическим флуоресцентным экраном, визуализирующим дифрагированные электронные пучки, устанавливаются три замедляющие сетки, из которых внутренняя заземлена, а две внешних находятся под потенциалом, немного меньшим потенциала нити накала $-V_p + \Delta V$ ($\Delta V \ll V_p$). В пространстве между образцом и первой сеткой происходит свободный разлет рассеянных электронов, между первой и второй сетками происходит их замедление и отсев неупругорассе-

янных электронов с энергиями $E \ll E_0 = eV_p$, между второй и третьей – свободный разлет оставшихся упругорассеянных электронов, а между третьей и экраном – их ускорение. Распределение потенциала между экраном и образцом показано на рис.6.15.

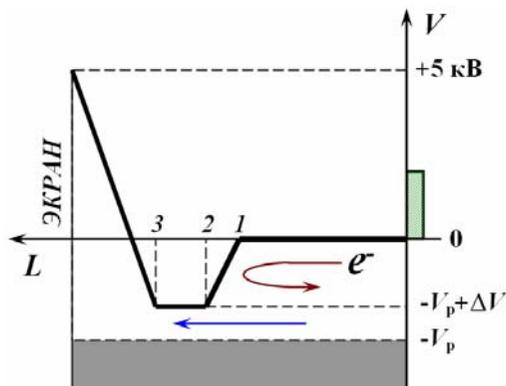


Рис.6.15. Распределение потенциала между образцом, задерживающими сетками 1, 2 и 3 и флюоресцентным экраном в установке по ДМЭ. Упругорассеянные электроны с кинетической энергией eV_p , определяемой напряжением V_p на нити накала электронной пушки, проходят через задерживающие сетки, в то время как электроны, испытавшие ряд неупругих потерь и имеющие меньшие кинетические энергии, задерживаются потенциальным барьером, создаваемым сетками 2 и 3, на которые подается напряжение $-V_p + \Delta V$, где $\Delta V \ll V_p$. Это позволяет получать более контрастную дифракционную картину на экране

В представленной геометрии наблюдение дифракционных рефлексов на экране проводится через прозрачное окно, установленное за образцом. Поэтому размеры образца и электронной пушки должны быть достаточно малы, чтобы не заслонять от наблюдателя всей дифракционной картины.

Наблюдаемая на флюоресцентном экране дифракционная картина представляет собой набор точечных рефлексов (рис. 6.16). Зная геометрию установки для каждого рефлекса можно определить значение брэгговского угла θ . Если L – расстояние от образца до экрана, а $h \ll L$ – расстояние от центрального пятна экрана до одного из рефлексов (см. рис. 6.16), то угол рассеяния 2θ определяется из соотношения

$$\sin 2\theta = h / L . \quad (6.17)$$

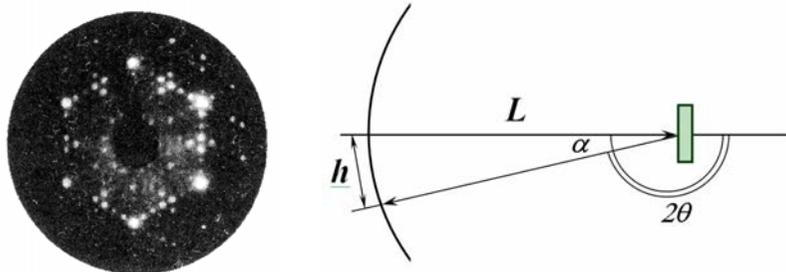


Рис. 6.16. Дифракционная картина от поверхности Si(111)7×7 (центральное темное пятно представляет собой тень от образца на экране установки ДМЭ) [5] и схематическое изображение геометрии в методе ДМЭ: L – расстояние от образца до флюоресцентного экрана, α – угол отражения, 2θ – угол рассеяния электронного пучка, h – расстояние от центрального пятна на экране («тень» от электронной пушки) до одного из рефлексов, образуемых отраженными электронами

Таким образом, для рассматриваемой геометрии дифракции ($\varphi = 0$) из соотношений (6.15) и (6.17) можно определить межплоскостное расстояние

$$d = m\lambda L / h, \quad (6.18)$$

где $m = \sqrt{h^2 + k^2}$ – целое число.

На практике дифракционная картина не всегда имеет такой простой вид, как представлено на рис.6.16. Усложнение дифракционной картины может быть обусловлено следующими факторами:

- 1) эффекты многократного рассеяния электронов;
- 2) несовершенство кристаллической решетки;
- 3) некогерентность электронного пучка и доменная структура поверхности;
- 4) тепловые колебания поверхностных атомов.

6.4.1. Влияние дефектов, доменной структуры и кластеров на поверхности

Идеальное периодическое расположение атомов поверхности порождает дифракционную картину рефлексов в ДМЭ. Периодичность и резкость рефлексов (пятен) определяется трансляционной

симметрией решетки поверхности и инструментальным фактором (разрешением электронно-оптической системы прибора и параметрами электронного пучка). Наличие любых дефектов на поверхности образца приведет к искажению дифракционной картины. Поэтому, в общем случае, степень ее отличия от дифракционной картины для идеального кристалла может служить мерой несовершенства поверхности. Примером несовершенств являются протяженные и точечные дефекты, статический или динамический беспорядок атомов, атомные ступеньки и домены или сформированные на поверхности кластеры с различной кристаллической ориентацией.

Так, периодичность в расположении определенного дефекта (например, атомных ступеней) на поверхности приводит к расщеплению рефлексов, причем расстояние между расщепленными пятнами будет равно отношению периодов атомной решетки поверхности и структуры дефектов. Если в периодической структуре имеется определенный разброс по расстояниям, то он приведет к размытию (уширению) дифракционных пятен, тем большему, чем больше этот разброс. Одной из причин уширения дифракционных пятен также являются тепловые колебания атомов решетки.

Важным параметром электронного пучка, влияющим на характер дифракционной картины, является его когерентность. Размер зоны когерентности ΔX первичного электронного пучка определяется разбросом по энергии ΔE , углом расходимости 2β и энергией E (или зависящей от энергии длиной волны λ):

$$\Delta X \sim \frac{\lambda}{2\beta\sqrt{1+(\Delta E/E)^2}}, \quad (6.19)$$

и для типичных значений $\Delta E = 0.5$ эВ, $2\beta = 0.01$ рад и $E = 100$ эВ составляет $\Delta X \sim 10$ нм. Пусть поверхность исследуемого образца не является монокристаллической, а представляет собой набор доменов или кластеров с характерным размером a . Тогда при $\Delta X < a$ общая дифракционная картина будет определяться некогерентным сложением дифракционных картин от отдельных доменов/кластеров, и для поликристаллического образца или набора кластеров с различной кристаллической ориентацией точечные рефлексы от отдельных доменов/кластеров будут «размазаны» с образованием дифракционных колец. Если же кластеры на поверхности имеют одинаковую кристаллическую ориентацию, то ди-

фракционная картина от них не будет отличаться от дифракции на сплошной монокристаллической пленки. В случае $\Delta X > a$ когерентность лучей, дифрагировавших на доменах/кластерах с различной кристаллической ориентацией, приведет к их интерференции и, таким образом, значительно усложнит общую дифракционную картину.

6.4.2. Учет тепловых колебаний атомов решетки

Зависимость интенсивности дифрагировавшего электронного пучка от амплитуды отклонения атомов определяется соотношением:

$$I = I_0 \exp(-M),$$

где $M = \frac{1}{3} \langle u^2 \rangle (\Delta k)^2$ – фактор Дебая–Валлера

$$(\Delta k = |\vec{k}' - \vec{k}| = g_{hk}).$$

Здесь

$$\langle u^2 \rangle = \frac{3\hbar^2 T}{M_0 k \Theta_D^2} [\phi(\Theta_D/T) + \Theta_D/4T], \quad (6.20)$$

где M_0 – масса атома, T – температура, k – постоянная Больцмана, Θ_D – дебаевская температура, определяемая соотношением $\hbar\omega = k\Theta_D$ (ω – наибольшая возможная частота фонона в твердом

теле), а $\phi(x) = \frac{1}{x} \int_0^x \frac{y dy}{e^y - 1}$ – функция Дебая. Теоретическая зависи-

мость среднеквадратичной амплитуды тепловых колебаний атомов кристаллической решетки $\langle u^2 \rangle$ от температуры T (сплошная кривая) представлена на рис 6.17.

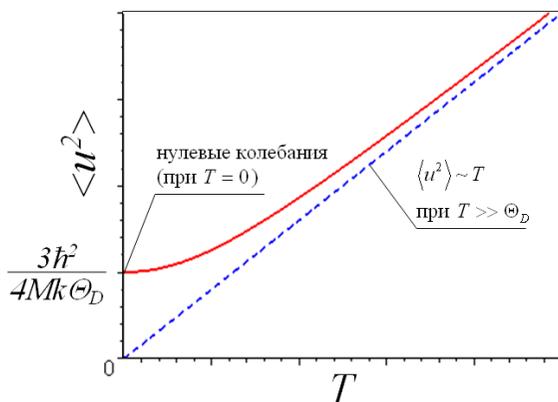


Рис.6.17. Теоретическая зависимость среднеквадратичной амплитуды тепловых колебаний атомов кристаллической решетки $\langle u^2 \rangle$ от температуры T (сплошная кривая) и ее асимптотический вид при температурах $T \gg \Theta_D$ (пунктирная кривая). При нулевой температуре существуют так называемые «нулевые колебания», среднеквадратичная амплитуда которых составляет $3\hbar^2 / 4Mk\Theta_D$

Таким образом, с увеличением температуры и амплитуды колебания атомов поверхности интенсивность дифракционного пятна будет экспоненциально уменьшаться.

6.5. Использование метода ДМЭ в исследовании наноструктур и поверхности твердого тела

1. Исследование адсорбции In на поверхности Si(111)

Структура поверхностной решетки, образуемой адсорбированными атомами на поверхности подложки, отображается в виде дополнительных рефлексов в дифракционной картине. В ряде случаев симметрия подложки допускает существование нескольких доменов с различной структурой.

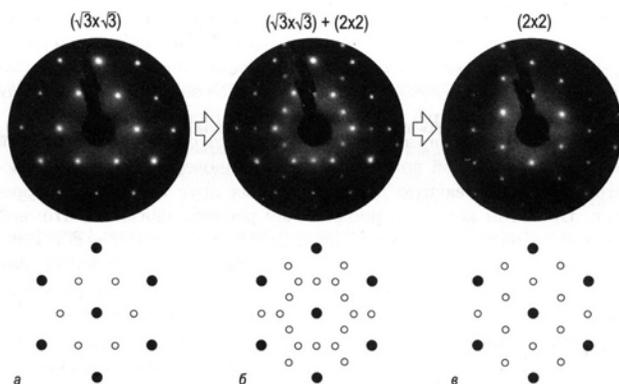


Рис. 6.18. Схематическое изображение дифракционных рефлексов и экспериментальные дифракционные картины, полученные при исследовании адсорбции атомов In на поверхности Si(111). В процессе осаждения образующаяся при комнатной температуре исходная структура $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3} - R30^\circ - \text{In}$ (а) переходит в структуру 2×2 (с). На промежуточной стадии осаждения (б) домены обеих структур сосуществуют [5]

Так, при адсорбции In на поверхности Si(111) при комнатной температуре атомы In образуют поверхностную структуру $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, которая при увеличении степени покрытия переходит в структуру 2×2 . На промежуточной стадии осаждения обе структуры сосуществуют, что проявляется в дифракционной картине (рис. 6.18) [5].

2. Исследование ансамбля нанокластеров на поверхности

Метод ДМЭ может использоваться для исследования ансамбля нанокластеров на поверхности подложки. В этом случае анализируют не всю дифракционную картину, а распределение интенсивности электронного сигнала внутри одного точечного рефлекса. Профиль рефлекса ДМЭ несет информацию о таких статистических параметрах ансамбля нанокластеров, как распределение кластеров по размерам и расстояниям, из которых можно найти значения среднего размера кластеров и среднего расстояния между ними. Схематически процедура анализа профиля рефлекса ДМЭ показана на рис. 6.19.

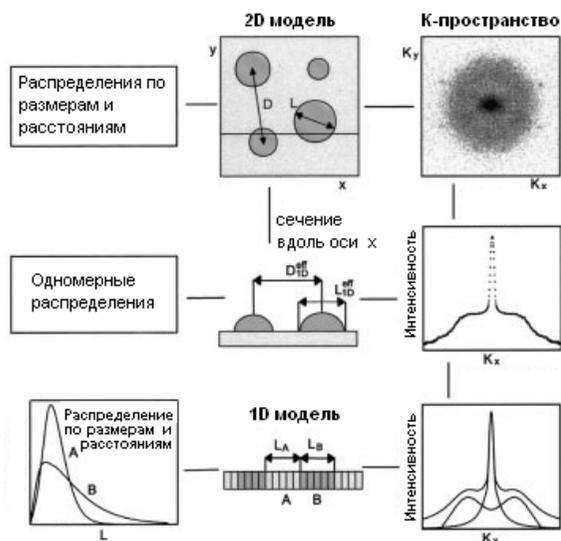


Рис. 6.19. Схематическая диаграмма, иллюстрирующая применение метода анализа профиля рефлекса ДМЭ для системы кластеров В на подложке А (см. пояснение в тексте)⁸¹⁾

Картину распределения интенсивности в дифракционном рефлексе в пространстве волновых векторов \vec{k} можно трактовать как фурье-преобразование изображения поверхности в реальном пространстве. В случае изотропного распределения интенсивности оно может быть сведено к одномерной зависимости $I(k)$, которая соответствует фурье-преобразованию системы одномерных кластеров. В этом случае, зная степень покрытия поверхности островками и функциональный вид распределения в определенном приближении можно рассчитать зависимость $I(k)$. Аппроксимация экспериментальных данных расчетной зависимостью позволяет определить такие параметры распределения, как средний размер кластеров и среднее расстояния между ними, а также сделать вывод о степени пространственного упорядочения в ансамбле нанокластеров.

На рис. 6.20 представлены трехмерные профили интенсивности рефлексов ДМЭ и СТМ-изображения поверхности Al_2O_3 с нанокластерами родия, сформированными при температурах 90 К и 300 К. Анизотропное пространственное распределение нанокластеров Rh, декорирующих линейные дефекты поверхности при $T=300$ К, отражается в виде широкого профиля интенсивности сигнала ДМЭ, в то

⁸¹⁾ M.Baumer, H.-J. Freund // Progress Surf. Sci. 61 (1999) p.127.

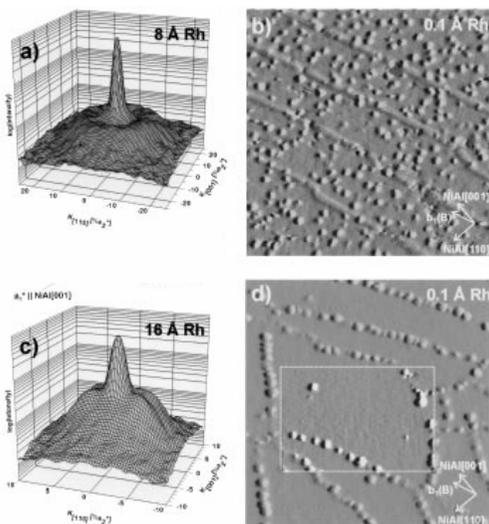


Рис. 6.20. Профили интенсивности точечного рефлекса ДМЭ (слева) и СТМ-изображения (справа) ансамбля нанокластеров Rh, сформированных на поверхности $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$ при $T=90$ К (a, b) и $T=300$ К (c, d, вставка просканирована с лучшим разрешением). Энергия электронов 30 эВ, размер СТМ-изображений 80×80 нм⁸²⁾

время как в случае конденсации при низких температурах ($T=90$ К) распределение кластеров по расстояниям оказывается более однородным.

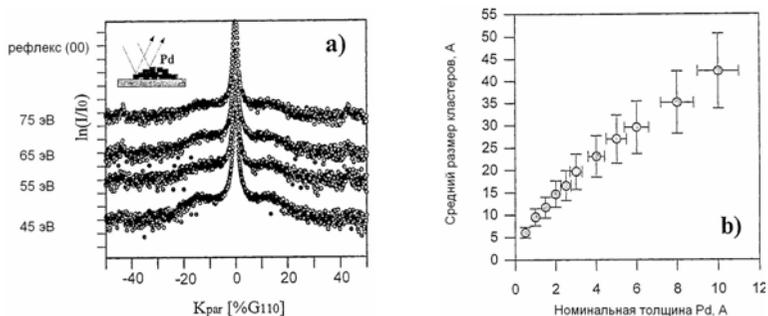


Рис. 6.21. Распределение интенсивности сигнала рефлекса (00) дифракционной картины ансамбля нанокластеров Pd на поверхности $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$, сформированного осаждением палладия с номинальной толщиной 0.2 нм при $T = 90$ К, при различных энергиях электронов (a); зависимость среднего размера нанокластеров Pd от номинальной толщины осажденного металла, полученная из анализа профиля рефлекса ДМЭ (б)⁸²⁾

⁸²⁾ С.Т. Campbell // Surf. Sci. Rep. 27 (1997) p.1.

На рис.6.21 приведены профили рефлекса ДМЭ для системы нанокластеров палладия, сформированных на поверхности $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$, а также полученная из их анализа зависимость среднего размера нанокластеров от количества осажденного палладия, выраженного в единицах номинальной толщины. Таким образом, метод ДМЭ позволяет исследовать процессы роста нанокластеров на поверхности подложки.

6.6. Контрольные вопросы к главе 6

1. Назовите существующие типы поверхностных решеток Браве.
2. Почему поверхностная решетка может отличаться от объемной решетки кристалла и какие обозначения используют для поверхностной решетки?
3. Что такое угол Брегга?
4. В чем состоит описание Лауэ дифракции на кристаллической решетке?
5. Что такое сфера Эвальда и для чего она используется?
6. Чем отличается построение сферы Эвальда для дифракции на трехмерной и двумерной кристаллических решетках?
7. Можно ли наблюдать дифракционную картину при отражении электронов с энергией 200 кэВ от поверхности кристалла?
8. Какие явления приводят к размытию рефлексов дифракционной картины при дифракции электронов на кристаллической решетке поверхности?

ЗАДАЧИ

1. Определить давление остаточных газов в вакуумной камере электронного спектрометра, необходимое для того, чтобы в ходе эксперимента поверхность исследуемого образца оставалась атомно-чистой.

2. Определить энергию плазмонных колебаний, возбуждающихся в объемных и поверхностных слоях магния, поверхность которого окислена (диэлектрическая проницаемость оксида магния 9.65).

3. Найти выражение для энергии иона массой m , претерпевшего двукратное упругое рассеяние на атомах поверхности с массой M . Начальная энергия иона E_0 , угол рассеяния θ .

4. Определить энергию кванта рентгеновского излучения $h\nu$, необходимую для фотоионизации уровня $2p_{3/2}$ металлической меди.

5. Показать, что свободный электрон не может поглотить фотон (нет фотоэффекта на свободных электронах).

6. При малых напряжениях и температуре туннельный ток $I \propto \exp(-2\kappa d)$. Считая потенциальный барьер между СТМ-зондом и образцом $\Delta\varphi = 4$ эВ и точность задания туннельного тока $\Delta I / I = 2\%$, определить чувствительность Δd СТМ к расстоянию до образца d .

7. Определить долю туннельного тока I_a / I_{\max} на расстоянии одного атома a от центра полусферического платинового СТМ-зонда с радиусом закругления острия $R \approx 100 \text{ \AA}$ от максимального туннельного тока в центре острия I_{\max} при СТМ-поверхности высоколегированного кремния n-типа (работа выхода $\varphi = 5$ эВ). Приложенное к зонду напряжение $V = -1$ В.

8. Определить частоту плазмонных колебаний в объеме алюминия зная, что радиус сферы содержащей один валентный электрон, равен $r_S = 2a_B$ ($a_B = 0.529 \text{ \AA}$ – первый боровский радиус атома водорода).

Список рекомендуемой литературы

1. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры нанотехнологии. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007.
2. Суздаев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. – М.: КомКнига, 2006.
3. Трапезников В.А., Шабанова И.Н. Рентгеноэлектронная спектроскопия сверхтонких поверхностных слоев конденсированных систем. – М.: Наука, 1988.
4. Праттон М. Введение в физику поверхности. – Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2000.
5. Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А., Зотов А.В., Катаяма М. Введение в физику поверхности. – М.: Наука, 2006.
6. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. – М.: Техносфера, 2004.
7. Методы анализа поверхности / Под ред. Зандерны А. – М.: Мир, 1979.
8. Вудраф Д., Делчар Т. Современные методы исследования поверхности. - М.: Мир, 1989.
9. Электронная и ионная спектроскопия твердых тел / Под ред. Л. Фирмэнса, Дж. Вэнника, В. Декейсера. – М.: Мир, 1981.
10. Черепин В.Т., Васильев М.А. Методы и приборы для анализа поверхности материалов. – Киев: Наукова думка, 1982.
11. Синдо Д., Оикава Т. Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия. – М.: Техносфера, 2006.
12. Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Э. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. – М.: Мир, 1984.
13. Нефедов В.И. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия химических соединений. – М.: Химия, 1984.
14. Немошкаленко В.В., Алешин В.Г. Электронная спектроскопия кристаллов. – Киев: Наукова думка, 1976.

15. Бриггс Д., Сих М.П. Анализ поверхности методами электронной и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. – М.: Мир, 1987.

16. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. – М.: Наука, 1974.

17. J.F. Watts, J. Wolstenholme, An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2003.

18. Ирхин В.Ю., Ирхин Ю.П., Электронная структура, физические свойства и корреляционные эффекты в d- и f-металлах и их соединениях. – Екатеринбург: УрО РАН, 2004.

19. Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, Ed. By D. Briggs and J.T. Grant, IM Publications, Chichester, UK, 2003.

Троян Виктор Иванович
Пушкин Михаил Александрович
Борман Владимир Дмитриевич
Тронин Владимир Николаевич

**Физические основы методов исследования
наноструктур и поверхности твердого тела**

Учебное пособие

Редактор Шумакова Н.В.

Оригинал-макет изготовлен Пушкиным М.А.

Подписанов печать 02.12.2008. Формат 60×84 1/16

Печ. л. 16,25. Уч.-изд. л. 16,25. Тираж 150 экз.

Изд. № 4 /126. Заказ №

Московский инженерно-физический институт

(государственный университет),

115409, Москва, Каширское шоссе, д. 31.

Типография издательства “ТРОВАНТ”, г. Троицк Московской обл.

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ДЛЯ ЗАМЕТОК