

# **Модуль 1. Физические явления, лежащие в основе методов диагностики поверхности.**

## **Раздел 2. Электронная эмиссия (ИЭ).**

### **ВИДЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ**

- 1) электронно-электронная или вторичная электронная эмиссия (ВЭЭ);
- 2) термо-электронная эмиссия (ТЭЭ);
- 3) ионно-электронная эмиссия (ИЭЭ);
- 4) полевая электронная эмиссия (ПЭЭ);
- 5) фото-электронная эмиссия (ФЭЭ);

## Модуль 1. Раздел 2.

### ТЕМА 1. Вторичная электронная эмиссия (ВЭЭ)

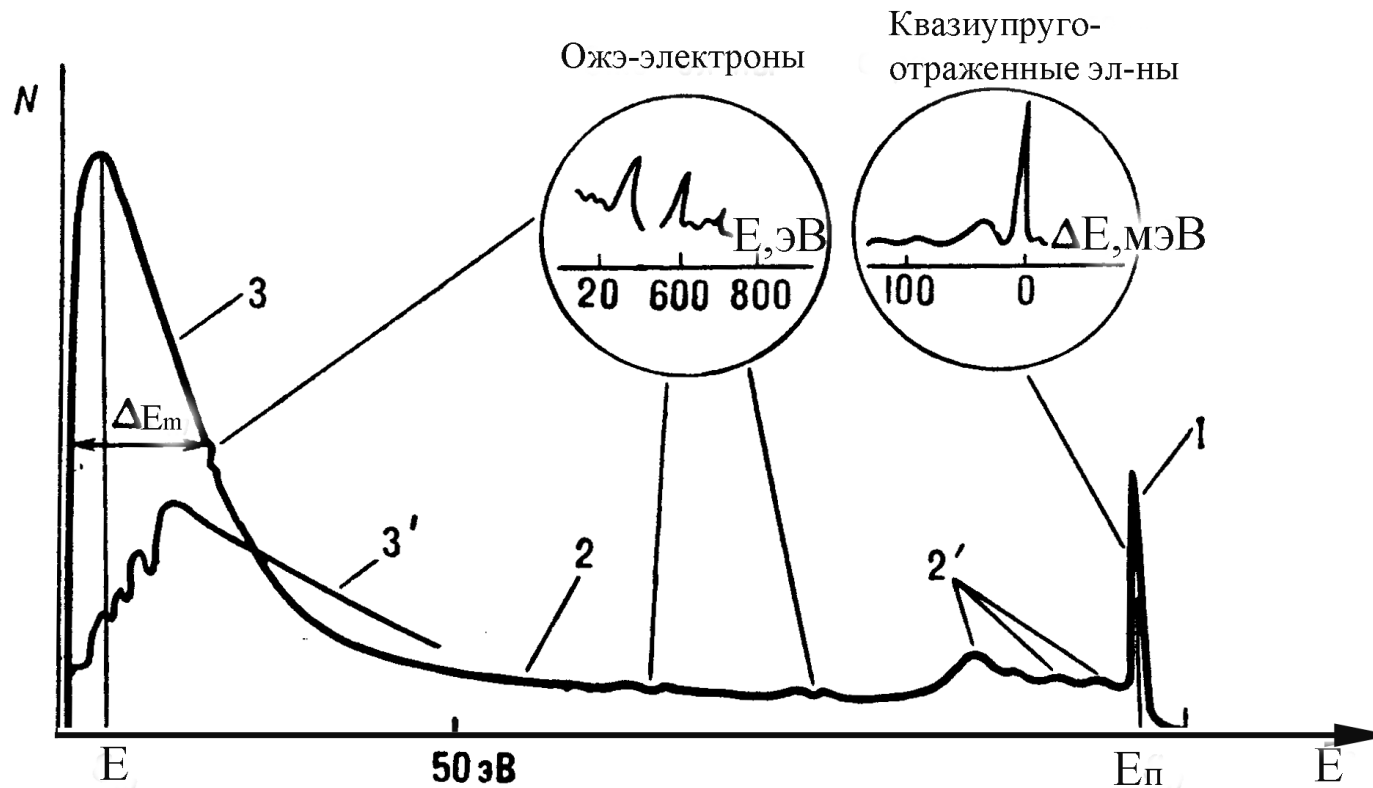
**ВЭЭ** – испускание электронов (**вторичных**) поверхностью твёрдых тел при её бомбардировке ускоренными **до нескольких кэВ** электронами же, которые называют **первичными**. В целях анализа поверхности энергия первичных электронов  **$E_{\text{п}}$**  как правило = **2 кэВ**.

Промежуток времени между входом в мишень первичных и выходом вторичных электронов не превышает  **$10^{-14}$ – $10^{-12}$  с**.

Если облучаемая первичными электронами мишень, имеет толщину меньшую, чем пробег первичных электронов, вторичные электроны эмитируются как со стороны бомбардируемой поверхности (**ВЭЭ "на отражение"**), так и с её обратной стороны (**ВЭЭ "на прострел"**).

Среди эмитируемых (вторичных) электронов принято выделять следующие группы различающиеся энергией и механизмом эмиссии:

- Упруго отраженные от поверхности первичные электроны ( $E \approx E_{\text{П}}$ );
- Квазиупруго отраженные электроны, то есть испытавшие характеристические потери энергии до сотен мэВ на возбуждение колебаний кристаллической решетки ( $E = E - E_{\text{потерь}}$ );
- Неупруго отражённые первичные электроны ( $E > 50 \text{ эВ}$ );
- Истинно вторичные электроны – ИВЭ ( $E \leq 50 \text{ эВ}$ ).
- Оже-электроны, возникающие в результате оже-процесса в остовных атомах (о этом разговор особый).



### Энергетический спектр вторичных электронов:

- 1 – упруго и квазиупруго отраженные электроны;
- 2 – неупруго отражённые электроны (в т.ч. с характеристическими потерями энергии – 2');
- 3 – истинно вторичные электроны;
- 3' – пример спектра истинно вторичных электронов для плоскости (100) монокристалла  $W$ , полученный в узком телесном угле.

# Количественные характеристики ВЭЭ

Коэффициент ВЭЭ  $\sigma$ :

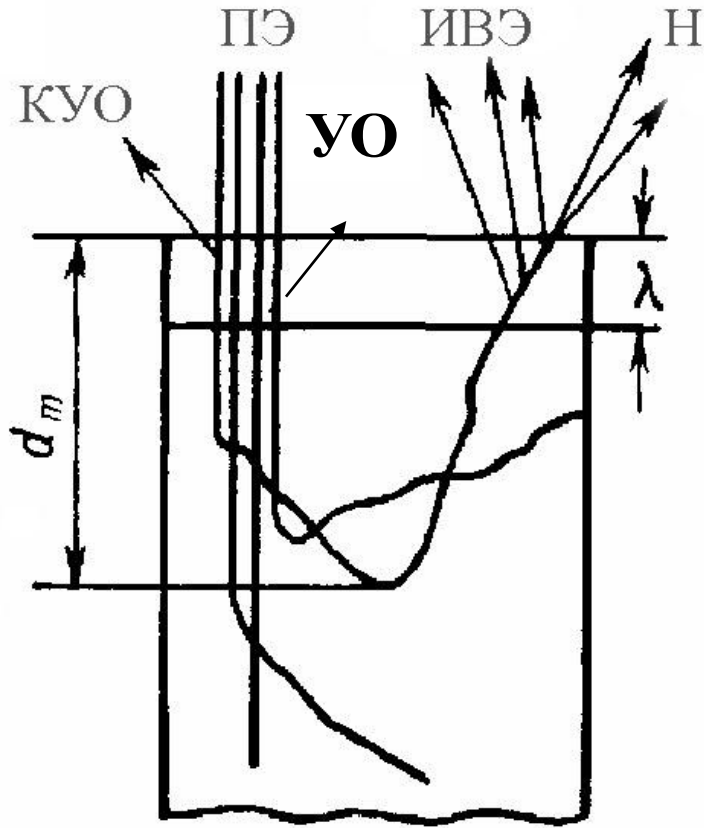
$$\sigma = I_{\text{в}}/I_{\text{п}} = \delta + \eta + r,$$

где  $I_{\text{в}}$ ,  $I_{\text{п}}$  – токи всех вторичных и первичных электронов;  $\delta$ ,  $\eta$ ,  $r$  – коэффициенты, соответственно, истинной ВЭЭ, неупругого и упругого отражения первичных электронов. Коэффициенты  $\delta$ ,  $\eta$ ,  $r$  представляют собой величины, усреднённые по большому числу элементарных актов эмиссии, вызванных отдельными первичными электронами.

- При  $E_{\text{п}} < 100$  эВ,  $\sigma \approx \delta + r$ ,
- при  $E_{\text{п}} > 100$  эВ,  $\sigma \approx \delta + \eta$ .

Коэффициенты  $\sigma$ ,  $\delta$ ,  $\eta$ ,  $r$  зависят от:

- $E_{\text{п}}$ ,
- угла  $\varphi$  падения первичных электронов,
- атомного номера  $Z$  и структуры вещества,
- состояния поверхности,
- температуры (в случае ВЭЭ диэлектриков),
- индексов  $\{hkl\}$  грани поверхности, и др. параметров.



### Схема формирования вторичной электронной эмиссии:

**ПЭ** – первичные электроны;  
**Н** – неупруго отраженные электроны;  
**КУО** – квазиупруго отраженные электроны;  
**ИВЭ** – истинно вторичные электроны;  
 **$d_m$**  – максимальная глубина с которой еще могут выйти **первичные электроны** после упругого рассеяния;  
 **$\lambda$**  – глубина выхода ИВЭ.

**ИВЭ** эмитируются из приповерхностного слоя толщиной  $\lambda$  под действием первичных и неупруго рассеянных электронов, поэтому

$$\delta = \delta_0 + \delta_1 = \delta_0 + k \cdot s \cdot \eta,$$

где  $\delta_0$  и  $s$  – количества электронов, образованных одним первичным электроном и одним неупруго рассеянным,

$$k = d_m / (d_m + \lambda).$$

Смысл  $\lambda$ : ИВЭ, возникшие на больших, чем  $\lambda$  глубинах остаются в объеме из-за рассеяния на свободных электронах.

## Некоторые свойства ВЭЭ

- Неупруго рассеянные электроны выходят с разных глубин  $d$  вплоть до

$$d_m = 3 \cdot 10^{11} A / \rho Z E_{\Pi}^{1,4} \text{ м},$$

где  $\rho$  – плотность вещества эмиттера в кг/м<sup>3</sup>;  $A$  – массовое число,  $E_{\Pi}$  – энергия первичных ионов в кэВ.

- При  $E_{\Pi} \geq 1 \text{ кэВ}$  средняя энергия неупруго рассеянных электронов  $\langle E_{\Pi} \rangle = (0.31 + 2.5 \cdot 10^{-3} Z) E_{\Pi}$ .

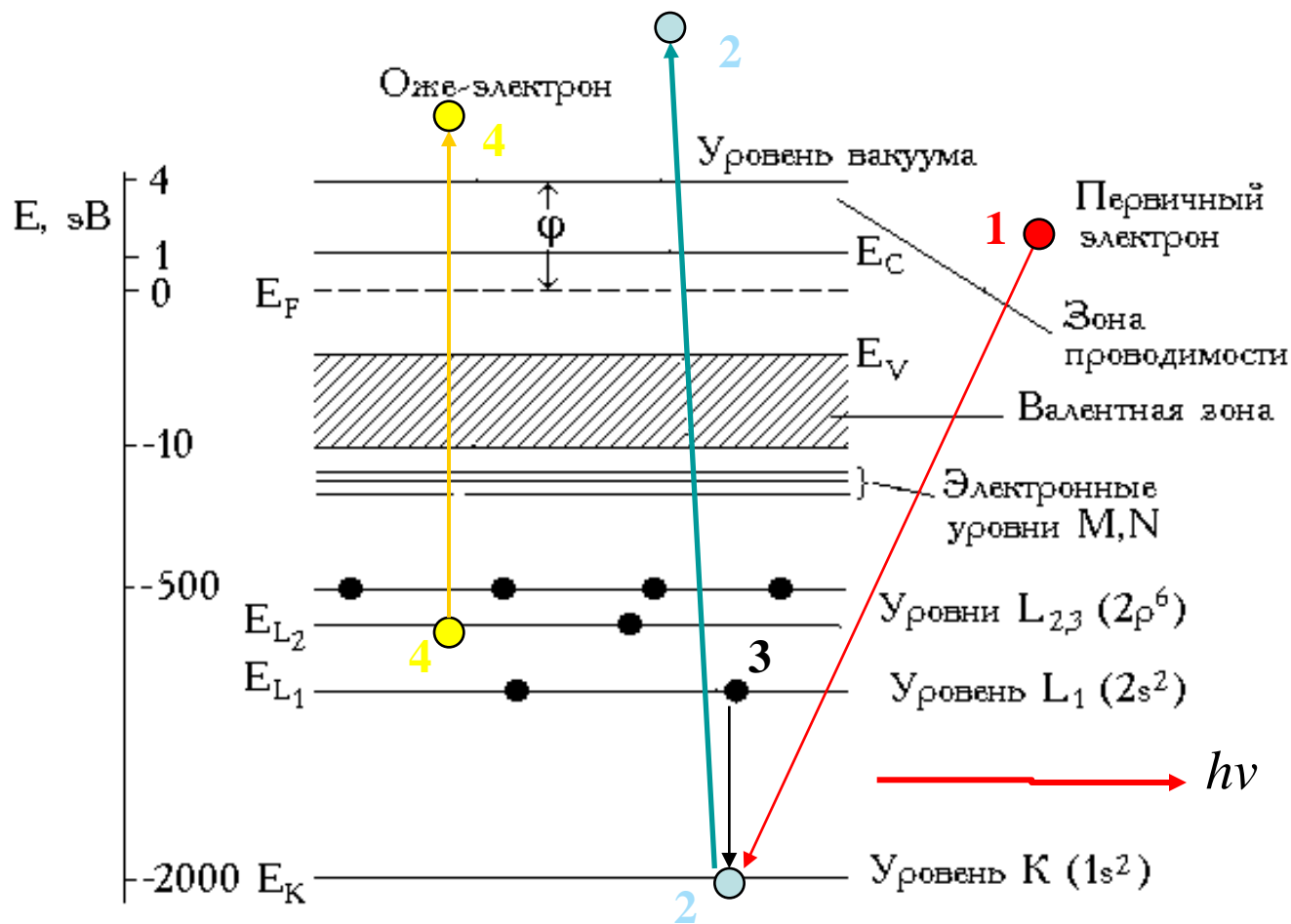
С уменьшением  $Z$ ,  $\langle E_{\Pi} \rangle$  возрастает за счет возрастания  $d_m$

- Для металлов  $\lambda \sim 30 \text{ \AA}$ , поскольку ИВЭ в результате взаимодействия со свободными электронами теряют столько энергии, что не могут покинуть твердое тело. При этом  $\lambda$  не зависит от  $E_{\Pi}$ ,  $\Phi$  и  $\varphi$ , а  $\sigma_{\text{макс}} \sim 0.4 - 1.8$ .

- Для диэлектриков и для любых твердых тел с широкой запрещенной зоной первичные электроны теряют энергию преимущественно на возбуждение фононов. Эти потери малы, поэтому  $\lambda \sim 200 - 1200 \text{ \AA}$ , а  $\sigma_{\text{макс}} \sim 4 - 400$  в зависимости от количества дефектов в твердом теле.

## Оже-электронная эмиссия. Оже-процесс

В спектре вторичных электронов есть группы электронов, энергия которых не зависит от энергии первичных электронов, а определяется атомами, испустившими эти электроны. Это - оже-электроны - основа электронной оже-спектроскопии (ЭОС).



**Схема оже-процесса.** Первичный электрон с энергией  $E_{\Pi}$  создает вакансию на уровне  $E_K$  атома. Образовавшаяся вакансия через время  $t \sim 10^{-14} - 10^{-16}$  с заполняется электроном с какого-либо верхнего уровня (в примере с уровня  $L_1$ ). Избыток энергии  $E_K - E_{L1}$  может освободиться одним из двух путей: 1) излучения рентгеновского кванта с энергией  $\hbar\omega = E_K - E_{L1}$ . 2) Оже-процесса. В этом случае избыточная энергия передается третьему электрону находящемуся, например, на уровне  $L_2$ .



Оже электрон испускается в вакуум с энергией

$$E_A = E_K - E_{L_1} - E_{L_2} - U(L_1, L_2)$$

- Слагаемое  $U$  в формуле учитывает, что в конечном состоянии атом оказывается дважды ионизованным в результате образования вакансий на уровнях  $L_1$  и  $L_2$ . Он учитывает увеличение энергии связи  $L_2$ -электрона, когда удален  $L_1$ -электрон и  $L_1$ -электрона при наличии вакансии на уровне  $L_2$ .
- Для вычисления слагаемого  $U(L_1, L_2)$  используют эмпирическое соотношение, достаточно хорошо согласующееся с экспериментальными результатами:

$$U(L_1, L_2) = \frac{1}{2} (E_{L_2}^{Z+1} - E_{L_2}^Z + E_{L_1}^{Z+1} - E_{L_1}^Z)$$

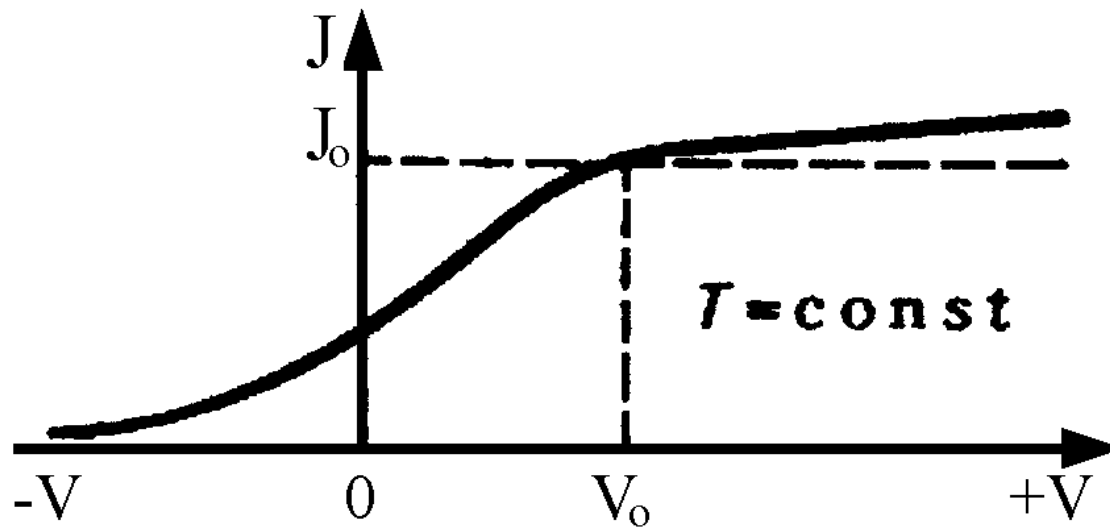
где  $Z$  - атомный номер элемента.

### ТЕМА 2. Термо-электронная эмиссия (ТЭЭ)

**ТЭЭ** – испускание электронов нагретыми телами (эмиттерами) в вакуум или другую среду. Выйти из твердого тела могут только те электроны, которые получают дополнительную энергию, необходимую для преодоления потенциального барьера.

- При отсутствии поля, "вытягивающего" вылетевшие электроны, они образуют вблизи поверхности эмиттера **отрицательный пространственный заряд**, ограничивающий ток ТЭЭ.

- Если же такое поле существует, то при малых напряжениях  $V < V_0$  между эмиттером и анодом в соответствии с теорией *Ленгмюра* плотность тока ТЭЭ  $J \sim V^{3/2}$ . При  $V > V_0$  пространственный заряд "рассасывается", и ток достигает насыщения  $J = J_0$ .



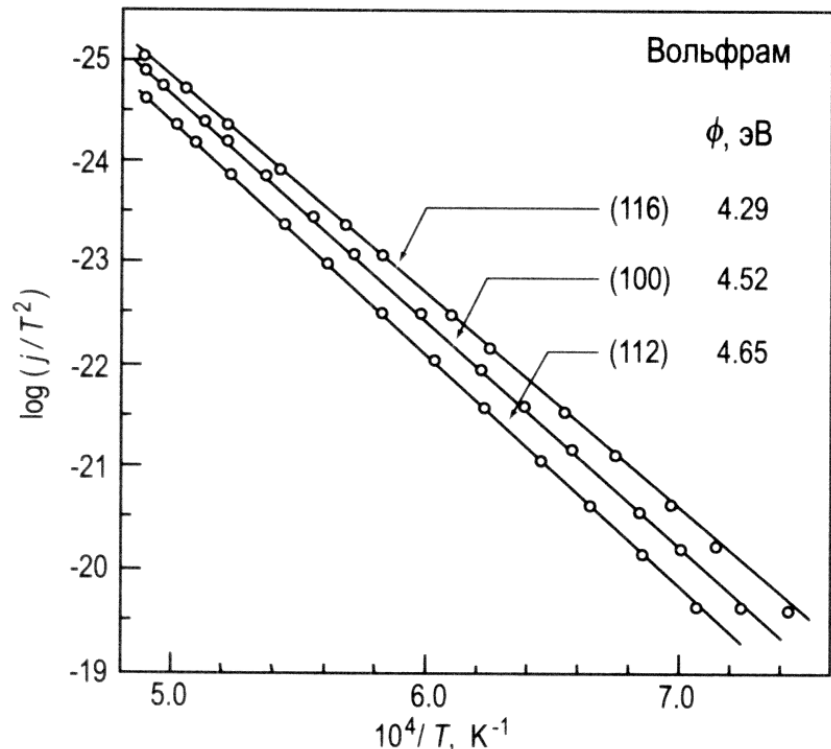
Плотность тока насыщения  $J_0$  можно вычислить по формуле Ричардсона -Дэшмана:

$$j_0 = AT^2 \exp(-\Phi / kT)$$

здесь  $A=A_0(1-r)$ ,  $r$  – усреднённый по энергиям коэффициент отражения электронов от поверхности;  $A_0=4\pi ek^2m/h^3= 120.4 \text{ А/см}^2\text{К}^2$  где  $e$  – заряд электрона,  $m$  – масса электрона;  $\Phi$  – работа выхода электрона.

$$-\ln \frac{j_0}{AT^2} = \Phi \frac{1}{kT}$$

График Ричардсона-Дэшмана для термоэлектронной эмиссии с различных граней кристалла вольфрама



## Модуль 1. Раздел 2.

### ТЕМА 3. Ионно-электронная эмиссия (ИЭЭ)

- **ИЭЭ** - испускание электронов твёрдым телом при бомбардировке ионами.
- Различают потенциальное вырывание электронов из поверхности (**потенциальная ИЭИ**),
- и кинетическое выбивание (**кинетическая ИЭИ**).
- **Потенциальное вырывание** связано с передачей электронам мишени энергии, выделяющейся при переходе бомбардирующего иона в основное состояние атома.
- **Кинетическое выбивание** обусловлено ударной ионизацией атомов поверхностного слоя мишени и бомбардирующих частиц. Для него характерен **энергетический порог  $E_n$**  (энергия, ниже которой этого вида эмиссии не наблюдается)

## Механизм потенциального вырывания

- Если к поверхности металла приближается ион, не занятый энергетический уровень которого лежит ниже уровня Ферми электронов в металле, то один из электронов проводимости перейдёт на не занятый уровень атома (нейтрализует ион).
- Данный переход на рис слева показан цифрой 1. Высвобождающаяся энергия передаётся другому электрону металла (2 на рис.), который получает возможность покинуть металл.

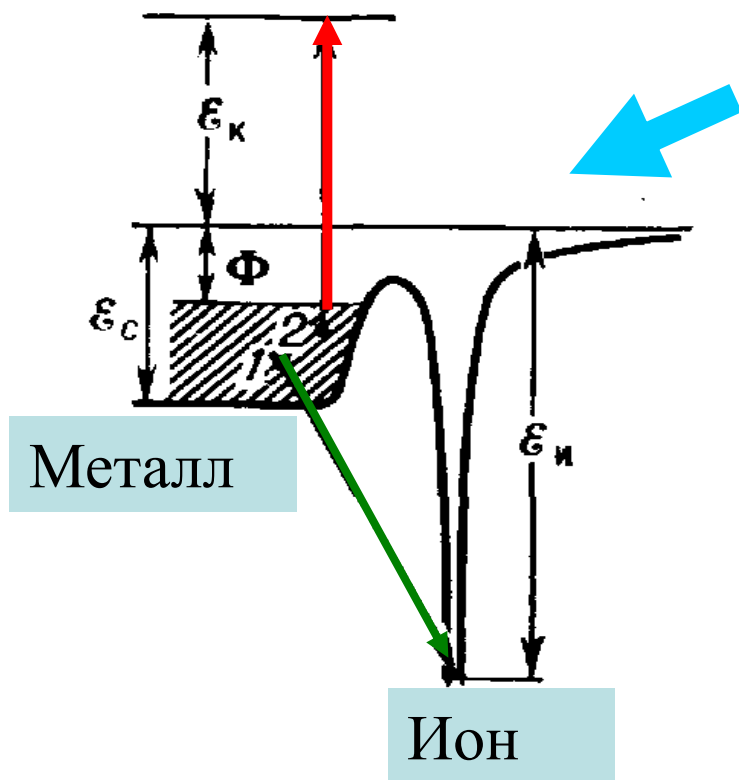


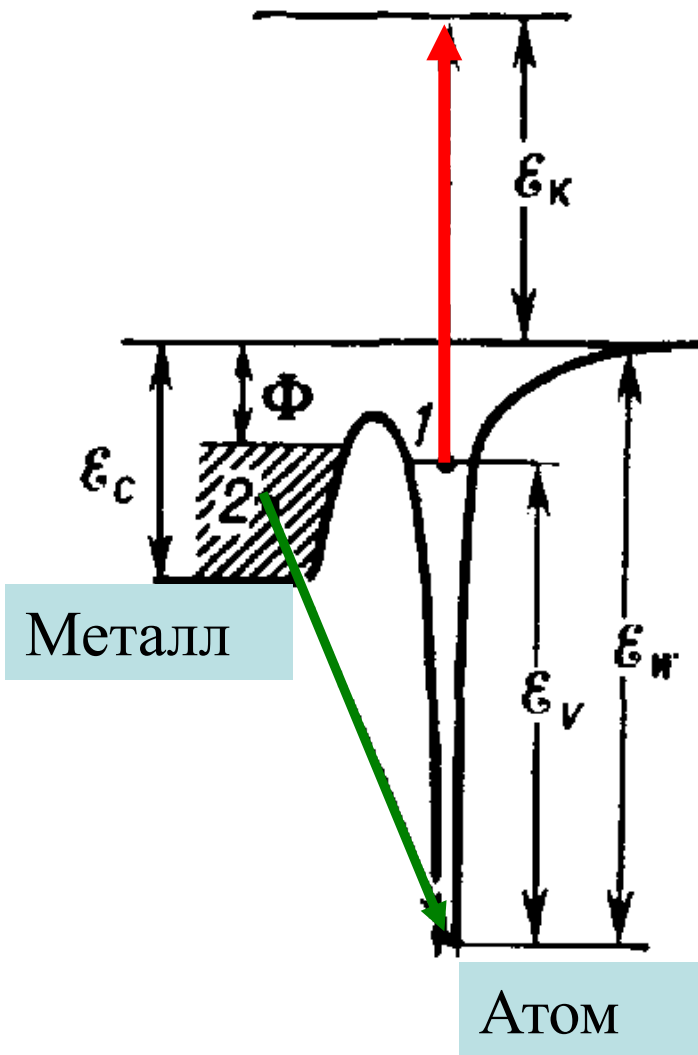
Схема оже-нейтрализации положительного иона на металлической поверхности:

$E_{и}$  – энергия ионизации;

$\Phi$  – работа выхода электрона из металла;

$E_c$  – дно зоны проводимости;

$E_k$  – кинетическая энергия электрона в вакууме.



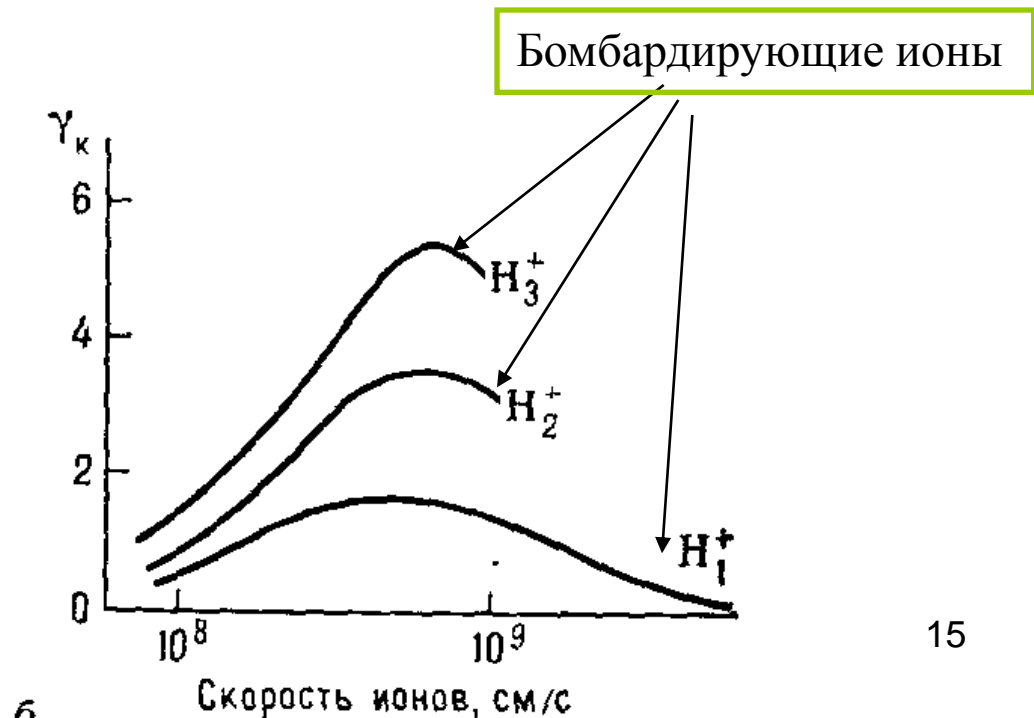
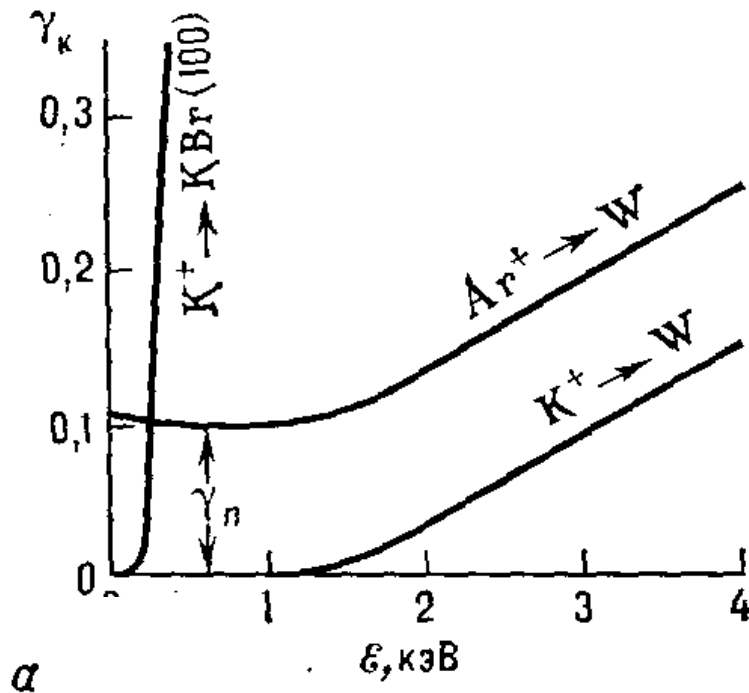
В случаях, когда к поверхности подлетает ион в возбуждённом состоянии, вырывание электронов осуществляется путём процесса **оже-дезактивации**: энергия, выделившаяся при переходе электрона мишени (2) в основное состояние атома, передаётся электрону на возбуждённом уровне (1). При этом условие появления эмиссии:  **$E_v > \Phi$** , где  **$E_v$**  – энергия возбуждения атома.

**Схема оже-дезактивации**

## Кинетическое выбивание

**Кинетическое выбивание** обусловлено ударной ионизацией атомов поверхностного слоя мишени и бомбардирующих частиц. Для него характерен энергетический порог  $E_{\Pi}$  (энергия, ниже которой этого вида эмиссии не наблюдается)

- При бомбардировке тугоплавких металлов ионами тяжелее  $\text{Li}^+$ ,  $E_{\Pi} > 1$  кэВ;
- для диэлектриков, например, щёлочногалогидных кристаллов,  $E_{\Pi} \sim 0.1 - 0.2$  кэВ.
- При энергиях выше порога коэффициент кинетического выбивания  $\gamma_k$  растёт, выходит на плато и далее уменьшается

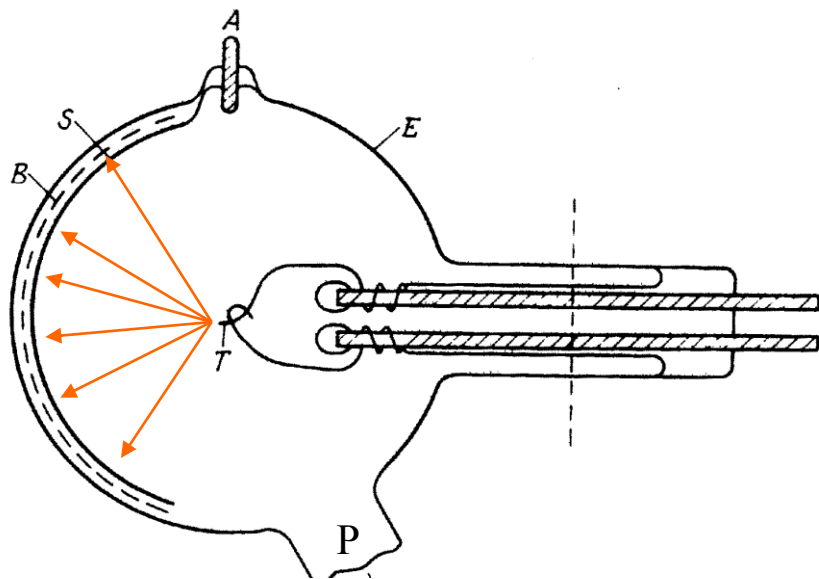


### ТЕМА 4. Полевая электронная эмиссия (ПЭЭ)

**ПЭЭ (синонимы: автоэлектронная, электростатическая, холодная, туннельная эмиссия)** – это явление испускания электронов проводящими твердыми и жидкими телами под воздействием внешнего электрического поля  $E$  достаточно высокой напряженности ( $E \sim 0.1 - 1 \text{ В} \cdot \text{Å}^{-1}$ ).

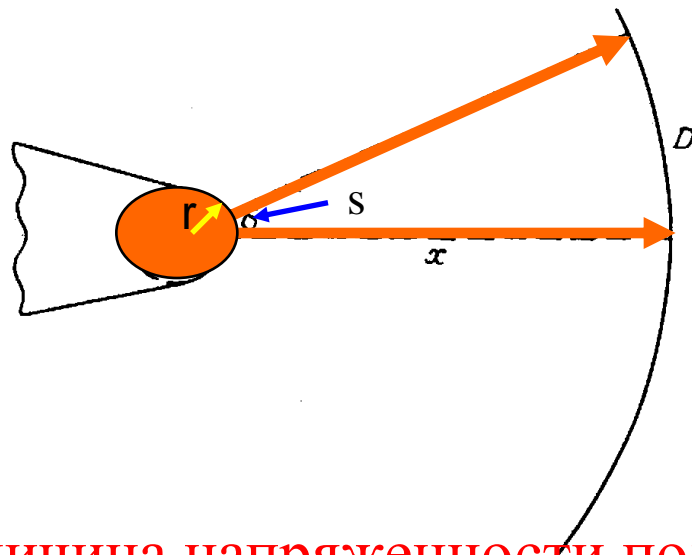
- Впервые обнаружена в 1899 г. Р.У. Вудом.
- Классическая теория оказалась не в состоянии описать ПЭЭ.
- Методы квантовой механики впервые были применены к ПЭЭ из металла в 1928 г. Р. Фаулером и Л. Нордгеймом. Они дали теоретическое объяснение ПЭЭ на основе туннельного эффекта.





## Схема простейшего ПЭМ:

- E** – стеклянная колба;
- S** – люминесцентный экран;
- B** – контактное покрытие;
- A** – вакуумный ввод;
- T** – эмиттер (образец - острие);
- P** – патрубок откачки.



## Схема оптики ПЭМ:

- r** – радиус кривизны острия,
- x** – расстояние от острия до экрана.

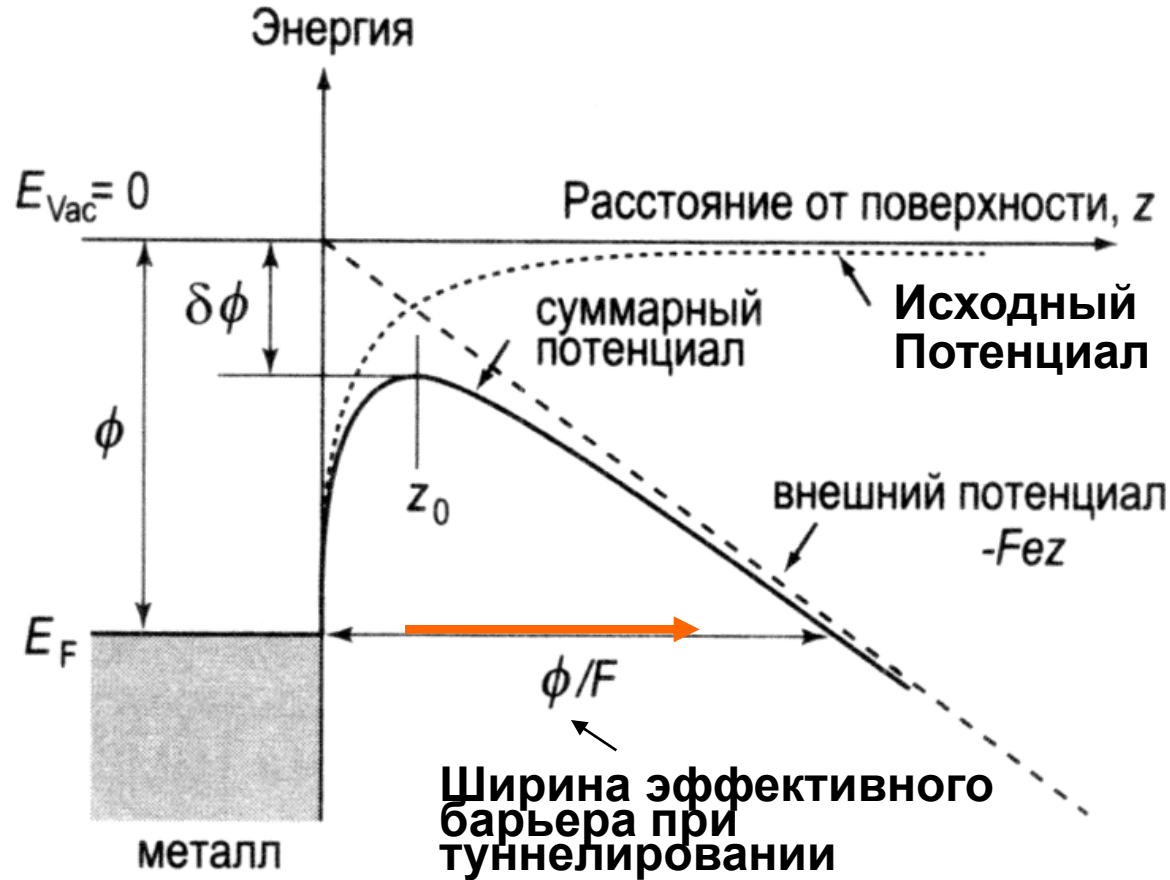
Область с линейным размером **s** увеличивается на экране до размера **D**.

Т.о., коэффициент увеличения

$$K = D/s = cx/r \approx 0.6 \cdot 1/10^{-6} = 6 \cdot 10^5$$

Величина напряженности поля  
вблизи острия равна:

$$F = \frac{V}{rk} = \frac{10000 \text{ \AA}}{5 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}} \approx 2 \cdot 10^9 \text{ \AA} \cdot \text{\AA}^{-1}$$



## Диаграмма потенциальной энергии для электрона вблизи поверхности металла

$F$  – напряженность приложенного поля,  $E_{vac}$  – вакуумный (нулевой уровень),

$\delta\Phi$  – снижение работы выхода  $\Phi$ , обусловленное наличием поля (эффект Шоттки),

$z_0$  – положение максимума суммарного потенциала.

**Плотность тока  $j$  ПЭЭ описывается формулой Фаулера-Нордгейма:**

$$j = \frac{1,54 \times 10^{-6}}{\phi t^2(\xi)} \exp \left[ \frac{-\left(6,83 \times 10^7 \phi^{3/2} f(\xi)\right)}{F} \right] [A/cm^2]$$

Здесь  $[F]=V/cm$ ,  $[\phi]=эВ$ ,

$f(\xi)$ ,  $t(\xi)$  – табулированные медленно меняющиеся функции безразмерного параметра.

- Экспериментальные графики зависимости  $\ln(j/F^2)$  от  $(1/F)$  используются для определения работы выхода  $\phi$  аналогично тому как это делается с графиками Ричардсона-Дэшмана для термоэлектронной эмиссии (см. лекцию по термоэлектронной эмиссии).
- Уменьшение работы выхода электрона при приложении к поверхности поля  $F$  (**эффект Шоттки**) можно рассчитать из условия поиска максимума потенциала в точке  $z_0$  и в предположении что в этой точке электрон испытывает влияние только внешнего поля и сил изображения. Таким образом:

$$\frac{d}{dz} \left( -\frac{e^2}{4z} - Fez \right) = 0 \rightarrow z_0 = \frac{1}{2} e^{1/2} F^{-1/2}$$

$$\delta\phi = e^{3/2} F^{1/2}$$

## Модуль 1. Раздел 2.

### ТЕМА 5. Фото-электронная эмиссия (ФЭЭ)

**ФЭЭ** – частный случай известного из вузовского курса общей физики **фотоэффекта**, а именно, **внешний фотоэффект** – испускание электронов поверхностями твердых тел под действием электромагнитного излучения в вакуум.

#### Основные закономерности ФЭЭ:

- 1) количество испускаемых электронов пропорционально интенсивности излучения;
- 2) для каждого вещества при определенном состоянии его поверхности существует **порог** – **минимальная частота  $\omega_0$**  (или **максимальная длина волны  $\lambda_0$** ) излучения, за которой **ФЭЭ не возникает**;
- 3) максимальная кинетическая энергия фотоэлектронов линейно возрастает с частотой излучения  $\omega$  и не зависит от его интенсивности.

**ФЭЭ** – результат трёх последовательных процессов:

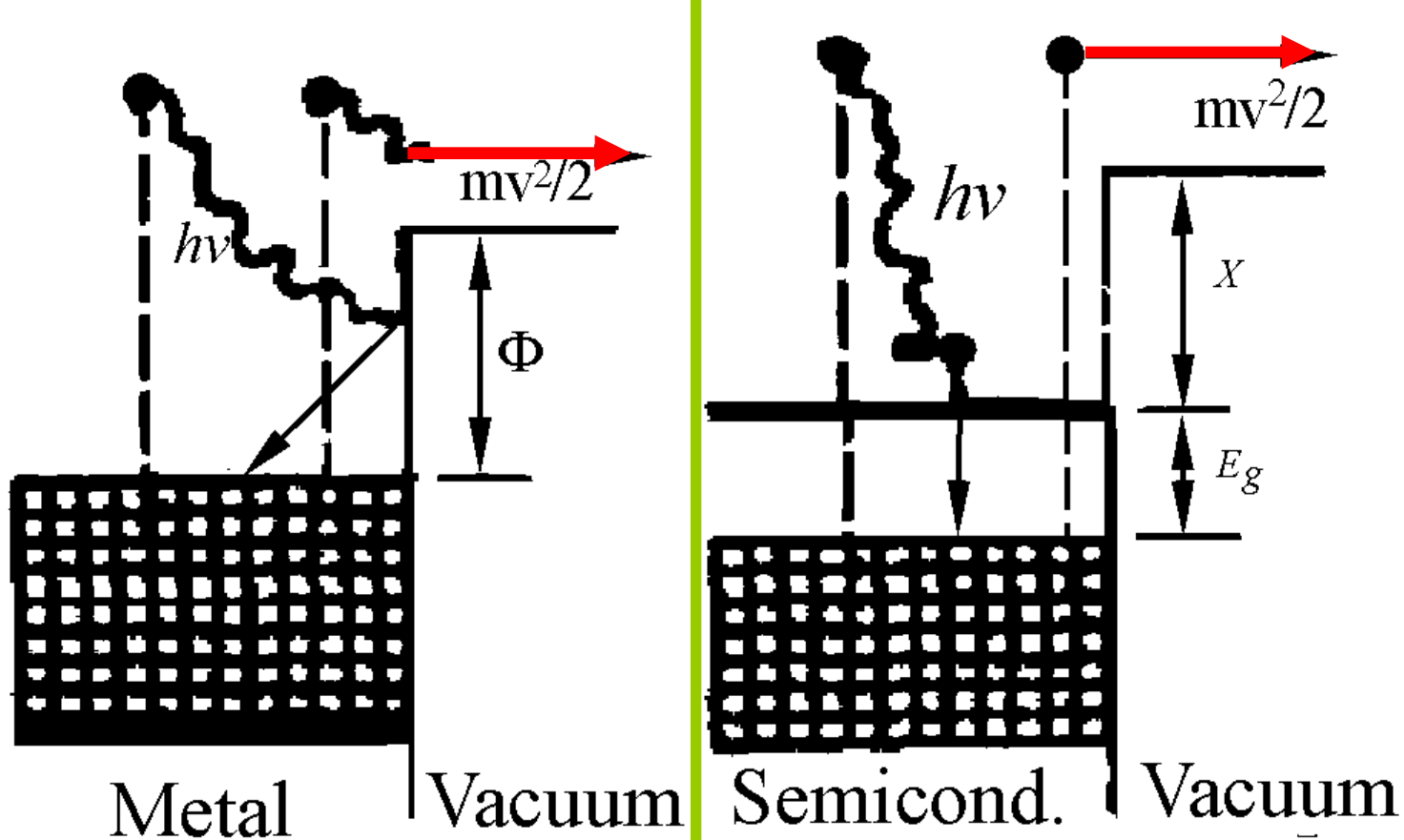
- 1) поглощение фотона и появление в объеме образца электрона с высокой (по сравнению со средней в объеме образца) энергией;
- 2) движения этого электрона к поверхности, при котором часть энергии может рассеяться из-за столкновений с электронами образца;
- 3) выхода электрона через поверхность раздела (преодоление поверхностного барьера).

**Количественно ФЭЭ характеризуют *квантовым выходом  $Y$***

**$Y$**  – это число вылетевших электронов, приходящихся на один фотон, падающий на поверхность.

**Величина  $Y$  зависит от:**

- свойств твердого тела,
- состояния его поверхности,
- энергии фотонов.



Формула Эйнштейна:  $h\nu = \Phi + E_{\text{фэ}}$

Порог: для металлов -  $h\nu = \Phi$

для полупроводников -  $h\nu = E_g + \chi$

$E_g$  – ширина запрещённой зоны, параметр  $\chi$  – сродство к электрону, представляет собой высоту потенциального барьера для электронов проводимости.

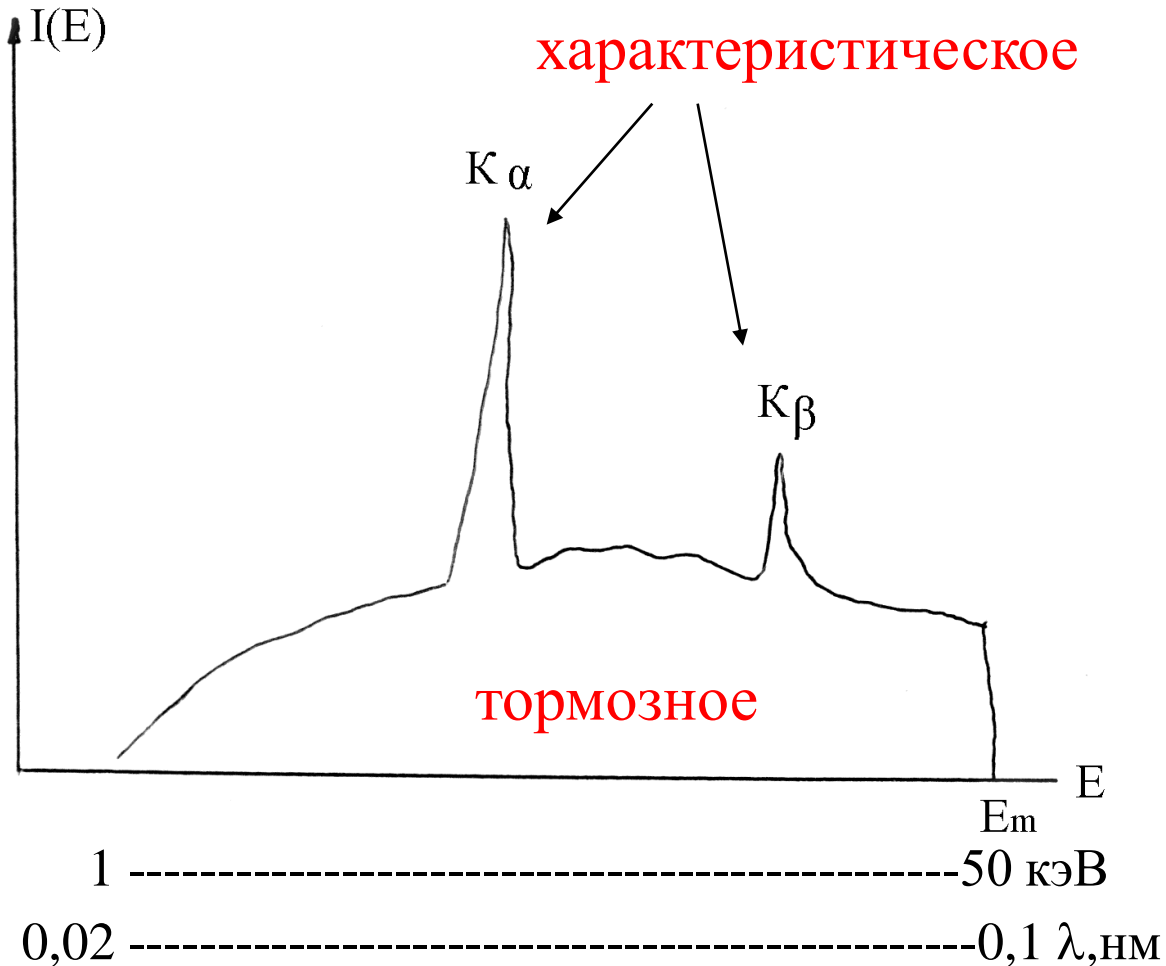
- Для чистых поверхностей **большинства металлов  $\Phi > 3$  эВ**, поэтому ФЭЭ из металлов может наблюдаться в видимой и ультрафиолетовой (УФ) областях спектра. Вблизи порога ФЭЭ для металлов  **$\Upsilon \sim 10^{-4}$  электрон/фотон**. Столь малое значение  $\Upsilon$  обусловлено тем, что свет **проникает в металл на глубину  $\sim 10^{-7}$  м** и там, в основном, поглощается. Фотоэлектроны при движении из объема к поверхности взаимодействуют с электронами проводимости, которых в металле много, и быстро рассеивают энергию, полученную от фотона.
- В **полупроводниках** (свободных электронов нет или очень мало) фотоэлектрон теряет энергию при взаимодействии **с электронами валентной зоны** (при этом может происходить ударная ионизация остовных атомов) и **на возбуждение фононов**. Величина  $\Upsilon$  зависит от значения  $\chi$  и от соотношения значений  $E_g$  и  $\chi$ . Таким образом, для полупроводников  **$\Upsilon$ : от  $10^{-6}$  до 1**.

# Модуль 1. Раздел 2.

## ТЕМА 6. Рентгеновское излучение

**Типы рентгеновского излучения и их спектры:**

При соударении электронов с атомами вещества возникает два типа рентгеновского излучения: **тормозное и характеристическое.**



**Обобщенный энергетический спектр  
рентгеновского излучения**



# Тормозное излучение

- Излучение, возникающее в результате торможения электронов с энергией  $eV < E_{\text{ионизации}}$  на поверхности металла, называется **тормозным рентгеновским излучением**. Здесь  $eV$  – энергия электрона,  $V$  – ускоряющий потенциал.  $E_{\text{ионизации}}$  – энергия ионизации атома.
- Тормозное излучение не зависит от вида металла, на котором происходит торможение электронов, и характеризуется сплошным спектром, ограниченным со стороны коротких волн величиной

$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{eV} = \frac{1,24}{V} [\text{нм, если } V \text{ в кВ}]$$

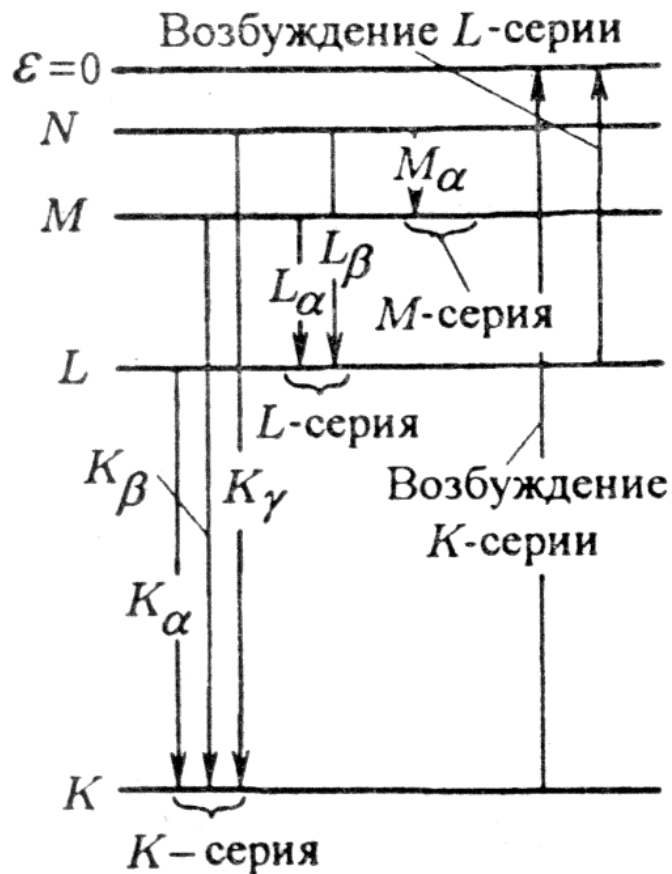
- Распределение энергии по спектру описывается выражением

$$I = \frac{B}{\lambda_{\min} \lambda^3} (\lambda - \lambda_{\min})$$

- Любая движущаяся с ускорением частица излучает энергию. Электрон ускоряется в поле ядер атомов и тем самым теряет энергию на излучение. Протон тяжелее и в той же ситуации теряет меньше энергии, чем электрон.
- Спектр сплошной потому, что при торможении заряженная частица (электрон, в частности) может отдать атому при торможении любую, в том числе сколь угодно малую, часть энергии.

## Характеристическое излучение

- Если энергия налетающего на металл первичного электрона удовлетворяет соотношению  $eV \geq E_{\text{ионизации}}$ , возникает **характеристическое излучение: линии накладываются на сплошной спектр.**
- Каждый элемент дает только ему присущий линейчатый спектр, не зависимо от того, находится атом в свободном состоянии или в химическом соединении.



- Интенсивность линий в серии убывает от первой линии к границе серии.
- Если энергии налетающего электрона достаточно, чтобы ионизовать K-оболочку (возбудить K-серию), то остальные серии возникают каскадным путем.
- Если энергии налетающего электрона не достаточно, чтобы ионизовать K-оболочку, но достаточно, чтобы ионизовать L-оболочку, то K-серии не возникает, а остальные возникают.

**Схема возникновения серий линий**

## Закон Мозли

Между частотой  $\nu$  линий характеристического рентгеновского излучения и атомным номером  $Z$  испускающего его элемента справедливо соотношение

$$\sqrt{\nu} = C(Z - \sigma)$$

где  $C$  и  $\sigma$  - постоянные величины для данной линии любой серии. Это и есть закон Мозли, который в более практичной форме выглядит так:

$$\nu = R(Z - \sigma)^2 \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

где  $R = 3,288051 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$  – постоянная Ридберга. (Если вместо  $\nu \rightarrow \lambda$ , то вместо  $R \rightarrow R_H = 109677,58 \text{ см}^{-1}$ )

| Линия      | $\sigma$ | $n_1$ | $n_2$ |
|------------|----------|-------|-------|
| $K_\alpha$ | 1        | 1     | 2     |
| $K_\beta$  | 1        | 1     | 3     |
| $L_\alpha$ | 7,5      | 2     | 3     |

Величины  $\sigma$ ,  $n_1$ ,  $n_2$  – различны для разных линий (см. таблицу).

Величину  $\sigma$  называют постоянной экранирования, она описывает влияние всех электронов атома, на электроны, участвующие в переходах при испускании  $X_{27} \text{ ray}$  кванта