

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

---

**Н.Н. Никитенков**

## **ОСНОВЫ АНАЛИЗА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ МЕТОДАМИ АТОМНОЙ ФИЗИКИ**

*Рекомендовано в качестве учебного пособия  
Редакционно-издательским советом  
Томского политехнического университета*

Издательство  
Томского политехнического университета  
2012

УДК 539.2:539.1(075.8)

ББК 22.37:22.383я73

Н62

**Никитенков Н.Н.**

Н62 Основы анализа поверхности твердых тел методами атомной физики: учебное пособие / Н.Н. Никитенков; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. – 203 с.

Пособие посвящено экспериментальным особенностям и теоретическим вопросам анализа свойств поверхности твердых тел и тонких пленок. Рассмотрены механизмы физических явлений, лежащих в основе эмиссионных процессов, при возбуждении поверхности электронными и ионными пучками, температурой и электростатическими полями большой напряженности. Описаны принципы функционирования узлов высоковакуумных аналитических установок (оптика заряженных частиц, энергоанализаторы, масс-анализаторы, электронные и ионные пушки, детекторы частиц и излучений).

Предназначено для бакалавров и магистрантов, обучающихся по специальности 01.04.07 «Физика конденсированного состояния вещества».

**УДК 539.2:539.1(075.8)**

**ББК 22.37:22.383я73**

*Рецензенты*

Доктор физико-математических наук, профессор

в.н.с. ИФПМ СО РАН

*Г.П. Грабовецкая*

Доктор физико-математических наук,

профессор МАТИ

*А.М. Борисов*

© ФГБОУ ВПО НИ ТПУ, 2012

© Никитенков Н.Н., 2012

© Оформление. Издательство Томского политехнического университета, 2012

# ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ПРЕДИСЛОВИЕ</b> .....	<b>6</b>
<b>ВВЕДЕНИЕ. История и актуальность науки о поверхности и методов ее исследования</b> .....	<b>7</b>
<b>1. СТРОЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ</b> .....	<b>11</b>
1.1. Кристаллическая структура поверхности .....	11
1.1.1. Основные понятия кристаллографии .....	11
1.1.2. Структура идеальной поверхности .....	14
1.1.3. Структура реальной поверхности.....	18
1.1.4. Описание кристаллической структуры поверхности .....	20
1.2. Электронная структура поверхности.....	23
1.2.1. Поверхностные состояния .....	24
1.2.2. Распределение поверхностных состояний.....	28
<b>Вопросы для самопроверки</b> .....	<b>32</b>
<b>2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ДИАГНОСТИКИ ПОВЕРХНОСТИ</b> .....	<b>33</b>
2.1. Вакуум и сверхвысокий вакуум .....	33
2.2. Чистота и «динамическая чистота» поверхности .....	34
2.3. Важнейшие конструктивные узлы аналитических установок ....	39
2.3.1. Электронная и ионная оптика .....	40
2.3.2. Электронные и ионные пушки.....	43
2.3.3. Источники рентгеновских квантов и фотонов .....	45
2.3.4. Энергоанализаторы .....	48
2.3.5. Масс-анализаторы .....	56
2.3.6. Детекторы заряженных частиц и фотонов.....	61
<b>Вопросы для самопроверки</b> .....	<b>67</b>
<b>3. ЯВЛЕНИЯ, ЛЕЖАЩИЕ В ОСНОВЕ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ</b> .....	<b>69</b>
3.1. Физические принципы и классификация методов анализа поверхности.....	70
3.2. Электронная эмиссия (ЭЭ) .....	76
3.2.1. Вторичная электронная эмиссия (ВЭЭ).....	76
3.2.2. Ионно-электронная эмиссия (ИЭЭ) .....	80
3.2.3. Фотоэлектронная эмиссия (ФЭЭ).....	83

3.2.4. Полевая электронная эмиссия (ПЭЭ).....	86
3.2.5. Термоэлектронная эмиссия (ТЭЭ).....	89
3.3. Ионная эмиссия (ИЭ) .....	91
3.3.1. Ионное распыление и вторичная ионная эмиссия .....	92
3.3.2. Полевая ионная эмиссия (ПИЭ).....	94
3.3.3. Термоионная эмиссия .....	97
3.3.3.1. Термодесорбция (ТД).....	97
3.3.3.2 Поверхностная ионизация (ПИ).....	100
3.3.4. Нетермическая десорбция .....	103
<b>Вопросы для самопроверки .....</b>	<b>107</b>
<b>4. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДОВ</b>	
<b>ИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ПОВЕРХНОСТИ.....</b>	<b>108</b>
4.1. Элементы теории атомных столкновений .....	109
4.1.1. Сечение столкновений .....	109
4.1.2. Сечение рассеяния и прицельный параметр.....	110
4.1.3. Упругие столкновения .....	112
4.2. Элементы теории прохождения ускоренных частиц через вещество .....	115
4.3. Элементы теории ионного распыления.....	117
4.3.1. Классификация механизмов распыления .....	117
4.3.2. Теория распыления путем каскадов атомных столкновений .....	121
4.3.3. Модели теплового пика, горячего пятна и ударных волн ..	128
4.3.4. Механизмы распыления за счет электронных процессов и химических реакций.....	133
4.3.5. Особенности распыления многокомпонентных мишеней..	134
4.3.6. Моделирование на ЭВМ процессов распыления.....	136
4.4. Элементы теории ионизации и возбуждения атомов в ионной спектроскопии .....	139
4.4.1. О классификации теоретических моделей ионообразования .....	139
4.4.2. Микропроцессы, ответственные за ионообразование .....	140
4.4.3. Модели ионизации вторичных атомов в условиях распыления за счет каскадов атомных столкновений.....	147
4.4.4. Модель разрыва связей .....	153
4.4.5. Термодинамическое описание процессов ионизации и возбуждения .....	157
<b>Вопросы для самопроверки .....</b>	<b>163</b>

<b>5. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДОВ ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ПОВЕРХНОСТИ .....</b>	<b>164</b>
5.1. Глубина выхода электронов и исследуемый объем вещества ..	164
5.2. Сечение неупругих электрон-электронных столкновений .....	166
5.3. Сечение ударной электронной ионизации .....	167
5.4. Плазмоны .....	167
5.5. Средняя длина свободного пробега электронов .....	170
5.6. Оже-процесс и процесс эмиссии рентгеновского кванта .....	170
5.7. Пробеги первичных электронов в твердых телах .....	172
5.8. Рентгеновское излучение .....	175
5.8.1. Тормозное излучение .....	176
5.8.2. Характеристическое рентгеновское излучение .....	177
5.8.3. Вероятности процессов, ширины атомных уровней и времена жизни .....	180
5.9. Особенности детектируемого энергетического спектра электронов при разных факторах возбуждения .....	182
<b>Вопросы для самопроверки .....</b>	<b>186</b>
<b>6. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДОВ СТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА ПОВЕРХНОСТИ .....</b>	<b>187</b>
6.1. Дифракция .....	187
6.1.1. Дифракция электронов .....	187
6.1.2. Построение Эвальда .....	190
6.1.3. Тепловые колебания решетки и фактор Дебая–Валлера ....	192
6.2. Сканирующая зондовая микроскопия .....	193
<b>Вопросы для самопроверки .....</b>	<b>196</b>
<b>Задачи .....</b>	<b>197</b>
<b>Часто использованные обозначения и аббревиатуры .....</b>	<b>200</b>

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Данное пособие является новым, хотя его можно рассматривать как некое дополнение и даже переработку ранее выпущенного автором пособия «Изотопный, химический и структурный анализ поверхности методами атомной физики». Опыт работы в науке и преподавания данного курса бакалаврам и магистрантам НИ ТПУ сделали для автора очевидным, что написанное 10 лет назад устарело. И наоборот, в российскую науку вошли новые методы исследования поверхности, о которых раньше много слышали, но нельзя было потрогать, например сканирующая зондовая микроскопия, о чем умалчивать в учебных пособиях теперь просто неприлично.

Вместе с тем в научной литературе часто можно встретить хорошие экспериментальные результаты и их неправильную интерпретацию. При этом явно видно, что человек, получивший эти результаты, не понимает смысла физики процессов, благодаря которым они получены. Поэтому при написании данного пособия основное внимание уделялось именно физике. Как физике, заложенной в узлы экспериментальных установок, так и физике эмиссионных процессов, лежащих в основе методов исследования поверхности. При этом автор постарался максимально упростить процесс этого понимания, избежать сложных математических выкладок, требующих много времени для их осмысления.

Надеюсь, пособие поможет многое прояснить для себя как нынешнему поколению студентов, так и всем интересующимся вопросами исследования поверхности и тонких пленок.

## ВВЕДЕНИЕ

### История и актуальность науки о поверхности и методов ее исследования

На что бы мы ни взглянули в повседневной жизни, мы увидим поверхность. Мы живем в мире поверхностей, возможно именно поэтому наука не уделяла ей должного внимания вплоть до XIX века. Хотя многие явления на поверхностях жидкостей и твердых тел интересовали человечество с древности. Например, известная и сегодня форма гадания – леканомантия, основанная на анализе поведения масла, вылитого в чашу с водой, была известна еще в древнем Вавилоне. Анализ замысловатого поведения масла на поверхности воды позволял прорицателю предсказывать исход военных компаний и течение болезней. В XVII–XVIII вв. многие считали, что морские волны можно успокоить, выливая масло в море. Отчасти это подтвердил выдающийся естествоиспытатель Бенджамин Франклин (1706–1790 гг.) – он успокаивал волны в пруде с помощью полой бамбуковой палочки, заполненной маслом: «Масло, хотя его было не больше чайной ложки, мгновенно успокоило волнение на площади несколько ярдов (1 ярд = 0,9144 м, у англичан это также мера площади: 1 ярд = 1,2 акра, об акре см. ниже). Затем, постепенно распространяясь, достигло подветренной стороны пруда. В результате четвертая часть пруда, площадью примерно в половину акра (1 акр = 4046,86 м<sup>2</sup>), стала гладкой, как стекло».

Но только в XIX в. были разработаны методы научного анализа поверхностей твердых тел, благодаря чему были получены результаты, позволяющие говорить о зарождении науки о поверхности.

В 1833 г. М. Фарадей обратил внимание на то, что в присутствии платины реакция водорода с кислородом начиналась при значительно более низкой температуре, чем обычное горение. Разработанная им серия экспериментов привела к созданию качественной теории катализа. Эта теория находит применение до настоящего времени.

В 1874 г. К.-Ф. Браун заметил отклонения от закона Ома при пропускании переменного электрического тока через слоистые структуры из Cu и FeS. Так появились выпрямители тока, работа которых определяется тонким слоем на границе раздела (то есть поверхностью).

В 1877 г. Дж. У. Гиббс опубликовал работу «Равновесие гетерогенных веществ», в которой развил математический аппарат термодинамики и статистической механики. В данной работе Гиббс описал термодинамику поверхности фаз в гетерогенных системах.

В начале XX в. наука о поверхности стала самостоятельной областью исследований благодаря развитию вакуумной техники. Пионером в разработке экспериментальных методов, необходимых для высоковакуумных исследований поверхности, довелось стать Ирвингу Ленгмюру. Он ввел понятие адсорбционной химической связи, поверхностной адсорбционной решетки, вывел уравнение мономолекулярной адсорбции (уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра); выполнил исследования по определению работы выхода металлов и по гетерогенному катализу и адсорбции; исследовал законы термоионной эмиссии. В 1932 г. он был удостоен Нобелевской премии за «выдающиеся открытия и разработки в области химии поверхности».

В 1921 г. Нобелевская премия была вручена А. Эйнштейну за объяснение фотоэффекта, имеющего самое непосредственное отношение к поверхности.

В 1937 г. К. Девиссон получил Нобелевскую премию за работы по электронной дифракции. Благодаря его открытиям с 1960-х годов фотоэмиссионная спектроскопия и дифракция медленных электронов широко применяются для анализа электронной и кристаллической структуры поверхности. В 1930-е годы И.Е. Тамм с сотрудниками установили существование и свойства состояний электронов, локализованных на поверхности кристалла. Тогда же была разработана первая теория свободной металлической поверхности.

Фундаментальные исследования поверхности полупроводников в 1930-х были сосредоточены на границе «металл–полупроводник». Они позволили уже в начале 1940-х получить первые селеновые выпрямители и точечные детекторы на основе сульфида свинца. Далее было создание транзисторов, сначала биполярных с точечными контактами (1949 г.), а в начале 1960-х годов – полевых, на основе кремния с инверсионным слоем и структуры «металл–окисел–полупроводник» (МОП-структуры). В работе полевого транзистора решающую роль играет поверхность (граница раздела слоев). Затем последовали интенсивные исследования поверхностей и границ раздела фаз в гетерогенных твердых телах, что привело к созданию огромного разнообразия приборов.

И все же подлинным рождением физики поверхности часто считают вторую половину 1960-х годов. Этому послужили следующие совпадающие во времени события.

1. Установление факта, что электронная спектроскопия, в частности оже-спектроскопия, позволяет регистрировать химические соединения, находящиеся на поверхности твердого тела, с чувствительностью до малых долей монослоя.



2. Разработка технологии промышленного производства сверхвысоковакуумных (СВВ) камер, позволяющих сохранять образец чистым в течение длительного времени. Таким образом, появилась возможность выполнять эксперименты в контролируемых условиях на поверхностях твердых тел и проводить их сопоставление с теоретическими моделями.
3. Появление и широкое распространение высокоскоростных компьютеров открыло путь теоретическому моделированию сложнейших процессов на поверхности.

Последние 2 десятилетия свидетельствуют о том, что физика поверхности вышла из периода своего детства. Современный этап ее развития можно назвать юностью. Как характерную черту текущего этапа можно отметить появление смежных (если не сказать дочерних) отраслей физики поверхности: физики тонких пленок и физики границ раздела. Благодаря этим отраслям в последние годы стало возможным создавать поверхностные наноструктуры. К числу других важнейших достижений современной физики поверхности, тонких пленок и границ раздела можно отнести следующие:

1. Разработка методов приготовления и диагностики (определения элементного и химического состава, кристаллической и электронной структуры) чистых полупроводниковых поверхностей и границ раздела.
2. Разработка общих фундаментальных представлений о кристаллической и электронной структуре чистых поверхностей и формулировка результатов в виде конкретных понятий и соотношений.
3. Создание теоретических методов расчета кристаллической и электронной структуры чистых полупроводников и границ раздела, создание теории эрозии и роста поверхности.
4. Частичная расшифровка конкретных структурных и электронных свойств ряда чистых полупроводников и их поверхностей.
5. Применение экспериментальных и теоретических методов физики чистых поверхностей для изучения процессов атомной адсорбции и десорбции.
6. Создание методов сканирующей зондовой микроскопии.

Разработка методов диагностики (определения изотопного и химического состава, кристаллической и электронной структуры) поверхностей является, таким образом, важнейшей отраслью знания, без которой невозможен дальнейший прогресс во многих современных технологических отраслях. Поэтому целью настоящего пособия является ознакомление читателя с самыми общими понятиями о теоретических и экспе-

риментальных основах методов изотопного, химического и структурного анализа поверхности.

Первый раздел пособия знакомит читателя с тем, что изучает физика поверхности, с упором на особенности атомной и электронной структуры реальной поверхности.

Во втором разделе рассмотрены основные приборы, входящие в вакуумную часть исследовательских установок и физические принципы их устройства.

В третьем разделе (основном с точки зрения автора) рассмотрены классификация методов анализа поверхности и основные явления, на которых базируются спектроскопические методы анализа поверхности.

Теоретическим основам методов ионной и электронной спектроскопии и структурного анализа посвящены разделы с 4-го по 6-й.

# 1. СТРОЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ

В настоящем разделе приведены общие сведения о кристаллической и электронной структуре поверхности, необходимые, прежде всего, для усвоения терминологии, принятой в методах анализа поверхности. Рассмотрено строение идеальной поверхности (без адсорбата) и реальной. Приведены способы описания поверхности.

## 1.1. Кристаллическая структура поверхности

### 1.1.1. Основные понятия кристаллографии

Для понимания методов исследования кристаллической структуры поверхности необходимо иметь представления о классификации кристаллических структур и описании свойств их симметрии, а для этого, в свою очередь, необходимо знание основ кристаллографии. Предполагая, что читатель знаком с этой наукой, напомним, однако, ее основные понятия.

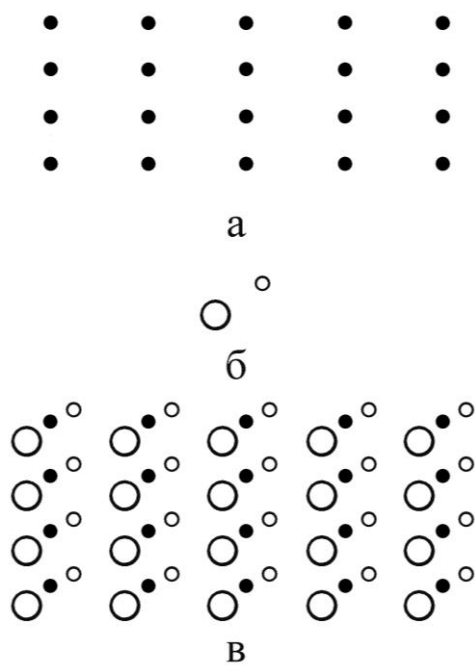


Рис. 1.1. Схема кристаллической структуры:

*a* – пространственная решетка;  
*б* – базис, содержащий два различных атома;  
*в* – кристаллическая структура: объединение базиса *б* с каждой точкой пространственной решетки *а*

*Решетка* – параллельное, подобное узлам сетки, расположение точек, причем около любой точки прочие точки распределены совершенно одинаково.

*Кристаллическая структура* – это такая совокупность точек решетки и атомов, в которой с каждой точкой решетки связана некоторая группа атомов (называемая *базисом*), причем все группы идентичны по составу, расположению и ориентации. Рис. 1.1 иллюстрирует различие между решеткой и кристаллической структурой.

*Идеальный кристалл* можно представлять себе как результат построения путем бесконечного числа повторений в пространстве одного и того же структурного элемента («кирпичика»), называемого *элементарной ячейкой*.

*Симметрия кристаллов* – свойство кристаллов совмещаться с собой при поворотах, отражениях, параллельных переносах, а также части или комбинации этих операций. Симметрия означает возможность преобразования объекта, совмещающегося его с самим собой.

В силу идеальности и симметрии кристалла существуют три вектора –  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  и  $\mathbf{c}$ , называемые *векторами элементарных трансляций*, такие что при рассмотрении атомной решетки из произвольной точки  $\mathbf{r}$ , она имеет тот же вид, что и при рассмотрении из точки  $\mathbf{r}'$ :

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}, \quad (1.1)$$

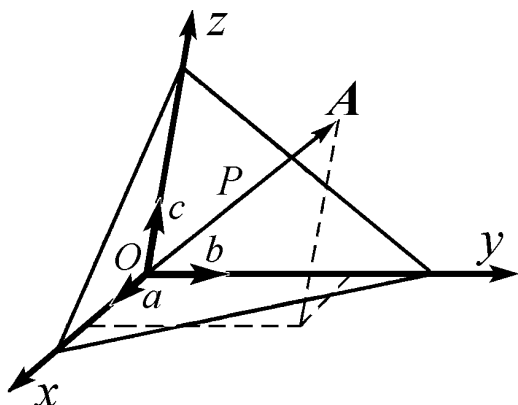


Рис. 1.2. Прямая  $OA$  с индексами Вейса [2,3,3] и плоскость  $P$  с индексами Миллера (4,3,6);  $Ox$ ,  $Oy$ ,  $Oz$  – кристаллографические оси;  $OA \perp P$

где  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  – произвольные целые числа. Векторы элементарных трансляций называют *основными*, если две любые точки  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{r}'$ , при наблюдении из которых атомное расположение имеет одинаковый вид, всегда удовлетворяют соотношению (1.1) при произвольном выборе чисел  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$ . Основные векторы трансляции  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  выбирают в качестве ортов системы координат, связанной с кристаллографическими осями. Кристаллографические индексы – три целых числа, определяющих расположение в пространстве граней и атомных плоскостей кристалла (индексы Миллера), а также направлений в кристалле и направлений его ребер (индексы Вейса) относительно кристаллографических осей. Прямая и параллельное ей ребро, определяемые индексами Вейса  $p_1$ ,  $p_2$ ,  $p_3$  (обозначаются  $[p_1, p_2, p_3]$  или  $[h, k, l]$ ), проходят из начала координат  $O$  в точку  $A$ , определяемую вектором  $p_1\mathbf{a} + p_2\mathbf{b} + p_3\mathbf{c}$ , где  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  – периоды решетки (рис. 1.2). Плоскость  $P$ , отсекающая на осях отрезки  $p_1\mathbf{a}$ ,  $p_2\mathbf{b}$ ,  $p_3\mathbf{c}$ , имеет индексы Миллера  $h$ ,  $k$ ,  $l$ , определяемые отношением целых величин, обратных индексам  $p_1$ ,  $p_2$ ,  $p_3$ , т. е.  $h : k : l = (1/p_1) : (1/p_2) : (1/p_3)$ , которые обозначаются  $(h, k, l)$ . Равенство нулю одного или двух индексов Миллера означает, что плоскости параллельны одной из кристаллографических осей. Отрицательные значения индексов Миллера соответствуют плоскостям, пересекающим оси координат в отрицательных направлениях. Совокупность симметричных граней одной простой формы кристалла обозначается  $\{h, k, l\}$ .

*Трансляцией* называют операцию перемещения кристалла как целого параллельно самому себе, описываемую вектором

$$\mathbf{T} = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}. \quad (1.2)$$

*Группа трансляций* – множество операций, элементы которых различаются наборами целых чисел  $n_1, n_2, n_3$ .

Векторы  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}$ , показанные на рис. 1.2, могут быть приняты за векторы основных трансляций *двухмерной решетки*. Образованный этими векторами параллелограмм называют *примитивной ячейкой* (в углах только точки решетки), являющейся частным случаем элементарной ячейки.

*Точечная группа* – совокупность симметрических операций, производимых с любой точкой тела, в результате каждой из которых тело возвращается в исходное положение. *Симметрические операции* двухмерной кристаллографической точечной группы следующие: одно-, двух-, трех-, четырех- и шестикратные повороты вокруг точки, зеркальное отражение в плоскости, перпендикулярной поверхности, и отражение скольжения (в частности, отражение относительно прямой линии с последующей трансляцией вдоль этой прямой на половину трансляционного периода). Повороты обозначаются числами  $n$ , указывающими их кратность, зеркальное отражение – символом  $m$ . Для решетки возможны повороты только со значениями  $n = 1, 2, 3, 4, 6$  и выполнимо требование трансляционной симметрии (1.1). Это условие накладывает ограничения на допустимые повороты и трансляции, совместимые с данным поворотом так, что различные комбинации допустимых поворотов и отражений сводятся к десяти различным двухмерным точечным группам, разрешенным для двухмерного кристалла. Эти группы обозначаются следующим образом: **1, 2, 1m, 2mm, 4, 4mm, 3, 3m, 6, 6mm**.

Первый индекс в этой записи групп относится к повороту вокруг точки, так что, например, точечная группа 4 содержит четырехкратные повороты.

Второй индекс указывает на наличие операции отражения относительно прямой линии, перпендикулярной к оси  $Ox$ , а также на другие линии зеркального отражения, связанные с данным поворотом.

Третий индекс указывает на наличие других линий зеркального отражения, связанных между собой условиями симметрии, но не содержащихся среди первой системы линий зеркального отражения. Кристаллы данной конкретной точечной группы объединяются в *кристаллический класс*.

### 1.1.2. Структура идеальной поверхности

Поверхность твердого тела представляет собой, по существу, дефект (разлом) кристаллической решетки твердого тела, нарушающий трехмерную трансляционную симметрию структуры его объема. Поверхность, однако, сохраняет двумерную периодичность, которая является важным фактором, определяющим ее свойства. Таким образом, с поверхностью связывается понятие о *двухмерных кристаллах* с основными векторами трансляции  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}$ . Под «структурой поверхности» принято понимать структуру твердого тела вблизи поверхности. Область твердого тела вблизи поверхности называют *кромкой*. Таким образом, «поверхность» представляется в виде *подложки* (трехмерно-периодическая структура объема) и нескольких атомных слоев кромки. При этом ясно, что, поскольку в кромке в направлении параллельном поверхности происходит перестройка трехмерно-периодической структуры объема, расстояние между слоями по нормали к поверхности в общем случае будет отличаться от параметра решетки объема подложки. В целом кромка является двумерно-периодической кристаллической структурой. Из сказанного понятно, что периодичность поверхностей отличается от периодичности подложки, несмотря на то что они *когерентны*.

Приведенные понятия относятся только к чистым (или идеальным) поверхностям, а интересующие нас поверхностные структуры практически всегда содержат *адсорбат*. Для описания слоев поверхности над кромкой используется понятие *структура адсорбата*, подразумевающее наличие локализованного избытка посторонних частиц, поступивших либо из внешней по отношению к твердому телу среды, либо из самого твердого тела. Понятно, что наличие адсорбата может значительно изменить структуру кромки, поскольку самые верхние слои поверхности (адсорбционная структура) могут содержать как новые посторонние примеси, так и частицы чистой поверхности.

Рассмотрение свойств симметрии двумерных решеток (сеток) приводит всего лишь к *пяти различным по симметрии решеткам*, которые как раз и называют *решетками Браве* (рис. 1.3) (напомним, что в трехмерном случае их 14):

- 1) гексагональной с осью вращения шестого порядка;
- 2) квадратной с осью вращения четвертого порядка;
- 3) примитивной прямоугольной;
- 4) центрированной прямоугольной, которая представляет собой *две* симметрически неэквивалентные решетки, характеризующиеся зеркальной симметрией;

5) косоугольной, в которой отсутствуют все эти элементы.

Отметим, что только центрированная прямоугольная решетка является непримитивной.

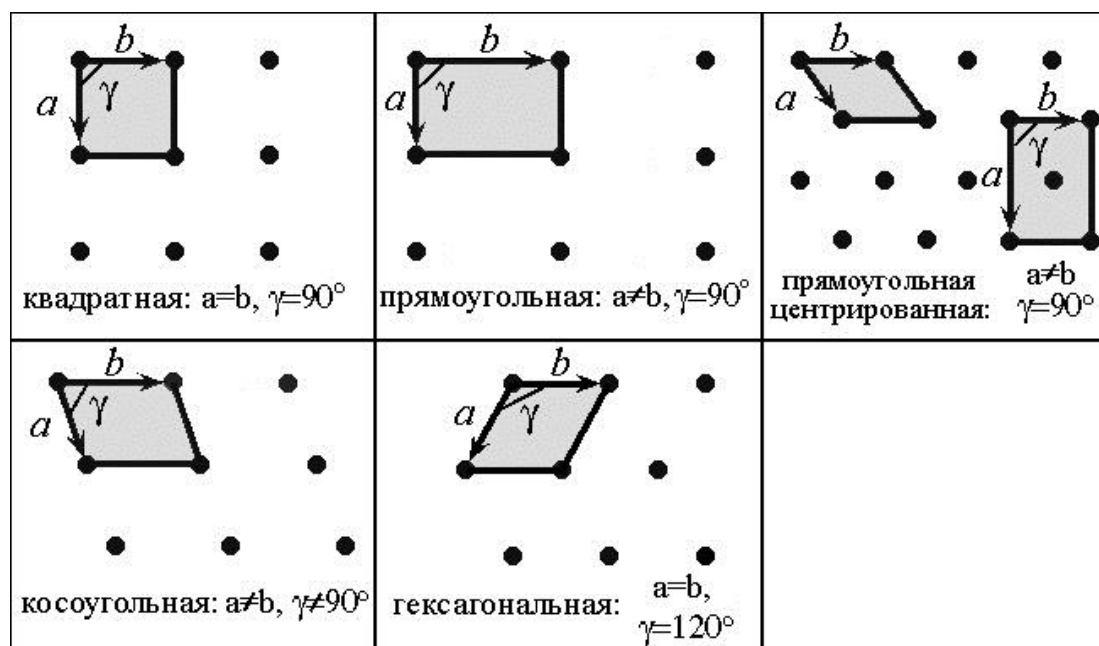


Рис. 1.3. Виды двумерных решеток Браве

Центрирование любой другой двумерной решетки приводит лишь к решеткам, которые равным образом можно классифицировать с помощью примитивных решеток такой же симметрии. Комбинирование пяти решеток Браве с десятью различными точечными группами приводит к 17 возможным *двумерным пространственным группам*. Таким образом, реализуется всего 17 типов различных по симметрии поверхностных структур.

Обозначения плоскостей даются в круглых или фигурных скобках (например, (111) или {111}), в зависимости от того, идет ли речь о конкретно выбранной плоскости данного кристалла или об одной из плоскостей, принадлежащих определенному классу в кристаллах с заданным типом симметрии. Поэтому же признаку различаются обозначения кристаллографических направлений, приводимые в квадратных или угловых скобках (например, [111] или <111>).

Отметим, что даже в случае неперестроенной чистой поверхности поверхностная элементарная ячейка не обязательно является простой проекцией трехмерной элементарной ячейки на плоскость поверхности. Рассмотрим, например, поверхность (100) гранецентрированного кристалла (т. е. одну из плоскостей поверхности, параллельных набору плоскостей). На рис. 1.4 схематически показан вид такой поверхности

сверху (т. е. проекция объема на поверхность). Здесь крестиками обозначены атомы верхнего слоя и всех нечетных слоев, а кружками – атомы четных слоев, включая и слой, следующий за верхним слоем.

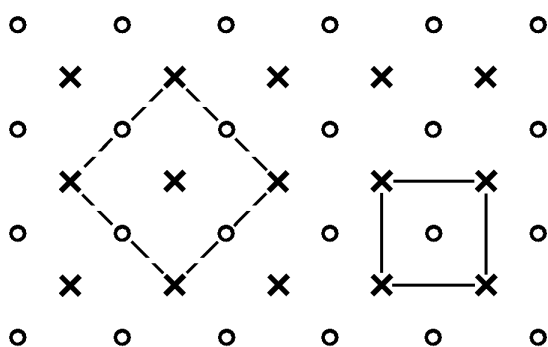


Рис. 1.4. Схема поверхности (100) твердого тела с о.ц.к. структурой

Эта поверхность имеет квадратную симметрию, поскольку и «поверхность», и объем имеют ось вращения четвертого порядка, перпендикулярную этой поверхности. Однако поверхностная решетка Браве описывается примитивной квадратной элементарной ячейкой, показанной справа. Проекция трехмерной границентрированной элементарной ячейки, показанная слева, обра-

зует центрированную квадратную элементарную ячейку с площадью, вдвое большей истинной. Как мы видели, центрированная квадратная ячейка идентична по симметрии примитивной квадратной, однако использование ее для описания симметрии поверхности будет неправильным. Это различие в описаниях поверхности, использующих или двумерную, или трехмерную элементарные ячейки, возникает, естественно, при применении для описания двумерной структуры непримитивной элементарной ячейки трехмерного пространства (которая симметрически не эквивалентна ячейке двумерных структур). Это может приводить к путанице в обозначениях.

### Обратная двумерная решетка

Концепция обратной решетки играет ключевую роль для структурного анализа с помощью дифракционных методов.

Двумерная обратная решетка определяется как набор точек, координаты которых даются векторами:

$$G_{hk} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^*, \quad (1.3)$$

где  $h, k$  – целые числа ( $0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ), а векторы примитивных трансляций  $\vec{a}^*$  и  $\vec{b}^*$  связаны с векторами примитивных трансляций решетки в прямом (реальном) пространстве соотношениями:

$$\vec{a}^* = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{n}}{|\vec{a} \times \vec{b}|}, \quad \vec{b}^* = 2\pi \frac{\vec{n} \times \vec{a}}{|\vec{a} \times \vec{b}|}, \quad (1.4)$$

где  $\vec{n}$  – вектор единичной длины, перпендикулярный поверхности.



На основе соотношения можно легко выявить следующие свойства векторов  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$ :

- 1) векторы  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$  лежат в той же плоскости поверхности, что и векторы  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  в реальном пространстве;
- 2) вектор  $\vec{a}^*$  перпендикулярен вектору  $b$ ; вектор  $\vec{b}^*$  перпендикулярен вектору  $\vec{a}$ .

Длины векторов  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$  равны:

$$|\vec{a}^*| = \frac{2\pi}{|\vec{a}| \sin \angle(\vec{a}, \vec{b})}, \quad |\vec{b}^*| = \frac{2\pi}{|\vec{b}| \sin \angle(\vec{a}, \vec{b})}. \quad (1.5)$$

В прямом пространстве векторы  $\vec{a}$  и  $\vec{b}$  имеют размерность длины (например, нм), а векторы обратной решетки  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$  имеют размерность обратной длины (1/нм).

На рис. 1.5 показаны обратные решетки для двумерных решеток Браве в прямом пространстве (квадратная решетка – частый случай прямоугольной при  $|\vec{a}| = |\vec{b}|$ , поэтому на рисунке не показана).

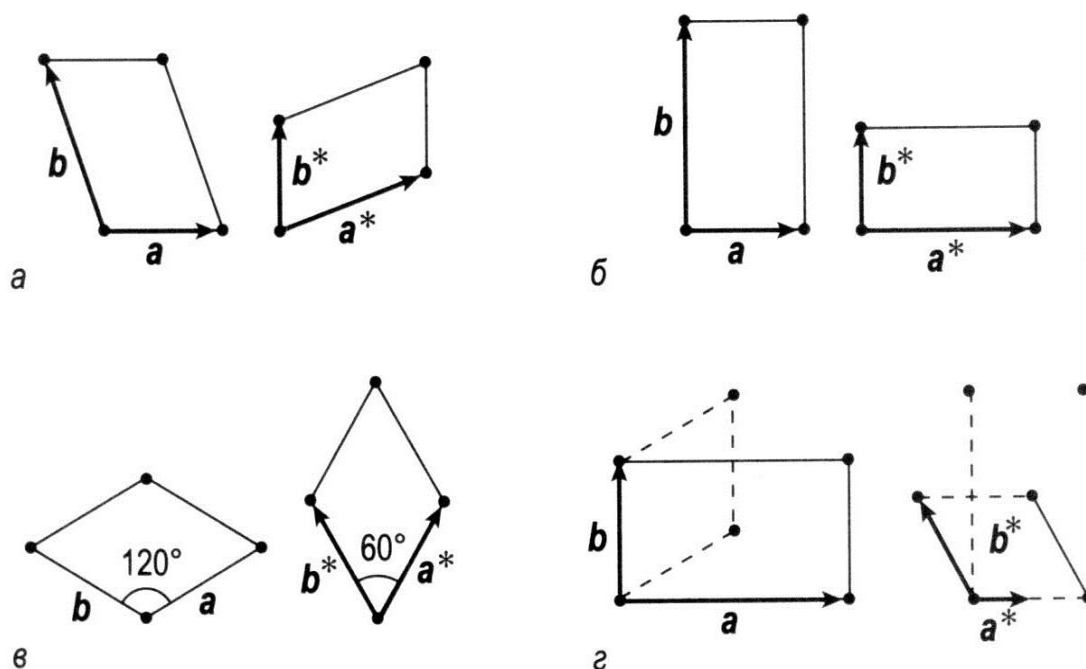


Рис. 1.5. Векторы основных трансляций и элементарные ячейки двумерных решеток Браве в прямом пространстве и соответствующих им обратных решеток:

*a* – косоугольная решетка; *b* – прямоугольная решетка (квадратная – частный случай прямоугольной); *в* – гексагональная; *г* – прямоугольная центрированная

Из рисунка видны две основные закономерности:

1. Каждая пара, включающая в себя прямую и соответствующую ей обратную решетки, принадлежит к одному и тому же типу решеток Браве (то есть если прямая решетка гексагональная, то и обратная для нее решетка тоже гексагональная; если прямая решетка прямоугольная центрированная, то и обратная решетка тоже прямоугольная центрированная и т. д.).
2. Угол между векторами трансляции прямой и обратной решеток связан соотношением  $\angle(a^*, b^*) = 180^\circ - \angle(a, b)$ . Таким образом, для прямоугольной и квадратной решеток этот угол один и тот же ( $90^\circ$ ). В случае гексагональной решетки, если угол для решетки в прямом пространстве  $120^\circ$ , то для обратной решетки он будет  $60^\circ$ , и наоборот.

### 1.1.3. Структура реальной поверхности

Структура поверхности большинства кристаллов (особенно это касается полупроводников) сильно модифицирована по отношению к структуре соответствующих (планарных рассматриваемой поверхности) атомных плоскостей в объеме кристалла. Причина этого, в общем, понятна: окружение атомов на поверхности кардинально отличается от окружения атомов в объеме. Представим, что кристалл расколот вдоль кристаллографической плоскости планарной его поверхности. В результате раскола образуются две поверхности раскола. Атомы твердого тела с одной стороны любой из образовавшихся таким образом поверхностей отсутствуют. То есть конфигурация межатомных сил на поверхности раскола совсем иная по сравнению с той, которая была на той же поверхности до раскола. Это и является причиной перестройки структуры поверхностных слоев. В настоящее время атомную перестройку поверхности принято называть *реконструкцией*, а процесс, приводящий к спонтанной реконструкции (как в случае разлома монокристалла), называют *релаксацией*. Различают 2 вида релаксации: *нормальная* и *латеральная* (рис. 1.6).

*Нормальная релаксация* (рис. 1.6, а) – это смещения приповерхностных слоев вдоль нормали к поверхности. Наибольшее смещение наблюдается для самого верхнего слоя атомов. Нормальная релаксация охватывает несколько приповерхностных слоев и быстро убывает с толщиной.

*Латеральной* (параллельной, тангенциальной) *релаксацией* называют смещение верхнего атомного слоя параллельно самому себе (рис. 1.6, б).

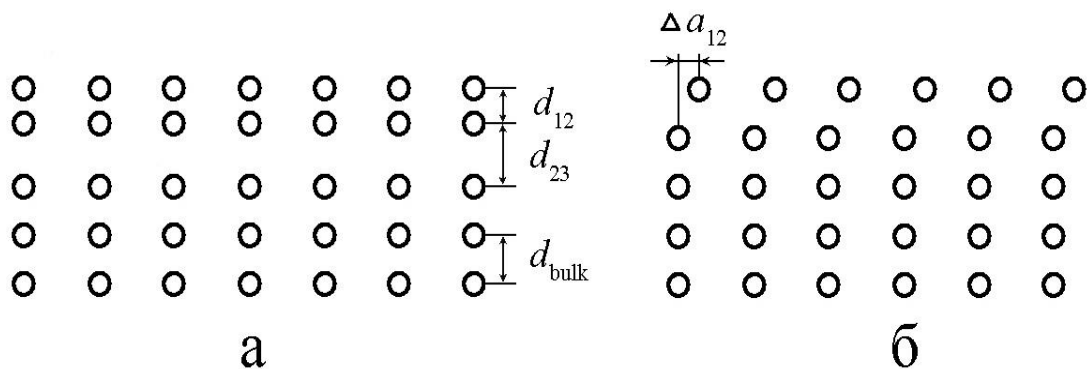


Рис. 1.6. Схема нормальной (а) и латеральной (б) релаксации приповерхностного слоя кристалла

Такая релаксация наблюдается в основном для высокоиндексных плоскостей разлома с небольшой концентрацией атомов.

В большинстве случаев реконструированная в результате релаксации поверхность имеет симметрию и периодичность, отличные от плоскостей объема планарных поверхностей. В зависимости от того, сохранилось ли неизменным число атомов в верхнем слое (или слоях), любую реконструкцию относят к одному из двух типов: *консервативная* и *неконсервативная*.

При *консервативной* реконструкции число атомов сохраняется, но по крайней мере часть из них смещается из положений, которые они занимали бы в плоскости монокристалла параллельной поверхности. Схемы, иллюстрирующие примеры консервативной реконструкции, приведены на рис. 1.7, а, в.

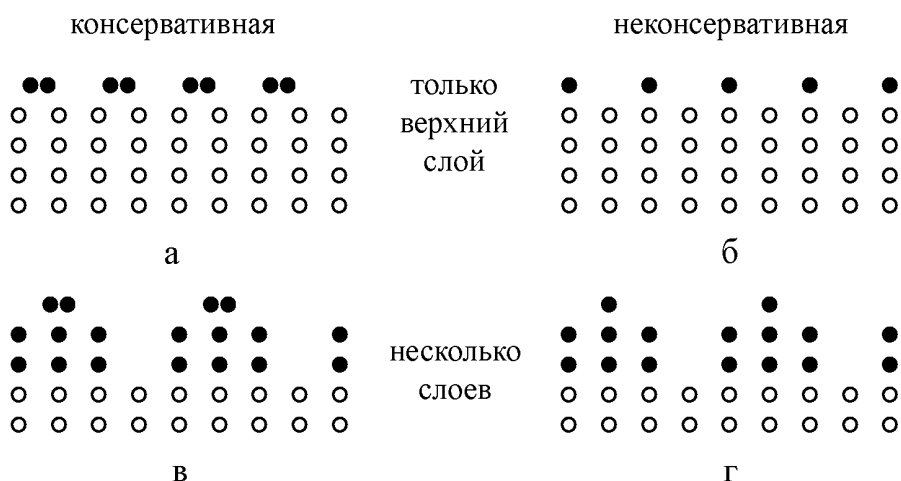


Рис. 1.7. Пример возможной реконструкции поверхностных атомных слоев в результате разлома монокристалла

Рис. 1.7, *а* иллюстрирует пример реконструкции, при которой атомы верхнего слоя спариваются и происходит удвоение периода решетки. Рис. 1.7, *в* иллюстрирует более сложный пример реконструкции, при которой число атомов в каждом из 3-х верхних слоев отличается от числа атомов в нижних слоях, но при этом их суммарное число в 3-х верхних слоях соответствует суммарному числу в 2-х последующих.

При *неконсервативной* реконструкции (рис. 1.7, *б*, *г*) число атомов в реконструируемом слое отличается от соответствующего слоя в объеме. Пример на рис. 1.7, *б*: каждый второй атомный слой удален, так что в верхнем слое остается только половина атомов. На рис. 1.7, *г* – пример неконсервативной реконструкции, в который вовлечены 3 верхние слоя, при этом суммарное число атомов в верхних слоях не равно числу атомов в нижних.

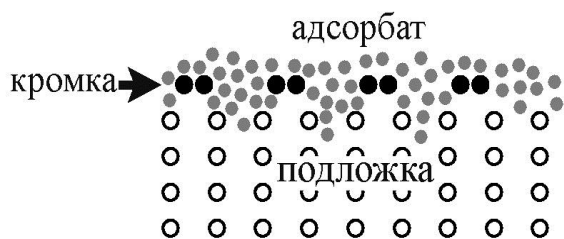


Рис. 1.8. Структура реальной поверхности

Как известно, реальная поверхность не может не содержать адсорбированных атомов (которые не являются атомами, входящими в состав кристалла твердого тела). Адсорбированные атомы могут поступать на поверхность как из объема твердого тела, так и из окружающей среды.

Таким образом, структуру реальной поверхности можно представить как состоящую из 3-х слоев (рис. 1.8): а) *подложка* (объем кристалла, светлые кружки); б) *кромка* (реконструированный поверхностный слой, темные кружки); в) *адсорбат* (слой «чужеродных» атомов, мелкие серые кружки).

#### 1.1.4. Описание кристаллической структуры поверхности

Если поверхностные слои твердого тела представляют собой перестроенную кромку либо адсорбат, либо и то и другое, то структура в таких слоях может быть неупорядоченной или упорядоченной, но во всех случаях когерентной с подложкой, либо упорядоченной, но некогерентной с подложкой в случае, когда адсорбат имеет свою структуру. Первый случай удобно описывать, связывая решетку Браве адсорбата с решеткой Браве расположенной под ним подложки. Обычно это делается одним из двух способов, наиболее общий из которых, предложенный Парком и Мадденом, включает простое векторное построение. Если  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}$  – базисные векторы трансляции решетки подложки, а  $\mathbf{a}'$  и  $\mathbf{b}'$  – адсорбата или кромки, то их можно связать соотношениями:

$$\mathbf{a}' = G_{11}\mathbf{a} + G_{12}\mathbf{b}, \quad (1.6)$$

$$\mathbf{b}' = G_{21}\mathbf{a} + G_{22}\mathbf{b}, \quad (1.7)$$

где  $G_{ij}$  – четыре коэффициента, образующих матрицу

$$G = \begin{pmatrix} G_{11} & G_{12} \\ G_{21} & G_{22} \end{pmatrix}, \quad (1.8)$$

такую, что ячейки адсорбата и подложки связаны соотношением

$$\begin{pmatrix} \vec{a}' \\ \vec{b}' \end{pmatrix} = G \begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \end{pmatrix}. \quad (1.9)$$

Другое свойство этой матрицы состоит в том, что, поскольку площадь элементарной ячейки подложки равна  $|\mathbf{a} \times \mathbf{b}|$ , детерминант ( $\det G$ ) есть просто отношение площадей двух рассматриваемых ячеек, что дает удобную систему классификации типов поверхностных структур, состоящую в следующем:

- а)  $\det G$  – целое число и все матричные компоненты – целые числа; две ячейки связаны однозначно, причем ячейка адсорбата имеет ту же трансляционную симметрию, что и вся поверхность;
- б)  $\det G$  – рациональная дробь (или  $\det G$  – целое число, а некоторые матричные элементы – рациональные дроби); две ячейки связаны относительно. В данном случае структуры все еще соизмеримы, но истинная поверхностная ячейка больше либо ячейки адсорбата, либо ячейки кромки. Размер такой поверхностной ячейки определяется расстояниями, на которых две ячейки совпадают через регулярные интервалы, по этой причине такие структуры обычно называют *структурами с совпадающими решетками*. В этом случае базисные векторы трансляции реальной поверхностной ячейки  $\mathbf{a}''$  и  $\mathbf{b}''$  связаны с векторами ячеек подложки и адсорбата через матрицы  $P$  и  $Q$ :

$$\begin{pmatrix} \vec{a}'' \\ \vec{b}'' \end{pmatrix} = P \begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \end{pmatrix} = Q \begin{pmatrix} \vec{a}' \\ \vec{b}' \end{pmatrix}, \quad (1.10)$$

причем  $\det P$  и  $\det Q$  выбираются таким образом, чтобы они представляли собой наименьшие возможные целые числа и были связаны соотношением

$$\det G = \frac{\det P}{\det Q}; \quad (1.11)$$

- в)  $\det G$  – иррациональное число; две ячейки несоизмеримы, и истинная поверхностная ячейка не существует. Это означает, что подложка служит просто плоской поверхностью, на которой адсорбат или кромка могут образовывать свою собственную двумерную структуру. Такую ситуацию можно ожидать, например, если связь

адсорбат–адсорбат намного сильнее связи адсорбат–подложка или если адсорбируемые частицы слишком велики, чтобы «почувствовать» зернистость подложки.

Наиболее широко используется следующее обозначение поверхностных ячеек. Задаются отношение периодов ячеек поверхности и подложки, а также угол, на который нужно повернуть одну из ячеек, чтобы расположить вдоль одной линии обе пары базисных векторов трансляции. Тогда, если адсорбат  $A$  на поверхности  $\{hkl\}$  материала  $X$  образует структуру с базисными векторами трансляции длиной  $|\mathbf{a}'| = p|\mathbf{a}|$  и  $\mathbf{a}' = q|\mathbf{b}|$  и углом поворота элементарной ячейки  $\varphi_0$ , данная структура обозначается как

$$X\{hkl\}p \times q - R\varphi_0 - A \text{ или } X\{hkl\}(p \times q)R\varphi_0 - A. \quad (1.12)$$

Это обозначения *Вуда*. Их можно использовать только тогда, когда углы поворота обеих пар базисных векторов элементарных ячеек поверхности и подложки одинаковы. Следовательно, такие обозначения пригодны для систем, в которых ячейки поверхности и подложки имеют одну и ту же решетку Браве или в которых одна из решеток прямоугольная, а другая квадратная. В общем случае для ячеек со смешанной симметрией обозначение (1.12) неприменимо и необходимо использовать рассмотренные выше матричные обозначения. Примерами обозначений (1.12) служат чистая неперестроенная поверхность никеля  $\text{Ni}\{100\}$  (обозначается  $\text{Ni}\{100\} (1 \times 1)$ ), в то же время структура, образованная адсорбцией кислорода (O) на этой поверхности, есть  $\text{Ni}\{100\}(2 \times 2)\text{-O}$ . В противоположность этому кремний  $\text{Si}\{100\}$  обычно перестраивается в чистом состоянии в  $\text{Si}\{100\}(2 \times 1)$ , а адсорбция атомного водорода H может «не перестроить» поверхность, приводя к структуре  $\text{Si}\{100\}(1 \times 1)\text{-H}$ . На рис. 1.9 приведены примеры нескольких поверхностных решеток. Кружками и крестиками показаны соответственно периодически расположенные атомы подложки и адсорбата или кромки. Штриховые и сплошные линии – соответственно решетки Браве подложки и всей поверхности. На рис. 1.9: *a* – структура  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  на гексагональной подложке, ее матричное обозначение  $\begin{pmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 2 \end{pmatrix}$ ; *b* – структуры  $(2 \times 2)$  или  $\begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix}$ ; *в* –  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$

или  $\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}$ ; *г* –  $(2 \times 1)$  или  $\begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix}$ . Штрихпунктирная решетка (рис. 1.9, *б*) центрирована, но не повернута по отношению к элементарной ячейке подложки. Эту структуру часто описывают как  $c(2 \times 2)$ , что делает необходимым обозначение  $p(2 \times 2)$  для структуры *в* (рис. 1.9, *в*).

Один из примеров обозначений на рис. 1.9 – структура  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$  на квадратной сетке – наиболее общая для кубических поверхностей  $\{100\}$ . Однако в этом случае принято описывать эту структуру центрированной ячейкой  $c(2 \times 2)$ , которая в  $\sqrt{2}$  раз больше элементарной ячейки  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$  и не развернута относительно ячейки подложки.

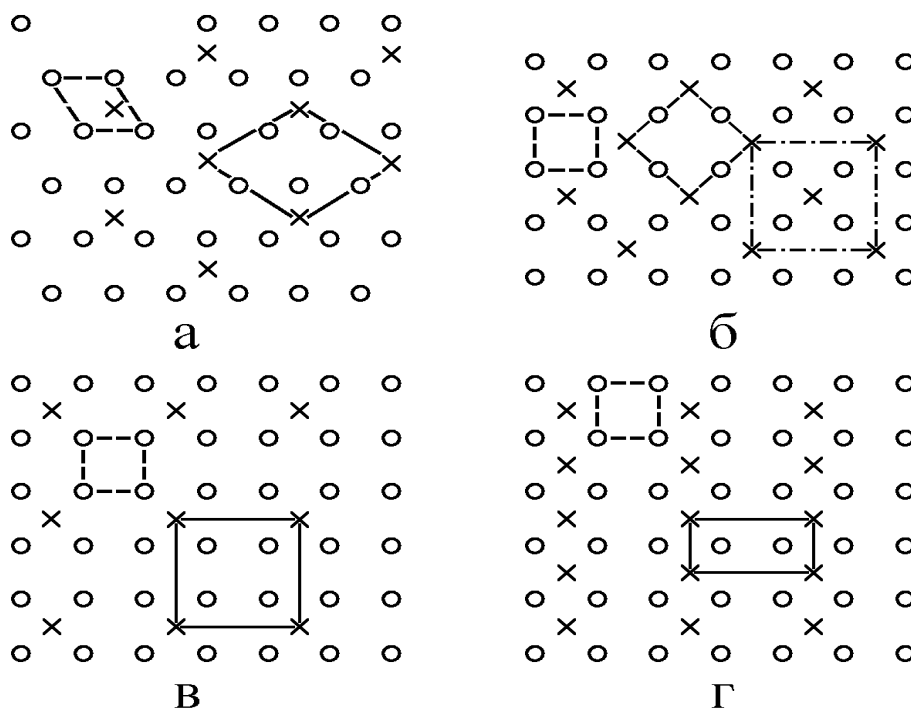


Рис. 1.9. Примеры структур верхних слоев

Это вызывает необходимость использования обозначения  $p(2 \times 2)$  для истинной квадратной структуры  $(2 \times 2)$  (рис. 1.9, б). Известно, что не существует центрированной квадратной ячейки Браве, отличающейся по симметрии от примитивной квадратной ячейки, но все-таки это обозначение широко используется.

## 1.2. Электронная структура поверхности

Ряд методов электронной спектроскопии поверхности направлен на исследования энергетических состояний электронов на поверхности (то есть, электронной структуры поверхности).

Целью изучения электронной структуры поверхности является ответ на следующие наиболее важные физические вопросы:

1. Отличаются ли электронные состояния вблизи поверхности от объемных?
2. Какова плотность заряда в окрестности границы кристалла с вакуумом?
3. Как перестраиваются химические связи в первых нескольких атомных плоскостях после раскола?
4. Каков электростатический потенциал, который «чувствуют» поверхностные атомы?

От ответа на эти вопросы во многом зависит прогресс современных высоких технологий.

### 1.2.1. Поверхностные состояния

В 1932 г. вышла широко известная статья И.Е. Тамма «О возможной связи электронов на поверхности кристалла». В этой статье было показано, что граница идеальной кристаллической решетки может сама по себе послужить источником особых состояний электрона, локализованных вблизи этой границы. Такие поверхностные состояния, названные впоследствии «таммовскими», отщепляются от разрешенной области спектра и располагаются внутри запрещенной зоны. По своей природе они во многом похожи на обычные связанные состояния, изучаемые в курсах квантовой механики. Например, и те, и другие характеризуются энергией, лежащей в недоступной для «свободной» частицы области спектра; и те, и другие описываются экспоненциально затухающей волновой функцией.

С возникновением понятия о поверхностных состояниях стало ясно, что поверхность кристалла играет роль самостоятельной его подсистемы, причем принадлежащие ей электроны также движутся в периодическом (двумерном) поле. То есть часть электронов связана с поверхностью твердого тела, перемещаясь только вдоль нее. Стало возможным говорить о таких смешанных структурах, как металл с диэлектрической поверхностью или, напротив, диэлектрик, на поверхности которого расположен двумерный металл. Обсуждалась даже модель кристалла со сверхпроводящей поверхностью. Впрочем, создать кристалл с поверхностью, сколько-нибудь близкой к идеальной, исключительно трудно. Поэтому упомянутые экзотические структуры до сих пор непосредственно не наблюдались. Несмотря на это, таммовским и поверхностным состояниям иного типа принадлежит огромная роль во всей той совокупности явлений, которые называются *поверхностными*. Теоретически вопрос о поверхностных состояниях решается, как правило, следующим образом.



Поскольку кристалл представляет собой систему многих частиц, содержащую движущиеся ядра и электроны, состояния этих частиц описываются *полным многочастичным уравнением Шредингера*. С помощью приближения Борна–Оппенгеймера из этого уравнения выделяют ядерную и электронную части. Тем самым получают *многоэлектронное уравнение Шредингера*, которое представляет собой многоэлектронное волновое уравнение, описывающее движение электронов в поле фиксированных ядер. Используя модель независимых частиц в рамках *метода Хартри–Фока* (то есть, предполагая, что каждый электрон испытывает действие статического потенциала ядер и среднего поля всех других электронов), многоэлектронное уравнение Шредингера сводят к одноэлектронному виду. Таким образом, анализ электронных свойств поверхности кристалла сводится к решению одноэлектронного уравнения Шредингера совместно с граничными условиями, отвечающими рассматриваемой системе. Методы, которые при этом используются, весьма разнообразны и обсуждаться здесь не будут. Вместо этого рассмотрим некоторые результаты исследований поверхностных состояний для случая полупроводников (поскольку именно в этом случае можно наиболее рельефно продемонстрировать общие черты поверхностных состояний), полученные к настоящему времени.

*Основные энергетические величины*, используемые для описания свойств поверхностных состояний, схематически показаны на рис. 1.10. Эта схема отвечает кристаллу *p*-типа ( $p_b > n_b$ ) с истощенным слоем ( $p_b > p_s$  и  $p_s > n_s$ ). Здесь  $p_b$ ,  $n_b$ ,  $p_s$  и  $n_s$  обозначают соответственно объемную плотность дырок, объемную плотность электронов, поверхностную плотность дырок и поверхностную плотность электронов.

Можно рассматривать аналогичные диаграммы для кристалла *p*-типа с обогащенным слоем ( $p_b < p_s$  и  $p_s > n_s$ ) или для кристалла *p*-типа с инверсным слоем ( $p_b > p_s$ ,  $p_s < n_s$ ). Также может быть рассмотрен аналог кристалла *n*-типа с истощенным, инверсным или обогащенным слоями. Описанные ниже определения энергий и соотношения в незначительной степени зависят от выбора того или иного из перечисленных выше случаев. Справа на диаграмме показан плоский металлический электрод. Если этот электрод имеется в действительности, то с его помощью к поверхности полупроводника может быть приложено внешнее поле. Предполагается, что при изучении чистых поверхностей полупроводник и пластину (электрод) разделяет вакуумный промежуток (в случае контактных состояний это может быть слой окисла).

Характерные энергии следующие:

- вакуумный уровень отсчета  $E'$ ;
- край зоны проводимости  $E_c$ ;

- край валентной зоны  $E_v$ ;
- собственный уровень  $E_i \approx 1/2(E_c + E_v)$ ;
- энергетическая щель  $E_g = E_c - E_v'$ ;
- энергия Ферми  $E_F$ ;
- работа выхода  $\phi_w = E' - E_F$ ;
- фотоэмиссионный порог (экстраполированный кубической зависимостью)  $\Phi$ , который, как правило, соответствует краю валентной зоны у поверхности ( $\Phi$  по смыслу соответствует кристаллическому потенциалу ионизации);
- сродство к электрону  $\chi$ ;
- параметр легирования  $\zeta = E_F - E_v'$ ;
- искривление зоны  $eV_D$ ;
- поверхностный потенциал  $\phi_s$ ;
- работа выхода плоского металлического электрода  $\phi_m$ ;
- приложенное напряжение  $V_a$ .

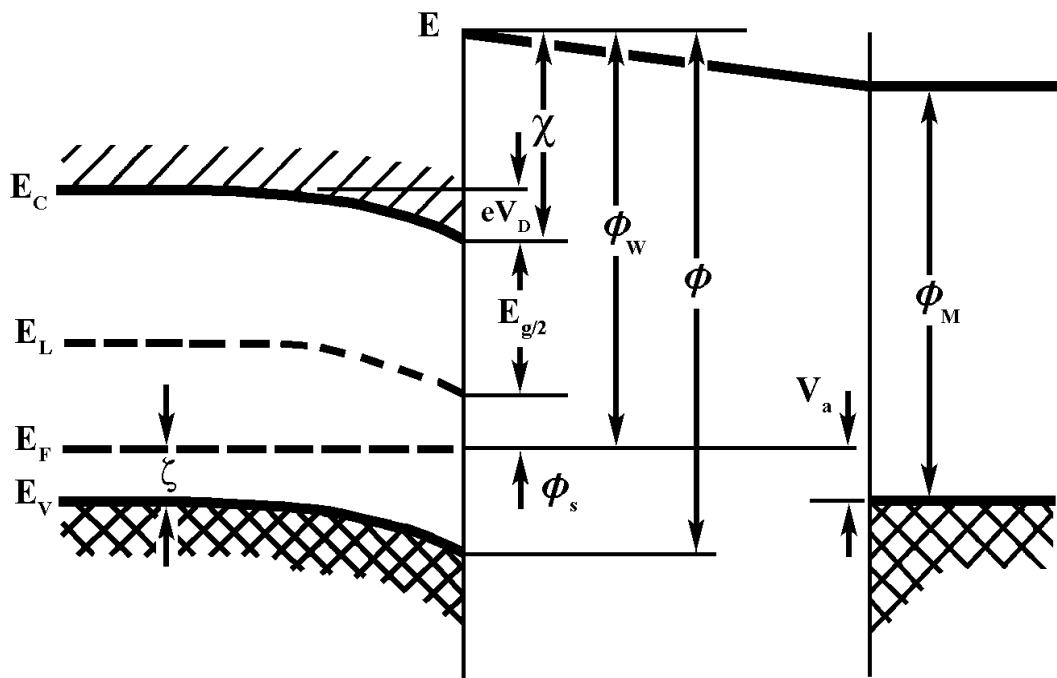


Рис. 1.10. Параметры, описывающие слой пространственного заряда в полупроводнике  $p$ -типа. При отсутствии приложенного внешнего поля и поверхностных состояний искривление зон  $eV_D$  пропадает

Параметр легирования для несобственного полупроводника  $p$ -типа приблизительно равен

$$\zeta = kT \ln \frac{N_v}{N_A}, \quad (1.13)$$

где  $N_A$  – плотность акцепторов;  $N_v$  – эффективная плотность состояний валентной зоны (для состояний, лежащих в интервале  $\sim kT$  вблизи края зоны);  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура. Выпишем некоторые соотношения между указанными энергетическими параметрами для образца  $p$ -типа (считая, что  $\Phi$  отвечает краю валентной зоны):

$$\hat{O} = \chi + E_g; \quad (1.14)$$

$$\phi_w = \chi - eV_D + E_g - \zeta; \quad (1.15)$$

$$\phi_s = \frac{1}{2}E_g - eV_D - \zeta. \quad (1.16)$$

В соответствии с рис. 1.10 в равенствах (1.14)–(1.16)  $V_D$  – величина положительная. В отсутствие поверхностных состояний и внешнего поля  $V_D = 0$  зоны остаются плоскими вплоть до самой поверхности. В случае измерения фотоэмиссии с поверхностных состояний  $\Phi$  не соответствует краю валентной зоны, и вместо (1.14) имеем  $\Phi \leq \chi + E_g$ . Величина  $\chi$  зависит от геометрии кристаллической поверхности и, кроме того, от типа и степени легирования, поэтому соотношения (1.14)–(1.16) часто используют по крайней мере для предварительного рассмотрения поверхностных состояний. Исключая из (1.14) и (1.16) параметр  $\chi$ , получим

$$eV_D = \hat{O} - \phi_w - \zeta. \quad (1.17)$$

Таким образом, измеряя порог фотоэмиссии, работу выхода и степень легирования, можно получить изгиб зоны в отсутствие внешних полей, т. е. величину, подчиненную указанным выше условиям. Разумеется, для образцов  $n$ -типа рассматриваемые соотношения должны быть изменены в соответствии с тем, что  $\zeta$  в образцах  $n$ -типа отсчитывается от края зоны проводимости. Замена  $\zeta \rightarrow (E_g - \zeta)$  в (1.14)–(1.17) дает соответствующие соотношения в случае полупроводников  $n$ -типа.

Если  $V_D \neq 0$ , это означает, что имеются поверхностные состояния. Непосредственный метод определения  $V_D$  дают *эксперименты по фото-ЭДС*, в которых свет энергии  $h\nu > E_g$  и интенсивности  $I$  вызывает образование высокой концентрации свободных электронно-дырочных пар у поверхности. Это приводит к выравниванию формы зон. Обычно строят график  $\Delta V$  как функции  $I$ , при насыщении этой кривой  $V = V_D$ . При этом необходимо учитывать поле, возникающее из-за того, что электроны и дырки, созданные светом у поверхности и обладающие различными подвижностями, диффундируют в объем.

Другой способ определения  $V_D$  состоит в *измерении проводимости* вдоль поверхности. Он основан на предположении о том, что заряд в поверхностных состояниях относительно малоподвижен и проводимость в основном обеспечивается объемной областью.

Итак, если измерения на чистой поверхности дают изгиб зон в отсутствие адсорбции и внешних полей, то *должны* существовать поверхностные состояния. Однако чтобы ответить на вопрос, сколько имеется поверхностных состояний и как распределены их энергии, требуется более сложный анализ и экспериментальная техника. Остановимся кратко на этих вопросах.

### 1.2.2. Распределение поверхностных состояний

Итак, если  $V_D \neq 0$ , то должны существовать поверхностные состояния. Как с помощью экспериментальных данных получить распределение поверхностных состояний? Однозначного ответа на этот вопрос не существует в силу особенностей статистики Ферми. Легко поддаются изучению только те состояния, которые находятся на самой поверхности Ферми или вблизи нее. Например, электронные состояния, расположенные на несколько электрон-вольт выше зоны проводимости металла или полупроводника, могут быть исследованы с применением экспериментов по поглощению света или по рассеянию горячих электронов. Таким образом, в целом вопрос остается открытым. Вот если бы удалось «просканировать» уровень Ферми (варьируя энергию Ферми) по энергетической зонной структуре и если бы можно было поставить эксперименты в широком интервале температур, проблема была бы решена. Структуру поверхностных состояний можно было бы определить однозначно. Однако на практике уровень Ферми удается сместить только на небольшую величину, температурный интервал узок, полученные данные ограничены, и полученная информация, касающаяся поверхностных состояний, неполна. Другим следствием малой ширины энергетического слоя, который может быть просканирован уровнем Ферми  $E_F$ , является то, что полное число (заряженных и нейтральных) поверхностных состояний часто приходится характеризовать нижним пределом  $E_F$ . Чтобы пояснить эти моменты, рассмотрим некоторые модели поверхностных состояний.

Поверхностные состояния в терминах зонной модели твердого тела можно рассматривать как объемные примесные состояния. Аналогично объемным примесным состояниям, поверхностные состояния можно рассматривать как «акцептороподобные» и/или «донороподобные». По условию акцептороподобные состояния нейтральны, если они не заполнены, и отрицательно заряжены, если заполнены одним электроном. Донороподобные состояния заряжены положительно, когда пусты, и нейтральны, когда они заняты одним электроном. Акцептороподобные состояния эквивалентны электронной ловушке (нейтральной в отсут-

ствии электронов и заряженной отрицательно при наличии одного электрона). Донороподобные состояния эквивалентны дырочной ловушке (нейтральной, когда в ней нет дырки, и заряженной положительно, когда одна дырка захвачена). Для поверхностных состояний, по-видимому, характерно такое положение, когда акцепторные уровни (электронные ловушки) оказываются расположенными выше донорных (дырочные ловушки). Мелкие доноры лежат чуть ниже зоны проводимости, а мелкие акцепторы – чуть выше валентной зоны. С собственными (чистая поверхность, без адсорбентов) поверхностными состояниями (и ловушками в объеме) дело обстоит наоборот: акцептороподобные (донороподобные) состояния обычно лежат ниже (выше) зоны проводимости (потолка валентной зоны). Из одного лишь этого факта можно заключить, что поверхностные состояния не похожи на объемные мелкие доноры и акцепторы. Это справедливо только для *собственных*

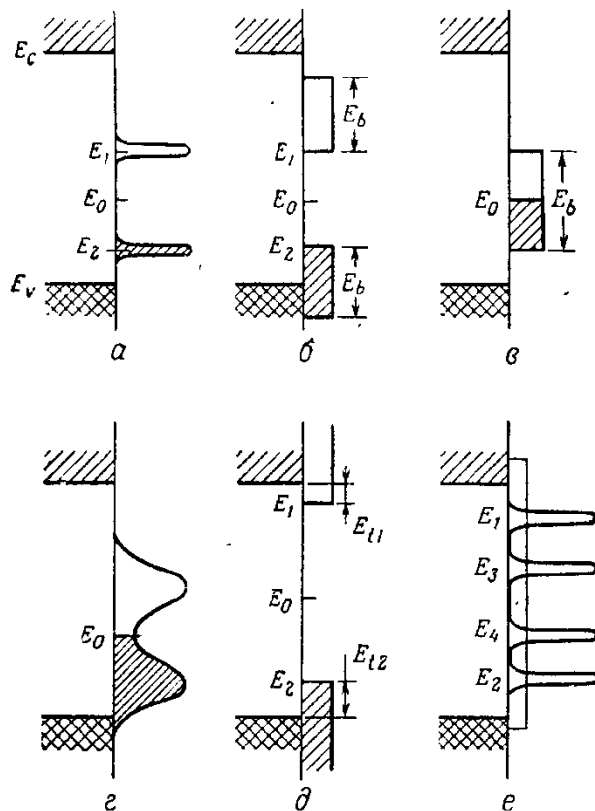


Рис. 1.11. Некоторые полезные модели собственных поверхностных состояний:  
 а – два дискретных уровня; б – две зоны;  
 в – слившиеся зоны; г – *sh*-подобные зоны;  
 д – зоны состояний ионного типа;  
 е – возможное распределение несобственных состояний

поверхностных состояний. Вы-  
 сказанные утверждения изменяются, если присутствуют также *несобственные* (поверхность с адсорбентами) поверхностные состояния. Некоторые из поверхностных состояний могут оказаться вне запрещенной зоны.

В качестве простого примера распределения поверхностных состояний рассмотрим проиллюстрированную на рис. 1.11, а модель двух дискретных уровней. Пусть  $N_1$  ( $N_2$ ) – число доступных поверхностных состояний акцепторного (донорного) типа, а  $Q_1$  ( $Q_2$ ) – отрицательный (положительный) заряд, связанный с заполненными (пустыми) акцепторными (донорными) состояниями. Соответствующие им энергии –  $E_1$  и  $E_2$ . Полный заряд поверхностных состояний  $Q_{ss} = Q_1 + Q_2$  с учетом ферми-статистики и единичного статистического веса будет равен

$$Q_{ss} = -eN_1 \left( 1 + \exp \frac{E_1 - E_F}{kT} \right)^{-1} + eN_2 \left( 1 + \exp \frac{E_F - E_2}{kT} \right)^{-1}. \quad (1.18)$$

Примем для простоты, что  $N_1 = N_2 = N$  и, кроме того, по определению,

$$E_0 = (E_1 + E_2)/2;$$

$$\Delta E_F = E_F - E_0;$$

$$E_{sg}/2 = E_1 - E_0 = E_0 + E_2. \quad (1.19)$$

Новые величины  $E_0$  и  $\Delta E_F$  определяют соответственно уровень энергии нейтрального состояния (когда  $Q_{ss} = 0$ ) и положение уровня Ферми относительно этого уровня. Таким образом, вместо (1.18) получим

$$-\frac{Q_{ss}}{eN} = \left( 1 + \exp \frac{\frac{E_{sg}}{2} - \Delta E_F}{kT} \right)^{-1} - \left( 1 + \exp \frac{\frac{E_{sg}}{2} + \Delta E_F}{kT} \right)^{-1}, \quad (1.20)$$

что можно представить в виде

$$-\frac{Q_{ss}}{eN} = \frac{\text{sh}(\Delta E_F / kT)}{\text{ch}(E_{sg} / 2kT) + \text{ch}(\Delta E_F / kT)}. \quad (1.21)$$

Функция  $-Q_{ss}/eN$  описывает нормированный отрицательный заряд поверхностных состояний. Когда  $\Delta E_F < 1/2(E_{sg})$ , эта функция близка к гиперболическому синусу, а при  $\Delta E_F > 1/2(E_{sg})$  стремится к насыщению. График зависимости  $Q_{ss}/N$  от  $\Delta E_F$  показан на рис. 1.12 для  $T = 75, 300$  и  $1200$  К. Энергетическая щель между поверхностными состояниями  $E_{sg}$  считается (для простоты) не зависящей от температуры. На рисунке она выбрана равной  $0,25$  эВ. Такое значение, по-видимому, характерно для кремния Si. Замечая, что величины  $\Delta E_F$  и  $1/2(E_{sg})$  входят в выражения вместе с температурой всегда в виде отношений  $\Delta E_F/kT$  и  $1/2(E_{sg})/kT$ , можно унифицировать характерные температуры и энергии, то есть, например, величину энергетической щели можно записать через температуру:  $E_{sg} = 40kT$  при  $75$  К,  $E_{sg} = 10kT$  при комнатной температуре ( $300$  К) и  $E_{sg} = 2,5kT$  при  $1200$  К.

Из рис. 1.12 следует, что даже в случае простой модели распределения (два дискретных уровня) имеется заметное изменение измеряемой величины заряда  $Q_{ss}$  как функции энергии и температуры. В конечном счете это обусловлено проникновением максвелловского экспоненциального «хвоста» за энергетический уровень поверхностного состояния. В пределе высоких температур  $Q_{ss}$  меняется линейно с  $\Delta E_F$  и, по всей видимости, не зависит от дискретного характера поверхностных состояний, которые ответственны за возникающий заряд. Наклон в точке  $E_0$

растет с температурой; эту зависимость можно получить из (1.18), (1.21):

$$-\left(\frac{\partial Q_{ss}}{\partial \Delta E_F}\right)_{E_0} = \frac{\frac{eN}{kT}}{1 + \operatorname{ch}\left(\frac{E_{sg}}{2kT}\right)}. \quad (1.22)$$

Величина наклона тесно связана с подвижностью носителей в присутствии внешнего поля.

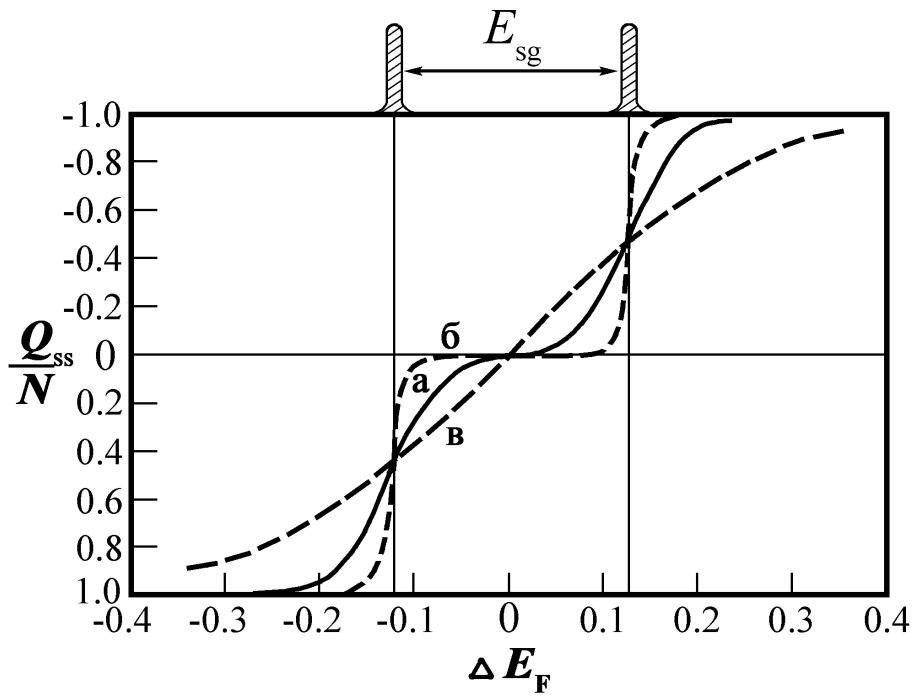


Рис. 1.12. Заряд поверхностных состояний как функция положения уровня Ферми и температуры в модели двух дискретных уровней:  
 а –  $T = 300 \text{ K}$ ; б –  $T = 75 \text{ K}$ ; в –  $T = 1200 \text{ K}$

## Вопросы для самопроверки

1. Что определяют индексы Вейса и Мюллера?
2. Перечислите двумерные решетки Браве.
3. Как связаны векторы примитивных трансляций в прямом и обратном пространстве?
4. Что такое релаксация и реконструкция поверхностных слоев монокристаллов?
5. Какова в общих чертах структура реальной поверхности?
6. Расшифруйте записи:  $\text{Ni}\{100\}(2\times 2)R30^\circ\text{-O}$ ,  $\text{Fe}\{111\}(2\times 1)R45^\circ\text{-N}$ .
7. Какие электроны называют поверхностными? Какими энергиями обладают поверхностные электроны?
8. В какой области энергий лежат доноро-(акцепторо-)подобные поверхностные состояния?
9. Какие способы очистки поверхности используются для получения чистых поверхностей в методах диагностики поверхности?



## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ДИАГНОСТИКИ ПОВЕРХНОСТИ

Основные особенности исследования поверхности связаны с наличием адсорбционного слоя, который препятствует проникновению различных факторов возбуждения непосредственно к кромке (см. разд. 1.1.3). При этом адсорбционный слой создается в любом вакууме за ограниченный промежуток времени. Чтобы этот промежуток времени был приемлемым, в смысле достаточно большим, что успеть провести измерения, необходимо создавать поверхность без адсорбата в условиях сверхвысокого вакуума (СВВ) или создавать условия динамической чистоты поверхности (см. ниже). Все это в случае исследования идеальной поверхности. Если интересует исследование реальной поверхности или тонких пленок, то в эксперименте часто бывает достаточно высокого (не СВВ) вакуума.

Кроме указанной необходимости исключать поступление на поверхность атомов и молекул из вакуума в течение времени измерения, высокого и сверхвысокого вакуума требует большинство техники формирования факторов воздействия (ионные и электронные пушки, рентгеновские трубки и пр.).

### 2.1. Вакуум и сверхвысокий вакуум

Вакуум (от лат. *vacuum* – пустота) – среда, содержащая газ при давлениях, существенно ниже атмосферного. Характеризуется соотношением между средней длиной свободного пробега  $\lambda$  молекул газа и размером  $d$ , характерным для каждого конкретного процесса или прибора (расстояние между стенками вакуумной камеры, диаметр вакуумного трубопровода, расстояние между электродами электровакуумного прибора и т. п.).

$$\lambda = \frac{v_{\text{ср}}}{Z}, \quad (2.1)$$

где  $v_{\text{ср}}$  – средняя скорость молекул;  $Z$  – число столкновений, испытываемых молекулой за единицу времени. Эту величину можно также выразить через диаметр молекулы  $d_m$  и числом молекул  $n$  в единице объема:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d_m^2 n}. \quad (2.2)$$

В зависимости от величины отношения  $\lambda/d$  различают *низкий* ( $\lambda/d < 1$ ), *средний* ( $\lambda/d \sim 1$ ), *высокий* ( $\lambda/d > 1$ ) вакуум. В низком вакууме преобладают столкновения молекул друг с другом, в высоком преобладают столкновения молекул со стенками камеры. В обычных вакуумных

установках и приборах низкому вакууму соответствуют давления  $p > 10^2$  Па (1 мм рт. ст.), среднему – от  $10^2$  до  $10^{-1}$  Па ( $1-10^{-3}$  мм рт. ст.), высокому –  $p < 10^{-1}$  Па ( $10^{-3}$  мм рт. ст.). В табл. 2.1. приведены характеристики различных степеней вакуума.

Таблица 2.1

*Характеристики различных степеней вакуума*

Диапазон давлений	ВАКУУМ			
	Низкий	Средний	Высокий	Сверхвысокий
Па	$10^3-133$	$133-1,33 \cdot 10^{-1}$	$1,33 \cdot 10^{-1}-1,33 \cdot 10^{-5}$	$\ll 1,33 \cdot 10^{-6}$
мм рт. ст.	750-1	$1-10^{-3}$	$10^{-3}-10^{-7}$	$\leq 10^{-8}$
Число молекул/м <sup>3</sup>	$10^{25}-10^{22}$	$10^{22}-10^{19}$	$10^{19}-10^{16}$	$\ll 10^{16}$
Режим течения газа	Вязкостный	Переходный к молекулярному	Молекулярный	Молекулярный

Понятие *сверхвысокого вакуума* связывается не с величиной отношения  $\lambda/d$ , а со временем  $\tau$ , необходимым для образования монослоя газа на поверхности твердого тела (помещенного в вакуум), которое оценивается по формуле

$$\tau = \frac{\eta \cdot 10^{-6}}{p}, \quad (2.3)$$

где  $\eta$  – коэффициент захвата частицы поверхностью. Сверхвысокому вакууму соответствует область давлений  $p < 10^{-8}$  мм рт. ст., когда  $\tau$  превышает нескольких минут.

## 2.2. Чистота и «динамическая чистота» поверхности

Понятие «чистая поверхность» предполагает, прежде всего, что на ней не содержится примесей, не входящих в состав твердого тела, ограниченного данной поверхностью. Уже отсюда следует, что чистая поверхность может быть получена только в условиях СВВ, и то ненадолго, поскольку при любом, сколь угодно малом давлении, в камере находится конечное число частиц, способных адсорбироваться на поверхность. Для получения чистой поверхности используются следующие основные способы:

1. Скол.
2. Нагрев.
3. Ионная бомбардировка.

#### 4. Химическая обработка.

*Первый из этих способов* предполагает раскалывание достаточно массивного образца в условиях сверхвысокого вакуума. Основным недостатком этого способа заключается в том, что обычно отдельный образец (например, длинный брусок) можно расколоть в лучшем случае несколько раз, то есть поверхность невозможно приготавливать многократно. Кроме того, для многих материалов от скола к сколу могут значительно меняться свойства поверхности (например, способность адсорбировать примеси из вакуума).

*Нагрев поверхности* предполагает удаление с поверхности физисорбированных и хемосорбированных частиц путем нагрева образца. Однако в большинстве случаев из-за очень сильной связи адсорбата с поверхностью его не удастся удалить нагревом до температур, меньших температур плавления образца. Такой способ очистки используется для тугоплавких материалов, с которых поверхностные оксиды удаляются при температуре ниже температуры плавления. Но даже в случае этих материалов маловероятно, чтобы данный способ мог быть пригоден для полного удаления таких примесей, как углерод, образующий с материалом подложки соединения (карбиды) с очень сильной связью.

*Очистка ионной бомбардировкой* предполагает удаление поверхностных слоев путем ионного распыления. В случае металлических поверхностей наиболее широко используется бомбардировка поверхности пучками ионов инертных газов (например, аргона  $Ar^+$  с энергиями 0,5–10 кэВ). Ниже мы будем подробно обсуждать физические основы ионного распыления в связи с другими его применениями. Одним из недостатков ионной бомбардировки, с точки зрения структурного анализа, является сильное (при больших дозах  $Ar^+$ ) повреждение поверхности и внедрение атомов аргона, так что для восстановления упорядоченной структуры поверхность после распыления отжигается (греется до определенных температур в зависимости от образца).

*Химический метод* очистки заключается в напуске в вакуумную систему при низком давлении ( $\sim 10^{-6}$  мм рт. ст.) газов, реагирующих с примесями на поверхности с образованием слабосвязанных адсорбатов, которые могут быть термически десорбированы. Этот способ наиболее широко используется для удаления углерода с поверхностей тугоплавких металлов. Воздействие  $O_2$  на такие поверхности при повышенных температурах приводит к удалению С в виде десорбированного СО, улетающего с окисленной поверхности, которая затем может быть доочищена нагревом.

Определение понятия «чистая поверхность в процессе эксперимента» зависит от конкретного эксперимента. Так, по ряду причин, об-

суждаемых в дальнейшем, критерием чистоты поверхности в случае структурного анализа методами электронной спектроскопии можно считать следующий: за время измерений (около 1 часа) число атомов, осевших на поверхность из газовой фазы, составляет не более нескольких процентов монослоя.

В случае анализа с применением ионных пучков в качестве зондирующих поверхность осевшие из газовой фазы атомы могут удаляться самими зондирующими ионами. Поэтому в данном случае вводится понятие «динамическая чистота поверхности», которое предполагает некий баланс скоростей (о котором ниже) поступления атомов из вакуума на поверхность и удаления их с поверхности зондирующим пучком. Рассмотрим, каким образом можно получить сведения об указанном балансе.

Скорость поступления атомов из вакуума на поверхность легко оценить, исходя из кинетической теории газов:

$$\frac{dN_a}{dt} = \frac{1}{4} n \langle v \rangle, \quad (2.4)$$

где  $n$  – концентрация атомов остаточных газов в вакуумной камере,  $\langle v \rangle$  – средняя скорость атомов в вакуумной камере. Приравнивая кинетическую энергию ( $mv^2/2$ ) частицы массой  $m$  со среднеквадратичной скоростью  $v = \bar{v}_{\text{кв}}$  к ее тепловой энергии ( $3kT/2$ ), определяемой абсолютной температурой  $T$  и постоянной Больцмана  $k$ , получаем

$$\bar{v}_{\text{кв}} = \frac{3kT}{m}. \quad (2.5)$$

Используя соотношение между  $\langle v \rangle$  и  $\bar{v}_{\text{кв}}$  (из распределения Максвелла):

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} \bar{v}_{\text{кв}}, \quad (2.6)$$

и тот факт, что давление  $P$  определяется как  $P = nkT$ , приходим к выражению для скорости поступления частиц на поверхность из вакуумного объема в виде

$$\frac{dN_a}{dt} = P \sqrt{\frac{1}{2\pi k T m}}. \quad (2.7)$$

Если  $P$  выражать в миллиметрах ртутного столба,  $T$  в Кельвинах, а вместо  $m$  использовать молекулярную массу  $M$ , то (2.4) можно привести к виду

$$\frac{dN_a}{dt} = 3,51 \cdot 10^{22} P / (TM)^{1/2}. \quad (2.8)$$

Здесь  $dN/dt$  имеет размерность: *молекула·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>*. Например, легко убедиться, что для молекул азота ( $M = 28$ ) при комнатной температуре ( $T = 293 \text{ K}$ ) и давлении 1 мм рт. ст. скорость поступления азота на поверхность при данных условиях равна  $3,88 \cdot 10^{20}$  молекул·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>. Для воздуха при  $T = 273 \text{ K}$  получим

$$\frac{dN_a}{dt} = 3,95 \cdot 10^{22} P \quad \text{молекула} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}. \quad (2.9)$$

На практике часто бывает необходимо соотносить время адсорбции монослоя на поверхность образца с величиной давления в вакуумной камере. При этом считается, что монослой (завершенный слой толщиной в 1 атом) состоит примерно из  $10^{15} - 2 \cdot 10^{15}$  атом·см<sup>-2</sup> и что все молекулы, поступающие на поверхность, прилипают к ней (в противном случае необходимо вводить так называемый коэффициент прилипания). На основании сказанного легко оценить, что время адсорбции монослоя азота составляет примерно  $3 \cdot 10^{-6}$  с при давлении 1 мм рт. ст., 3 с – при  $10^{-6}$  мм рт. ст. и почти 1 ч – при  $10^{-9}$  мм рт. ст. Это означает, что при принятых допущениях несколько процентов монослоя за 1 ч образуются в вакууме с давлением не выше  $10^{-10}$  мм рт. ст. Принятые допущения относятся к наиболее неблагоприятным случаям, например в случае анализа поверхностей, легко реагирующих с  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ , которые являются основными парциальными компонентами сверхвысокого вакуума.

Рассмотрим теперь случай, когда наряду с адсорбцией из вакуума имеет место бомбардировка поверхности ускоренными ионами.

Легко понять, что при бомбардировке мишени потоком однозарядных ионов с плотностью тока  $j$  число ионов  $N$ , пересекающих единицу площади за единицу времени, равно:  $N = j/e$ , где  $e$  – элементарный заряд, равный  $1,6 \cdot 10^{-19}$  кулон. Таким образом, при  $j = 1 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$  число ионов, ударяющих в  $1 \text{ см}^2$  поверхности за 1 с, составляет:

$$\frac{dN_u}{dt} = 6,25 \cdot 10^{15} j \quad \text{ион} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (2.10)$$

При этом число расплывшихся частиц мишени, покидающих  $1 \text{ см}^2$  облучаемой поверхности мишени за 1 с, равно числу ударивших в поверхность частиц, умноженному на коэффициент расплывания  $S$  [см. (3.20)]:

$$\frac{dN_p}{dt} = S \cdot 6,25 \cdot 10^{15} j \quad \text{частица} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (2.11)$$

Таким образом, условие динамической чистоты поверхности можно задать как условие выполнения неравенства  $(dN_p/dt) > (dN_d/dt)$ , то есть поверхность мишени считается «динамически чистой», если скорость поступления примесей из вакуумной камеры меньше, чем скорость их удаления ионным пучком. Оценки показывают, что при давлении, соответствующем типичным условиям проведения анализа ( $10^{-7}$ – $10^{-9}$  мм рт. ст.), для эффективной очистки мишени требуются  $j \sim 0,01$ – $1$  ма·см<sup>-2</sup>.

Таким образом, требования к вакуумным условиям при анализе поверхности заключаются в поддержании поверхности в чистых или каких-либо четко определенных, уже достигнутых условиях. Это распространяется и на случай, когда проводится послойный анализ (получение профиля концентраций элементов по глубине приповерхностных слоев), заключающийся в снятии большого числа монослоев путем их удаления ионным пучком при одновременном анализе состава этих слоев каким-либо из методов (ВИМС, ЭОС, РФЭС и др.). В этих случаях образец анализируется без предварительной очистки, так что поверхностный состав определяется загрязнениями от предварительной обработки и не зависит от качества окружающего вакуума в аналитической камере. Однако после удаления поверхностных слоев в процессе послойного анализа «свежеобработанная» поверхность становится восприимчива к новым загрязнениям, и это необходимо учитывать в процессе анализа.

Сформулированное выше требование к вакуумным условиям при анализе поверхности накладывает довольно жесткие ограничения на технологию производства оборудования. Прежде всего это касается материалов и качества их обработки при изготовлении вакуумных камер и узлов оборудования, размещающихся в этих камерах. Современные исследования поверхности обычно предполагают использование одной и той же вакуумной камеры для нескольких различных методов, каждый из которых может быть очень сложным. Это достигается сборкой элементов, используемых для реализации каждого метода, на отдельном фланце из нержавеющей стали, соединяемом с камерой из нержавеющей стали *посредством медного или алюминиевого уплотнения*, что приводит к большой гибкости эксперимента.

Несмотря на применение современных вакуумных насосов, способных создавать давление  $10^{-10}$ – $10^{-11}$  мм рт. ст., важной составной частью в получении сверхвысокого вакуума является требование «отжига» всей вакуумной системы. Дело в том, что величина давления в абсолютно герметичной вакуумной системе лимитируется газоотделением с внутренних стенок и поверхности аппаратуры, находящейся внутри камеры, в основном вследствие десорбции адсорбированных газов с этих

поверхностей. При нагреве всех этих поверхностей скорость десорбции возрастает и заполнение поверхности адсорбатами уменьшается и, следовательно, снижается скорость десорбции при последующем охлаждении до комнатной температуры. Это в процессе анализа позволяет достичь более низких давлений в вакуумной системе. Обычно СВВ камеры вместе со всем оснащением прогреваются при 200 °С примерно в течение 12 ч. Это с очевидностью означает, что *все компоненты вакуумной камеры должны выдерживать нагрев до 200 °С*. Дополнительное требование состоит в том, что *все компоненты должны быть немагнитными*, поскольку почти во всех методах изучения поверхности используются движущиеся заряженные частицы, отклоняемые слабыми электростатическими и магнитными полями. В настоящее время хорошо разработана технология производства, совместимая с этими требованиями и включающая в основном *применение нержавеющей стали, тугоплавких металлов и высокотемпературной керамики для электрических вводов. Материалы на основе пластмасс, используемые в «высоком вакууме» (до  $\sim 10^{-6}$  мм рт. ст.), а также уплотнители из резины или витона непригодны для СВВ камер.*

### **2.3. Важнейшие конструктивные узлы аналитических установок**

Эксперимент по проведению анализа поверхности любым из методов атомной физики условно можно разделить на следующие стадии.

1. *Формирование какого-либо воздействия* на поверхность (электронных, ионных, атомных, молекулярных пучков; пучков фотонов, в том числе рентгеновских; приложение к поверхности электростатического поля, нагрев поверхности).
2. *Осуществление воздействия* (включение облучения, нагрева, подача напряжения и т. д.).
3. *Анализ отклика поверхности на фактор воздействия*, то есть анализ характеристик вторичных или переизлученных (отраженных) электронных, ионных, атомных потоков или потоков квантов излучения.

Необходимость применения техники высокого и сверхвысокого вакуума (СВВ), низких температур, особых условий приготовления образцов делают диагностику поверхности занятием кропотливым, трудоемким, интересным и дорогостоящим.

Можно условно выделить 5 важнейших инструментальных групп, необходимых для осуществления эксперимента по диагностике поверхности:

- 1) источники воздействия (электронные и ионные пушки или ускорители; источники рентгеновских, ультрафиолетовых и других квантов; нагреватели);
- 2) анализаторы (энергетические, массовые, угловые);
- 3) детекторы заряженных частиц и электромагнитного излучения;
- 4) отдельно укажем также электронно- и ионно-оптические приборы, входящие в состав первых двух групп;
- 5) электронные приборы, обеспечивающие работу всех узлов, расположенных в вакууме.

Остановимся кратко на принципе действия и устройстве важнейших приборов из указанных инструментальных групп.

### 2.3.1. Электронная и ионная оптика

Конструктивно очень простые приборы, называемые *электронно- и ионно-оптическими* (в частности, электронные и ионные *линзы*) и служащие для управления движением заряженных частиц (как первичных, так и вторичных, как ионов, так и электронов), являются необходимейшими узлами аналитических установок для исследования поверхности. Основное предназначение этих приборов – сфокусировать или, наоборот, рассеивать потоки заряженных частиц. Отсюда и термин «линза», заимствованный из оптики. Аналогия терминов здесь совсем не случайна: она обусловлена тем, что движущиеся электроны и ионы обладают (как и свет) корпускулярными и волновыми свойствами. Поэтому и раздел физики, занимающийся изучением движения заряженных частиц через приборы, создающие электрические и магнитные поля заданных конфигураций, называют *электронной (ионной) оптикой*. Для расчетов траекторий частиц в электронно- и ионно-оптических приборах используются следующие основные положения и сведения: 1) второй закон Ньютона; 2) уравнения (2.12) и (2.13); 3) уравнения Максвелла; 4) данные о начальных энергиях и направлениях заряженных частиц.

Основным соотношением для расчетов является известное из курса общей физики выражение для силы  $\mathbf{F}$ , действующей на заряд  $q$ , движущийся со скоростью  $\mathbf{v}$  в скрещенных (в общем случае) электрическом ( $\mathbf{E}$ ) и магнитном ( $\mathbf{B}$ ) полях:

$$\mathbf{F} = q\mathbf{E} + q[\mathbf{v}\mathbf{B}]. \quad (2.12)$$

Во многих важных случаях движущиеся заряды сами создают значительные поля. Этот эффект называется *пространственным зарядом*. Поля, созданные пространственным зарядом, вычисляют с помощью уравнения Пуассона, которое в одномерном случае выглядит следующим образом:



$$\frac{d^2V}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_0}, \quad (2.13)$$

где  $V$  – электростатический потенциал, создаваемый движущимися зарядами с плотностью тока  $j = -\rho v$ ,  $v = (2K/m)^{1/2}$ ;  $v$  – скорость движения зарядов;  $K$  – кинетическая энергия;  $\rho$  – число зарядов в единице объема.

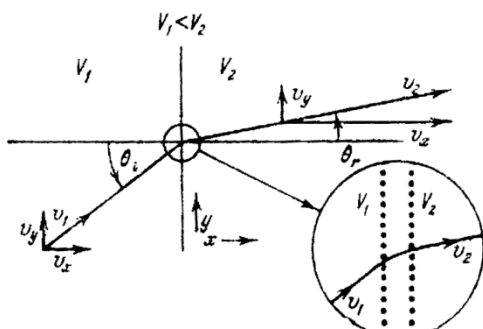


Рис. 2.1. Преломление траектории электрона после его прохождения из области потенциала  $V_1$  в область с более высоким потенциалом  $V_2$ . На врезке справа показан изгиб траектории в области между близко расположенными сетками

Принцип действия (и расчетов) электронно- и ионно-оптических систем продемонстрируем на примере электронных линз. Электронной линзой называют комбинацию электрического и магнитного полей, фокусирующую электронный пучок. Фокусирующее действие электронной линзы обусловлено наличием силы Лоренца, входящей в соотношение (2.12); оно может быть рассчитано без привлечения данных о волновых свойствах пучков электронов, то есть это область геометрической оптики. Однако для вычисления фокусных расстояний, aberrаций и других свойств необходимо

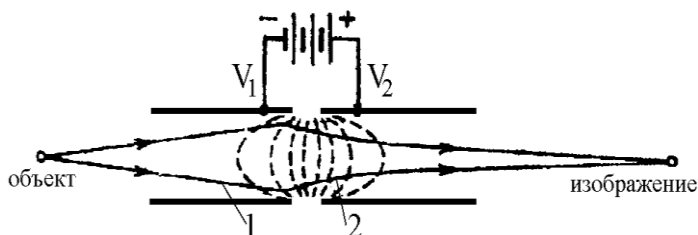
вычисления наиболее вероятной траектории волнового пакета вместо траектории классической заряженной частицы. Причем это лишь для случая, когда поля  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{B}$  не меняются существенно вдоль длины волнового пакета, что, впрочем, всегда реализуется в полях лабораторного масштаба. Влияние электрического поля на движение электрона иллюстрирует рис. 2.1. На рисунке показаны две тонкие сетки, находящиеся под потенциалами  $V_1$  и  $V_2$ , и разграничивающие области постоянного электростатического потенциала  $V_1$  и  $V_2$ . Траектория электрона всюду, за исключением межсеточного пространства, представляет собой прямую линию. В этом пространстве возрастает составляющая скорости  $v_x$ , но  $v_y$  остается неизменной, поскольку поле  $\mathbf{E}$  не имеет составляющей вдоль оси  $y$ . Допустим, что электростатический потенциал обращается в нуль в точке, где кинетическая энергия электрона  $K = mv^2/2$  равна нулю. Тогда

$$mv_1^2/2 = eV_1, mv_2^2/2 = eV_2, v_1/v_2 = (V_2/V_1)^{1/2}.$$

Перепишем эти выражения, используя показанную на рисунке геометрию, через углы падения  $\theta_i$  и отражения  $\theta_r$ . В результате получим:

$$\sin\theta_i = v_y/v_1, \sin\theta_r = v_y/v_2, \sin\theta_i/\sin\theta_r = (V_2/V_1)^{1/2}. \quad (2.14)$$

Таким образом, преломление происходит по закону, имеющему тот же вид, что и закон Снеллиуса для оптического преломления на границе двух сред. Траектория электрона отклоняется в направлении нормали к эквипотенциальной поверхности, если  $V$  возрастает. Если положить  $V = 0$  в точке, где  $K = 0$ , то мы придем к обычному оптическому закону, с той лишь разницей, что показатель преломления среды заменен на  $V^{1/2}$ . Тот же результат получится, если заменить электроны волновыми пакетами.



*Рис. 2.2. Электростатическая линза, составленная из двух коаксиальных цилиндров.*

*Траектория электрона изгибается в направлении нормалей к эквипотенциальным поверхностям (показанным пунктирными линиями): 1 – сходящиеся сильно сфокусированные медленные электроны; 2 – расходящиеся, слабо дефокусированные быстрые электроны*

Представленный случай отклонения электронного луча в направлении нормали к эквипотенциальной поверхности при увеличении  $V$  позволяет понять принцип электростатической фокусировки. Кроме того, уравнения (3.14) представляют собой основу для численных расчетов траекторий электронов в областях с непрерывно меняющимся  $V$ .

Используемая на практике электростатическая линза показана схематически на рис. 2.2. Два коаксиальных круглых цилиндра находятся при потенциалах  $V_1$  и  $V_2$ . Эквипотенциальные поверхности расположены симметрично относительно плоскости, проходящей между цилиндрами. Преломление электронных траекторий справа меньше, чем слева, поскольку справа выше среднее значение  $V$ , и поэтому заданной разности  $\Delta V$  между двумя эквипотенциальными поверхностями  $V'$  и  $V''$  соответствует меньшее отношение  $(V''/V')^{1/2}$ . Чтобы показать это иначе, заметим, что энергия электрона (и, следовательно, импульс) выше справа на рис. 2.2, так что электрон в том же поле отклоняется меньше. Таким образом, двухцилиндровая линза оказывает на электроны такое же действие, как в оптике на пучок света действует комбинация сильной положительной и слабой отрицательной линз, и в результате сводит расходящиеся лучи обратно в фокус. Этот результат справедлив для всех электронов, вылетающих из любой точки в плоскости объекта, но качество изображения ухудшается, когда размеры объекта становятся сравнимыми с диаметром цилиндров.

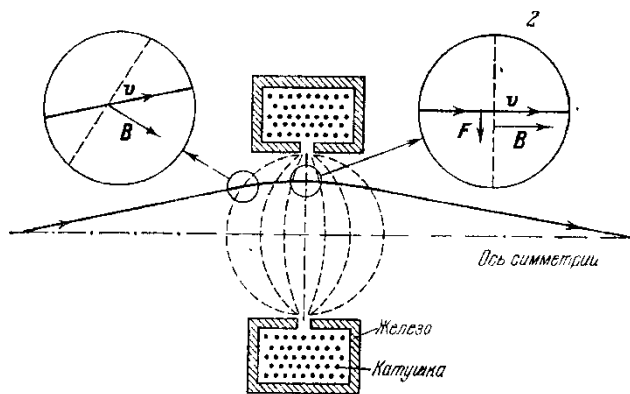


Рис. 2.3. Принцип работы тонкой магнитной линзы

На рис. 2.3 для демонстрации принципа работы устройств на основе магнитных полей показана схема тонкой магнитной линзы. Пунктиром показаны эквипотенциальные поверхности, силовые линии магнитного поля перпендикулярны к этим поверхностям. Входящие электроны ускоряются в азимутальном направлении. Азиму-

тальная компонента скорости (вращение вокруг оси симметрии) создает силу, направленную к оси. Так как эта сила пропорциональна расстоянию электрона от оси, то достигается фокусировка. На врезке слева – сила  $F = -e[\mathbf{v}\mathbf{B}]$  перпендикулярна к плоскости чертежа и направлена вверх от этой плоскости; на врезке справа  $\mathbf{v}$  имеет компоненту, перпендикулярную к плоскости чертежа и направленную вверх, поэтому  $F$  лежит в плоскости чертежа и направлена к оси. Для получения больших значений  $B$  на достаточно коротком участке вдоль оси цилиндрическая катушка почти полностью окружена железом. Когда электрон входит в линзу, он испытывает действие ускоряющей силы, в данном случае наружу, как показано на врезке слева. Для любого падающего электрона эта сила такова, что вращает электрон по часовой стрелке (если смотреть направо вдоль оси системы). Таким образом, электрон приобретает азимутальную составляющую скорости, направленную под прямым углом к  $B$ , в результате чего возникает сила, направленная вдоль оси линзы. Этим достигается фокусировка. Общим свойством всех магнитных линз является поворот изображения относительно объекта, вызываемый упомянутой азимутальной составляющей скорости. Аналогично короткой магнитной линзе действует длинный соленоид.

### 2.3.2. Электронные и ионные пушки

Воздействие на поверхность электронами и ионами осуществляется с помощью устройств, называемых соответственно электронными пушками (ЭП) и ионными пушками (ИП). Данные устройства формируют пучки заряженных частиц с заданными параметрами. Основные общие требования, предъявляемые к параметрам электронных и ионных пучков, предназначенных для воздействия на поверхность в целях ее анализа, следующие:

- 1) минимальный энергетический разброс;
- 2) минимальная расходимость в пространстве;
- 3) максимальная стабильность тока в пучке со временем.

Конструктивно в ЭП и ИП можно выделить два основных блока: *эмиссионный блок* (в электронных пушках) или *источник ионов* (в ионных пушках), предназначенный для создания самих заряженных частиц (катоды в ЭП, ионизационные камеры в ИП), и *блок формирования пучка*, состоящий из элементов электронной (ионной) оптики, предназначенный для ускорения и фокусировки частиц. На рис. 2.4 показана простейшая схема электронной пушки.

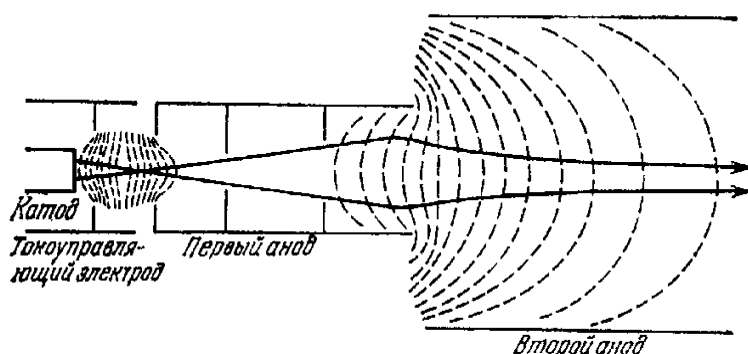
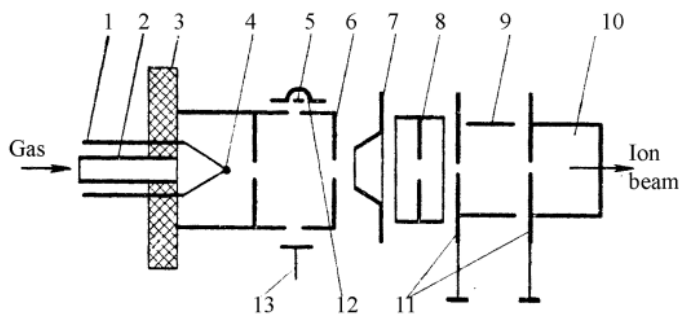


Рис. 2.4. Схема простейшей электронной пушки с цилиндрически-симметричными электродами. Эквипотенциальные поверхности показаны пунктиром

Электроны, вылетающие из катода, фокусируются в зависимости от их начальных скоростей вылета, но все траектории их пересекаются вблизи катода. Линзовый эффект, создаваемый первым и вторым анодами, дает изображение точки этого пересечения в другой удаленной точке. Изменение потенциала на управляющем электроде меняет полный ток в пучке путем изменения глубины минимума потенциала пространственного заряда возле катода). В качестве катодов электронных пушек малой мощности используются тугоплавкие металлы и оксиды редкоземельных металлов (работающие на принципах получения электронов путем термоэлектронной и автоэлектронной эмиссий); для получения мощных электронных пучков используются явления автоэлектронной и взрывной эмиссии. Для диагностики поверхности применяются ИП со следующими способами получения ионов: *электронным ударом; методом вакуумной искры; фотоионизацией; с помощью сильных электрических полей; ионно-ионной эмиссией; взаимодействием лазерного излучения с твердым телом; в результате прилипания электронов к атомам и молекулам (для получения отрицательных ионов); за счет ионно-молекулярных реакций; за счет поверхностной ионизации.*



*Рис. 2.5. Схема источника ионов с ионизацией полем и электронным ударом:*  
 1 – токовводы; 2 – трубка для напуска газа;  
 3 – керамическая шайба; 4 – эмиттер;  
 5 – катод; 6 – ионизационная камера;  
 7 – вытягивающий электрод; 8 – фокусирующий электрод;  
 9, 10 – корректирующие пластины;  
 11 – коллимирующие пластины; 12 – отражающий электрод; 13 – коллектор электронов

ударом включается накал катода и электроны ускоряются в ионизационную камеру за счет разности потенциалов между катодом и камерой.

Ионы вытягиваются из ионизационной камеры с помощью вытягивающего электрода. Для фокусировки пучка ионов используется фокусирующий электрод. Коллимация пучка осуществляется коллимирующими электродами, а его корректировка в горизонтальном и вертикальном направлениях – корректирующими электродами. Ускоряющий потенциал подается на ионизационную камеру. При ионизации высоковольтным полем ускоряющий потенциал подается на эмиттер. В источнике могут быть использованы три типа эмиттеров: острое, гребенка, нить. Для примера приведем конкретные величины напряжений, применяемых в работающей ИП. При работе с нитью типовые потенциалы на электродах равняются: эмиттер +4 кВ; ионизационная камера 6–10 кВ; вытягивающий электрод от –2,8 до +3,8 кВ; корректирующие пластины от –200 до +200 В и от –600 до +600 В; щелевые диафрагмы 0 В.

### **2.3.3. Источники рентгеновских квантов и фотонов**

#### *Рентгеновский диапазон*

В обычных источниках рентгеновского излучения испускание рентгеновских лучей получается при бомбардировке твердотельной мишени (анода) электронами высокой энергии. По физическому механизму спектр этого излучения четко разделяется на два типа (см. также разд. 5.8): а) характеристические линии, возникающие вследствие запол-

Кроме источников с перечисленными способами ионизации, иногда используются дуговые и плазменные источники ионов. Часто применяют источники, в которых совмещают ионизацию полем и электронным ударом. Схема такого источника показана на рис. 2.5. Газ поступает в источник по трубке напуска. Крепление токовводов эмиттера и ионизационной камеры осуществлено на керамической шайбе. В режиме ионизации электронным

нения дырок в остовных уровнях атомов, которые (дырки) создаются пучком падающих электронов; б) эти линии налагаются на непрерывный фон тормозного излучения падающих электронов, простирающийся вплоть до энергии падающих электронов. В большинстве случаев энергия электронов выбирается таким образом, чтобы она была больше энергии связи электронов в *K*-оболочках атомов мишени, и поэтому в спектре преобладают линии, связанные с заполнением дырок в *K*-оболочке.

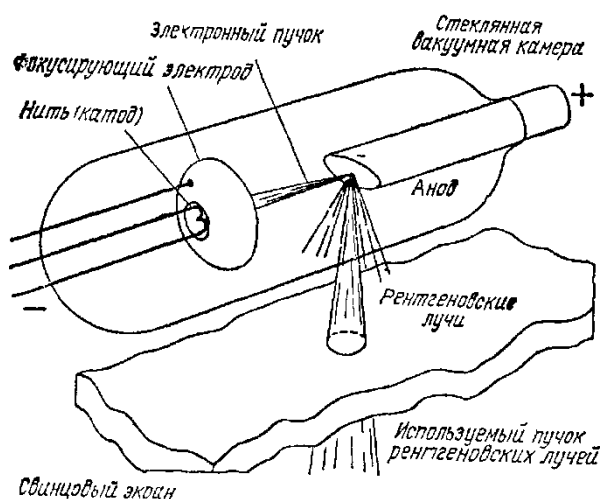


Рис. 2.6. Схема рентгеновской вакуумной трубки

Для получения пучков рентгеновского излучения зачастую используются *рентгеновские вакуумные трубки*, типичная схема которых приведена на рис. 2.6. Между термоионным катодом (вольфрамовая нить) и анодом поддерживается разность потенциалов порядка 50 кВ и более. В качестве анода, по причинам, обсуждаемым ниже, обычно выбирается металл; анод обязательно имеет водяное охлаждение, так как вследствие значительной

величины напряжения электронные токи даже в несколько миллиампер выделяют на аноде мощности порядка сотен ватт в виде тепла.

Если рентгеновское излучение использовать для получения полезной информации о поверхности с помощью эмитируемых при его воздействии электронов, то источник рентгеновских фотонов должен быть монохроматичным (насколько это возможно). То есть для анода рентгеновской трубки необходимо выбирать вещество с низким фоном тормозного излучения и узкими характеристическими линиями излучения (в идеале, с единственной линией). Данное условие с учетом выделения на аноде большого количества тепла (требующего хорошей теплопроводности анода) приводит к необходимости использовать в качестве катода металлы. Требование низкой температуры анода приобретает особое значение, если источник должен быть «голым» в вакуумной системе аналитической камеры с СВВ, поскольку газовыделение с анода в процессе работы может вызвать неприемлемое повышение давления. В настоящее время в связи с указанными требованиями в качестве анода используются, как правило, *магний и алюминий*.

Показатель преломления рентгеновских лучей во всех веществах очень близок к единице, поэтому для измерения длин волн рентгеновских лучей необходимо использовать дифракционную решетку. Такие

измерения весьма трудны, так как длины волн рентгеновских лучей очень малы (примерно от 0,1 до 1 Å) по сравнению с наименьшей постоянной решетки, которая еще может быть изготовлена (около 10000 Å). Для таких измерений нужна дифракционная решетка с расстоянием между штрихами  $\sim 1$  Å. Поскольку эта величина того же порядка, что и размер атома, то расстояние между атомами в кристаллической решетке твердого тела как раз таково, что кристалл представляет собой естественную дифракционную решетку для рентгеновских лучей. Кроме того, атомы образуют правильную структуру с постоянным расстоянием между узлами. Поэтому использование кристаллов является наиболее удобным способом измерения длин волн рентгеновского излучения.

Альтернативой рентгеновской трубке является *синхротронное излучение*, сопровождающее движение заряженных частиц с релятивистскими скоростями в ускорителях заряженных частиц. Это излучение всегда сопровождает ускорение заряженных частиц в кольцевых ускорителях (по существу, это тормозное излучение) и служит главным источником потерь энергии заряженными частицами в этих установках. Привлекательность использования синхротронного излучения при исследовании поверхности определена следующими обстоятельствами.

*Во-первых*, заряженные частицы, ускоренные в синхротроне, излучают спектр в виде поляризованного континуума, сосредоточенного точно в плоскости ускорителя.

*Во-вторых*, синхротронное излучение может быть выведено из ускорителя, предназначенного для исследований в области физики высоких энергий, в качестве побочного продукта, хотя к настоящему времени создано много электронных накопительных колец, использующихся главным образом в качестве источников синхротронного излучения.

*В-третьих*, оно обладает широким энергетическим спектром типа «плато», что создает возможность выделять рентгеновские фотоны с различными длинами волн, но одной интенсивности.

*В-четвертых*, интенсивность на несколько порядков выше, чем в других источниках.

*В-пятых*, излучение поляризовано.

#### *Ультрафиолетовый (УФ) диапазон*

Для исследования поверхности используется как ближняя (400–200 нм), так и дальняя (вакуумная) область (200–10 нм) ультрафиолетового (УФ) спектра. В принципе могут быть использованы любые из ниже перечисленных источников ультрафиолетового излучения.

Например, спектр *накаленных до температур ~3000 К твердых тел* содержит заметную долю непрерывного УФ-спектра, интенсивность которого растет с увеличением температуры. Более мощный источник – любая высокотемпературная плазма. Для анализа поверхности наибольшее применение находят *ртутные, ксеноновые и другие газоразрядные лампы*, окна которых (либо целиком колбы) изготавливают из прозрачных для ультрафиолета материалов (чаще из кварца). Можно получить также интенсивное *синхротронное излучение* непрерывного УФ-спектра. Существуют *лазеры*, излучающие в УФ-диапазоне. Наименьшую длину волны испускает лазер с умножением частоты.

### **2.3.4. Энергоанализаторы**

Анализаторы – ключевой элемент установок для диагностики поверхности – приборы, предназначенные для анализа отклика поверхности. Термина «анализ» в *инструментально-методическом плане* означает выделение дифференциальных характеристик из интегральных (или, что тоже самое, разложение интегральных характеристик на дифференциальные). В нашем случае имеются в виду разложения общего потока электронов, ионов, квантов, испущенных поверхностью (или отраженных от поверхности) в спектр по энергиям, по углам вылета (отражения), по массам (в случае только ионов). Соответственно, различаются *энергетические анализаторы* (их называют также *энергетическими фильтрами и энергетическими сепараторами*, поскольку принцип их работы заключается, как правило, в том, чтобы пропустить частицы с возможно меньшим разбросом по энергии); *угловые анализаторы* (в частности, гониометры и другие манипуляторы образцов); *анализаторы масс* (их также называют *фильтрами и сепараторами масс*). Разложение характеристик частиц в спектры и запись этих спектров называют спектроскопией. Дальнейшая численная обработка полученных спектров с целью извлечения численной информации (в совокупности со спектроскопией) называют *спектрометрией*. Поэтому анализаторы часто называют еще и спектрометрами. Различные методы спектроскопии имеют разные исторические корни, и это обстоятельство является одной из причин огромного разнообразия анализаторов. Чтобы сравнение данных, полученных в разных установках, оказалось возможным, необходимо понимание причин, лежащих в основе достоинств и недостатков используемых спектрометров. По этой причине большое значение имеет обсуждение некоторых основных особенностей различных анализаторов. Вначале рассмотрим самый популярный анализатор энергий электронов – *электронный спектрометр (электронный энергоанализатор)*.



Основным назначением любого электронного спектрометра, как уже отмечалось, является выделение из потока электронов, входящих в спектрометр с широким набором энергий и углов (вследствие расхождимости источника – эмитирующей поверхности), только тех, которые обладают определенной энергией или энергии которых заключены в определенной узкой области (независимо от угла входа). В идеальном случае этого можно достичь при использовании некоторых типов энергетических анализаторов с высоким заданным энергетическим разрешением, но можно получить и с помощью более простого анализатора с последующей обработкой выходного сигнала.

*Разрешающая способность (или разрешение) энергоанализатора и угол сбора (входной угол)* являются двумя главными параметрами при конструировании и выборе анализатора для каждого конкретного применения, поскольку именно от этих параметров зависит эффективность анализа. Оба эти параметра характеризуют чувствительность прибора. Разрешение по энергии во всех приборах связано с их физическим размером. Под *разрешающей способностью ( $R_3$ )* понимают отношение энергии ( $E$ ), на прохождение которой настроен анализатор, к диапазону энергий ( $\Delta E$ ), которые при этом могут через него пройти:  $R_3 = E/\Delta E$ . Под *углом сбора* понимают телесный угол (центром которого является источник заряженных частиц), в котором движутся частицы, попадающие в энергоанализатор.

При исследовании поверхности методами электронной спектроскопии широко используется *анализатор с задерживающим полем*.

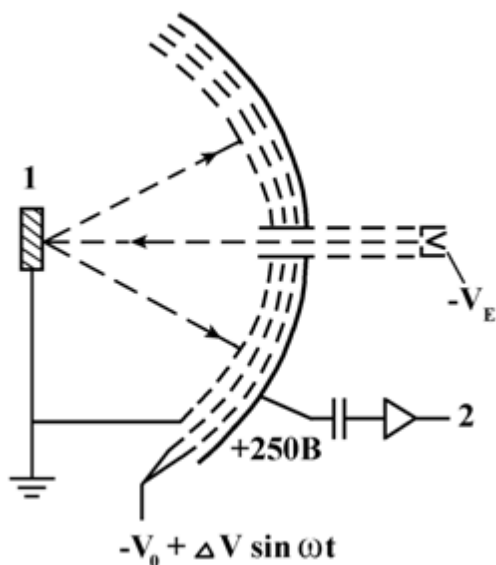


Рис. 2.7. Схема АЗП, используемого в ДМЭ:  
1 – образец; 2 – синхронный детектор

#### *Анализатор с задерживающим полем (АЗП)*

Популярность АЗП объясняется тем, что он впервые был применен для исследования дифракции медленных электронов (ДМЭ) – едва ли не самого распространенного метода исследования кристаллической структуры поверхности. Простейшая схема АЗП показана на рис. 2.7. Образец помещается в центр набора концентрических сферических секторных сеток. Первая сетка, ближайшая к образцу, при использовании этой схемы для исследования ДМЭ находится под тем же потенциалом (земля), что и образец. Это гаранти-

рует распространение электронов, покидающих образец, в направлении сетки в свободном от поля пространстве и обеспечивает, таким образом, радиальную геометрию эксперимента. Следующая сетка находится под потенциалом, несколько меньшим, чем потенциал катода электронной пушки, так что все электроны, имеющие энергию, меньшую, чем энергия падающих на образец электронов, тормозятся и не проходят через последнюю стадию ускорения на пути к люминесцентному экрану. Таким образом, в обычном эксперименте по ДМЭ сетки используются в качестве светосильного анализатора, пропускающего только упруго рассеянные электроны. Однако если тормозящие сетки находятся под несколько более низким потенциалом, то все электроны, имеющие энергию, большую, чем энергия, соответствующая этому потенциалу, попадают на люминесцентный экран (который в этом случае используется просто как коллектор тока). Таким образом, если распределение электронов по энергии описывается функцией  $N(E)$ , а тормозящий потенциал равен  $V_0$  и соответствует минимальному значению энергии пропускания  $E_0 = eV_0$ , то поступающий на коллектор ток равен

$$\int_{E_0}^{\infty} N(E)dE ;$$

а так как максимальная энергия эмитируемых образцом электронов может быть не более энергии электронов в первичном пучке  $E_p$ , то верхний предел интегрирования нужно изменить, в результате

получаем, что ток в действительности равен  $\int_{E_0}^{E_p} N(E)dE$ . Если этот ток

продифференцировать, то результат будет представлять собой искомое распределение электронов по энергии  $N(E)$ . Дифференцирование проще всего произвести путем модулирования тормозящего потенциал  $V$ . Действительно, разность между токами, приходящими на коллектор при по-

тенциалах  $V_0$  и  $V_0 + \Delta V$ , составляет  $\int_{E_0}^{E_0 + \Delta E} N(E)dE$ , и если величина

$\Delta E = e\Delta V$  мала, разность токов с очевидностью равна  $N(E_0)\Delta E$ , т. е. пропорциональна искомому распределению по энергии. Использование модуляции такого типа приводит к необходимости поиска компромисса между величиной сигнала и разрешением: разрешение, определяемое  $\Delta E$ , ухудшается линейно с  $\Delta V$ , в то время как сигнал  $N(E)\Delta E$  увеличивается с ростом этой величины. Этот компромисс находится при высоком разрешении (значение  $\Delta V$  мало), когда несовершенства, обусловленные несферичностью сеток и проникновением поля между ними, ограничивают разрешение примерно до  $\sim 1$  эВ.

Обычно тормозящий потенциал  $V_0$  модулируется синусоидально (т. е. прикладывается напряжение  $V_0 + \Delta v \cdot \sin \omega t$  (рис. 2.7)). При использовании модулированного задерживающего потенциала модулированная компонента сигнала, воспринимаемого детектором, усиливается и регистрируется синхронным детектором. С помощью разложения в ряд Тейлора можно показать, что ток коллектора при такой модуляции может быть представлен как сумма гармоник. На практике обычно измеряется амплитуда *второй* гармоники ( $\sin 2\omega t$ ), которая может быть получена с помощью синхронного детектора, который, в свою очередь, можно рассматривать как вариант метода с регистрацией сигнала, модулированного сеткой с удвоенной частотой. Амплитуда этой составляющей в первом приближении пропорциональна производной функции распределения электронов по энергии  $N'(E)$ . Предпочтительность работы со второй гармоникой обусловлена тем, что интересующая нас структура функции  $N(E)$  часто выражена слабо (слабые пики на фоне, обладающем большой интенсивностью). Дифференцирование убирает постоянный фон и позволяет применить большее усиление.

Таким образом, основным преимуществом АЗП является его *конструктивная простота, большой угол сбора (обычно порядка  $\pi$  стерадиан), отсутствие aberrаций, связанных с угловой расходимостью*. Его главным недостатком является присущее ему *плохое отношение сигнал/шум*, обусловленное тем, что все электроны с энергией, большей, чем задерживающий потенциал, попадают на коллектор и генерируют *дробовой шум*. Кроме ограничений, связанных с амплитудой модуляции, разрешение анализатора ограничивается несферичностью и размерами сеток, а также расстоянием между ними, что влияет на степень проникновения поля в светосильный фильтр. Для типичной конструкции анализатора с радиусом кривизны порядка 50 мм, расстоянием между сетками около 2–3 мм и двумя тормозящими сетками для минимизации проникания поля разрешающая способность составляет  $E/\Delta E \approx 100\text{--}200$ .

#### *Отклоняющие электростатические энергоанализаторы*

Использование анализатора с высоким энергетическим разрешением является значительно более удобным путем измерения числа электронов, обладающих энергиями, лежащими в заданном диапазоне («окне»). Такое устройство может быть основано на использовании как электростатического, так и магнитного поля. Здесь мы обсудим лишь электростатические отклоняющие анализаторы как наиболее употребляемые в установках для диагностики поверхности. При энергиях заряженных частиц, которые используются в большинстве методов электростатических отклоняющих анализаторов, они являются наиболее удобными для диагностики поверхности.

тронной и ионной спектроскопии, эти приборы просты в обращении, компактны и могут быть использованы в СВВ-системах.

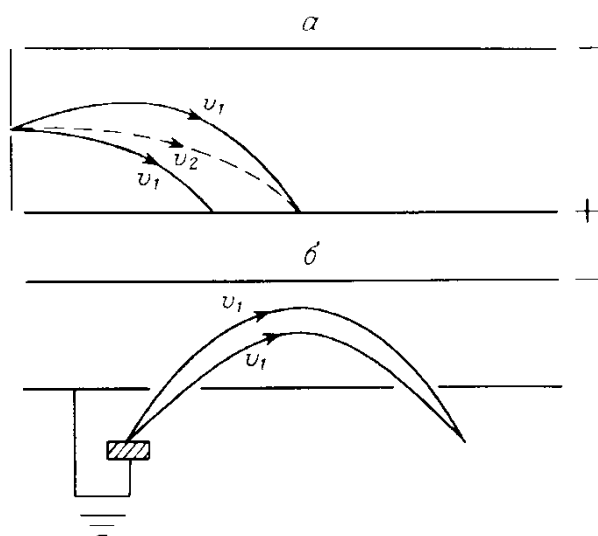


Рис. 2.8. Траектории электронов в плоском конденсаторе: а – электроны инжектируются перпендикулярно полю, б – схема плоского зеркального анализатора, используемого в фокусирующей конфигурации

Простейшей электростатической отклоняющей системой является пара параллельных пластин (рис. 2.8), находящихся под разными потенциалами. В такой системе возникает поле с плоскими, параллельными и равноотстоящими эквипотенциальными поверхностями. Если в это поле направить электроны, они будут отклоняться, и наибольшее отклонение на заданной длине прохождения будет иметь место в случае электронов, обладающих наименьшей энергией. Если в пластине с большим потенциалом сделать отверстие (выходную апертуру), то через него будут выходить электроны с энергиями, лежащими в опре-

деленном интервале. Величина этого интервала будет являться функцией размера апертуры и напряженности поля. Вместе с тем, если электроны инжектируются в поле перпендикулярно, но с разбросом по углам вокруг главного направления, то электроны с одной и той же энергией будут, очевидно, по-разному отклоняться в зависимости от угла инжекции. Это означает, что в электронном токе, прошедшем через выходную апертуру, выявится разброс по энергии, который связан с угловым разбросом падающих электронов (рис. 2.8, а): при  $v_2 > v_1$  отклонение заметно меньше, однако электроны с начальной скоростью  $v_1$  могут попасть в ту же точку, что и со скоростью  $v_2$ , если они будут инжектироваться под необходимым углом к главному направлению. В результате этого при наличии разброса по углам ухудшается как разрешение по энергии, так и пропускание анализатора. Очевидно, что анализатор хорошей конструкции должен фокусировать на выходной апертуре частицы, инжектированные с одной и той же энергией, но под разными углами. В рассматриваемом случае это может быть достигнуто при инжекции электронов под подходящим углом. Такая область фокусировки показана на рис. 2.8, б. Здесь фокусировка достигается выбором такого среднего угла инжекции, чтобы электроны, которые входят под боль-

шим углом и поэтому нуждаются в большем отклонении для достижения выходной апертуры, проходили больший путь в области отклоняющего поля. Это условие выполняется только при узко определенных обстоятельствах, так что фокусировка никогда не бывает совершенной. В идеальном случае мы хотим, чтобы положение фокуса не зависело от угла инжекции по отношению к центральной траектории. Приближение к этому идеалу в случае плоских анализаторов возможно с помощью трудоемкой процедуры выбора геометрических условий. Поэтому чаще всего используются анализаторы, основные типы которых приведены на рис. 2.8, б. К ним относятся: 127-градусный цилиндрический анализатор с параллельными пластинами (рис. 2.9, а), угол полного отклонения в котором составляет либо  $45^\circ$  (фокусировка второго порядка), либо  $30^\circ$  (фокусировка первого порядка); концентрический полусферический анализатор (ПСА) с углом отклонения  $180^\circ$  и фокусировкой первого порядка (рис. 2.9, б); анализатор типа «цилиндрическое зеркало» (АЦЗ) (рис. 2.9, в). Этот последний прибор состоит из концентрических цилиндров и при угле входа относительно оси анализатора примерно  $42^\circ$  обладает фокусировкой второго порядка.

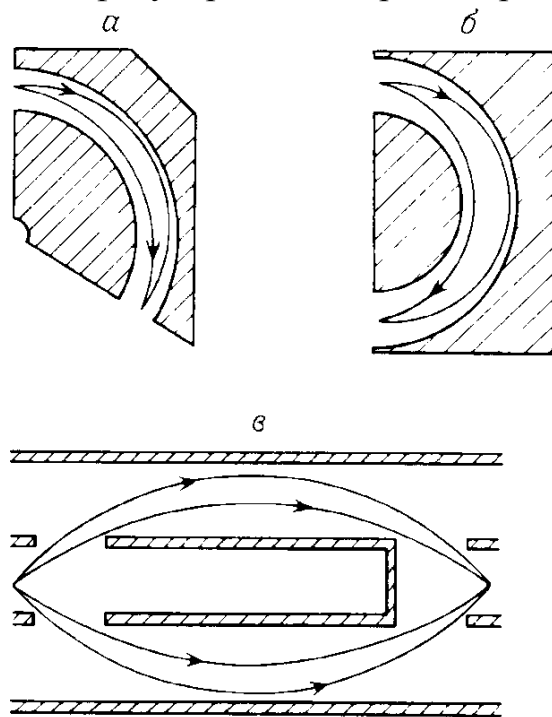


Рис. 2.9. Схемы электростатических анализаторов и траектории электронов: а – 127-градусный анализатор с цилиндрическими электродами; б – 180-градусный сферический сектор или концентрический полусферический анализатор (ПСА); в – анализатор типа «цилиндрическое зеркало» (АЦЗ)

Наиболее широкое применение при исследованиях поверхности находят два последних типа анализаторов, поскольку в некотором отношении они представляют высшую степень конструктивной оптимизации, и поэтому мы уделим особое внимание их обсуждению.

Хотя первый тип анализаторов весьма удобен при исследованиях с угловым разрешением, так как такие анализаторы могут быть исключительно малых размеров и конструктивно просты.

Если определить разрешающую способность как  $E_0/\Delta E$ , то разрешающая способность каждого прибора может быть задана отношением его физического размера

(или полной длиной пути электронов в анализаторе) к размеру задающей диафрагмы (апертуры). Так, для ПСА эта величина выражается как  $2R_0/s$ , где  $R_0$  – радиус центрального пути через анализатор, а  $s$  – размер входной (и выходной) апертуры. Для АЦЗ разрешающая способность составляет приблизительно  $5,6R_1/s$ , где  $R_1$  – радиус внутреннего цилиндра, а  $s$  – размер задающей апертуры (апертуры не внутреннего цилиндра, которая обычно велика, а апертуры между внутренним цилиндром и точками расположения источника и изображения). Обычно реальная входная апертура отсутствует, так что ее размеры определяются размерами источника заряженных частиц.

Очевидно, что приведенные формулы для разрешающей способности ПСА и АЦЗ подобны, что обеспечивает близкие по величине характеристики, если физические размеры обоих анализаторов близки. Однако геометрия углов сбора при этом различна. В ПСА обычно используется круговая апертура, стягивающая полный угол на источнике до  $5^\circ$  и менее; полный телесный угол сбора, таким образом, меньше  $10^{-2}$  ср. АЦЗ может регистрировать все электроны, векторы скоростей которых лежат в телесном угле между конусами с углами полураствора  $42,3 + 6^\circ$  и  $42,3 - 6^\circ$  при любых азимутальных углах. Это приводит к полному телесному углу сбора около 1 ср. Таким образом, полный телесный угол сбора для АЦЗ может быть в 100 раз больше, чем для ПСА. Естественно, что больший угол сбора должен приводить к увеличению сигнала и улучшению отношения сигнал/шум.

Тем не менее и ПСА имеет перед АЦЗ определенные преимущества. Так, например, если электроны замедляются перед инжекцией в анализатор, эффективная разрешающая способность анализатора может быть улучшена. Это является следствием того, что при исключении абберационных членов разрешающая способность  $E_0/\Delta E$  определяется геометрией системы, так что если уменьшается энергия  $E_0$ , то при этом  $\Delta E$  также уменьшается. Если реальная энергия электронов перед замедлением (предзамедлением) есть  $\gamma E_0$ , где  $\gamma$  – некоторая константа ( $\gamma > 1$ ), то эффективная разрешающая способность равна  $\gamma E_0/\Delta E$ . Эта оценка несколько упрощена, так как в процессе замедления изменяется угловая расходимость, что приводит к возрастанию аббераций анализатора. Этот эффект для любой оптической системы может быть описан уравнением Гельмгольца–Лагранжа:

$$\alpha_0^2(\gamma E_0) = \alpha_1^2 E_0 M^2,$$

где  $\alpha_0$  – расходимость при начальной энергии ( $\gamma E_0$ ), а  $\alpha_1$  – расходимость после замедления до энергии  $E_0$ . Еще одной переменной, с помощью которой можно оптимизировать конструкцию электронно-оптической системы предварительного замедления, является увеличение системы ( $M$ ),

определяемое как отношение размера изображения к размеру объекта. С помощью такой системы параметров, несмотря на aberrации, может быть получен значительный рост эффективной разрешающей способности. ПСА особенно хорошо подходит для работы в этом режиме. Поскольку входящий в него пучок электронов обладает цилиндрической или конической формой, то для получения необходимого предварительного замедления можно использовать либо плоские сетки, закрывающие входную апертуру, либо системы электростатических линз, создающие одновременно с этим изображение источника электронов на входной апертуре анализатора. Правильным выбором электронных линз можно обеспечить значительный рабочий отрезок между анализатором и образцом. С другой стороны, входная геометрия АЦЗ не позволяет использовать обычные электронные линзы. Он, однако, может работать в режиме предварительного замедления при установке перед анализатором концентрических сферических секторных сеток с центром, совпадающим с положением пятна-источника на образце. Одним из недостатков АЗП является рабочий отрезок малых размеров, и поэтому, хотя он и собирает электроны в широком телесном угле, большая часть пространства у поверхности образца затеняется анализатором. В этих условиях электронный пучок, возбуждающий эмиссию электронов, должен вводиться под углом скольжения к образцу.

Рассмотрим приведенные выше соображения количественно. Типичный АЦЗ с диаметром внешнего цилиндра около 100–150 мм может эффективно работать без предзамедления с разрешающей способностью примерно 200 и рабочим отрезком около 5 мм. ПСА сравнимого размера, дополненный устройством для предзамедления, может успешно работать с разрешающей способностью 1000–2000 и рабочим отрезком 25–50 мм.

Продолжая сравнение АЦЗ и ПСА, отметим, что АЦЗ обычно (хотя и не исключительно) используется в приборах, для которых достаточно малого разрешения, но необходима высокая эффективность сбора электронов. При этом имеется некоторое неудобство, связанное с малостью рабочего отрезка. ПСА является анализатором с низкой эффективностью сбора, который может работать с высоким разрешением и, если необходимо, с достаточно большими рабочими отрезками. Конечно, не все случаи использования ПСА и АЦЗ отвечают этой простой классификации. Другое важное различие этих анализаторов относится непосредственно к углу сбора, который может требоваться в эксперименте. Очевидно, что если планируется эксперимент с угловым разрешением, то для этого лучше подходит ПСА.

В заключении остановимся на режимах работы рассмотренных анализаторов, которые важны при сопоставлении результатов. В режи-

ме без предзамедления (обычный режим использования АЦЗ) сканирование по энергии осуществляется путем изменения потенциала на внешнем отклоняющем цилиндре и, следовательно, по изменению  $E_0$ . Так как величина  $\Delta E/E_0$  постоянна, это означает, что  $\Delta E$  пропорциональна  $E_0$ , так что если распределение электронов, поступающих на вход анализатора по энергии, –  $N(E)$ , то сигнал на выходе анализатора пропорционален  $EN(E)$ . С другой стороны, в режиме предзамедления анализатор может работать как при фиксированном коэффициенте замедления  $\gamma$ , когда изменяется энергия пропускания и измеряется величина  $EN(E)$ , так и при постоянной энергии пропускания  $E_0$  и изменяющемся коэффициенте замедления  $\gamma$ . В этом случае  $E_0$ , а следовательно, и  $\Delta E$  постоянны (исключая изменения, обусловленные абберациями), так что  $N(E)$  измеряется в режиме постоянного разрешения. Имеются очевидные преимущества у обоих режимов работы, однако при сравнении результатов, получаемых с помощью различных анализаторов, необходимо учитывать их режимы работы. Следует также учитывать, что при использовании АЗП в режиме дифференциальной модуляции разрешение по энергии в большинстве экспериментов задается величиной (постоянной) модулирующего напряжения, так что на выходе мы получаем  $N(E)$ , а не  $EN(E)$ . Это различие существенно, например, при сравнении спектров оже-электронов, полученных с помощью АЗП и ПСА.

### **2.3.5. Масс-анализаторы**

Масс-анализаторы (МА) (синонимы: масс-сепараторы, фильтры масс) – приборы, позволяющие из потока ионов разных масс выделить ионы одной единственной массы или разделить в потоке ионы разных масс по разным траекториям или по времени регистрации.

Различают статические и динамические МА. В статических МА для разделения ионов используются электрические и магнитные поля, постоянные или практически не изменяющиеся за время пролета иона через прибор. Ионы с различными значениями  $m/e$  движутся в полях, создаваемых в МА по разным траекториям. В масс-спектрографах пучки ионов с разными величинами  $m/e$  фокусируются в разных местах фотопластинки, образуя после проявления следы в виде полосок (входное и выходное отверстия ионного источника обычно имеют форму прямоугольных щелей). В статических МА пучок ионов с заданными  $m/e$  фокусируется на щель приемника ионов. При плавном изменении магнитного или электрического поля в приемную щель последовательно попадают пучки ионов с разными  $m/e$ . При непрерывной записи ионного тока получается график с ионными пиками – масс-спектр. При любом



способе регистрации ионов спектр масс в конечном счете представляет собой зависимость ионного тока  $I$  от  $m$ . Например, в масс-спектре свинца (рис. 2.10) каждый из пиков ионного тока соответствует однозарядным ионам изотопов свинца. Высота каждого пика пропорциональна содержанию изотопа в свинце. Отношение массы иона к ширине пика  $\delta m$  в атомных единицах массы называется разрешающей способностью ( $R$ ) МА:  $R=m/\delta m$ . Так как  $\delta m$  на разных уровнях относительно интенсивности ионного тока различна, то  $R$  также различна. Например, в области пика изотопа  $^{208}\text{Pb}$  (рис. 2.10) на уровне 10 % относительно вершины пика  $R = 230$ , а на полувысоте  $R = 380$ . Для полной характеристики разрешающей способности прибора необходимо знать форму ионного пика, которая зависит от многих факторов. Иногда разрешающей способностью называют значение той наибольшей массы, при которой два пика, отличающиеся по массе на единицу, разрешаются до заданного уровня. Так как для многих типов МА  $R$  не зависит от отношения  $m/e$ , то оба приведенных определения  $R$  совпадают. Считается, что МА с  $R$  до  $10^2$  имеет низкую разрешающую способность, с  $R \sim 10^2-10^3$  – среднюю, с  $R \sim 10^3-10^4$  – высокую, с  $R \sim 10^4-10^5$  – очень высокую. Если вещество вводится в ионный источник в виде газа, то чувствительностью МА называют отношение тока, создаваемого ионами данной массы заданного вещества, к парциальному давлению этого вещества в ионном источнике. Эта величина в МА разных типов лежит в диапазоне  $10^{-6}-10^{-3}$  А/мм рт. ст.

Относительной чувствительностью (или пределом обнаружения) называют минимальное содержание вещества, которое еще может быть обнаружено в смеси с помощью МС. Для разных МС, смесей и веществ она лежит в диапазоне  $10^{-3}-10^{-7}$  %. За абсолютную чувствительность принимают минимальное количество вещества в граммах, которое необходимо ввести в МС для обнаружения этого вещества.

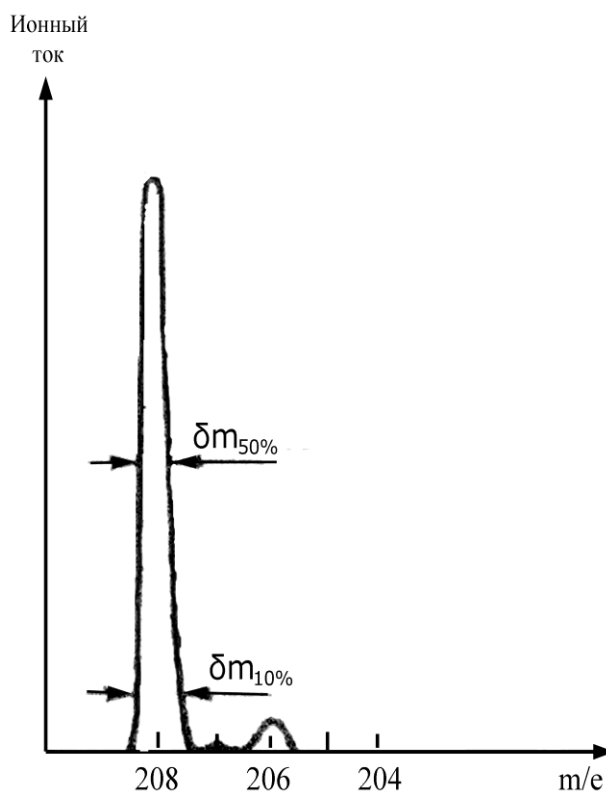


Рис. 2.10. Масс-спектр свинца, образующегося при распаде тория:  $\delta m_{50\%}$  – ширина пика на полувысоте,  $\delta m_{10\%}$  – на уровне 10 % от максимальной интенсивности

В наиболее распространенном статическом МА с однородным магнитным полем (рис. 2.11) ионы, образованные в ионном источнике, выходят из щели шириной  $S_1$  в виде расходящегося пучка, который в магнитном поле разделяется на пучки ионов с разными  $m/e$  ( $m_a/e$ ,  $m_b/e$ ,  $m_c/e$ ), причем пучок ионов с массой  $m_b$  фокусируется на щель шириной  $S_2$  приемника ионов. Величина  $m_b/e$  определяется выражением

$$\frac{m_b}{e} = 472 \cdot 10^{-5} \frac{H^2 r^2}{V}, \quad (2.14)$$

где  $m_b$  – масса иона;  $e$  – его заряд (в единицах элементарного электрического заряда);  $r$  – радиус центральной траектории ионов (в см);  $H$  – напряженность магнитного поля (в Э);  $V$  – ускоряющий потенциал (в вольтах).

Развертка масс-спектра производится изменением  $H$  или  $V$ . Первый метод предпочтительнее, т. к. в этом случае по ходу развертки не изменяются условия вытягивания ионов из источника.

Разрешающая способность статических МА определяется из соотношения

$$R = \frac{r}{\sigma_1 - S_1}, \quad (2.15)$$

где  $\sigma_1$  – реальная ширина пучка в месте, где он попадает в щель приемника  $S_2$ . Если бы фокусировка ионов была идеальной, то в случае  $X_1 = X_2$  (рис. 2.11)  $\sigma_1$  была бы в точности равна  $S_1$ . В действительности  $\sigma_1 > S_1$ , что уменьшает разрешающую способность МА. Одна из причин уширения пучка – неизбежный разброс по кинетической энергии у ионов, вылетающих из ионного источника (см. ниже).

Другие причины – рассеяние ионов в анализаторе из-за столкновения с молекулами остаточного газа, а также электростатическое «расталкивание» ионов в пучке. Для ослабления влияния этих факторов применяют так называемое «наклонное вхождение» пучка в анализатор и криволинейные границы магнитного поля. В некоторых МА используют неоднородные магнитные поля, а также ионные призмы.

Для уменьшения рассеяния ионов стремятся к созданию в анализаторе сверхвысокого вакуума ( $p \leq 10^{-8}$  мм рт. ст.). Для ослабления влияния разброса по энергиям применяют МА с двойной фокусировкой (рис. 2.12), которые фокусируют на щель  $S_2$  ионы с одинаковыми  $m/e$ , вылетающие не только по разным направлениям, но и с разными энергиями. Для этого ионный пучок пропускают через магнитное и отклоняющее электрическое поле специальной формы. Пучок ускоренных ионов, вышедших из щели  $S_1$  источника ионов, проходит через электрическое поле цилиндрического конденсатора, который отклоняет ионы

на  $90^\circ$ , затем через магнитное поле, отклоняющее ионы еще на  $60^\circ$ , и фокусируется в щель  $S_2$  приемника коллектора ионов. Сделать  $S_1$  и  $S_2$  меньше нескольких микрон технически трудно. Кроме того, такие размеры щелей привели бы к очень малым ионным токам на выходе МА. Поэтому для получения  $R \sim 10^3-10^4$  используют большие  $r$ , т. е. длинные ионные траектории (до нескольких метров).

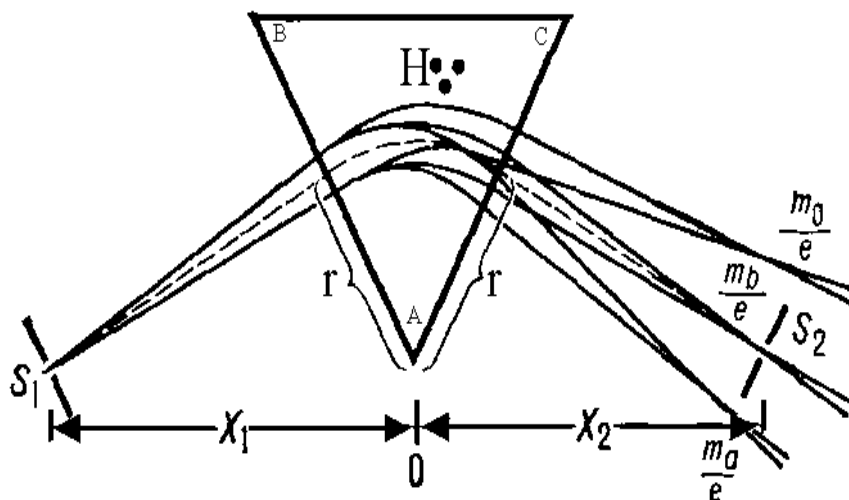


Рис. 2.11. Схема статического масс-анализатора с однородным магнитным полем:

$S_1$  и  $S_2$  – щели источника и приемника ионов;  $CAB$  – область однородного магнитного поля  $H$ , перпендикулярного плоскости рисунка; сплошные кривые линии – границы пучков ионов с разными  $m/e$ ;  $r$  – радиус центральной траектории ионов

В динамических МА для разделения ионов с разными  $m/e$  используют, как правило, разные времена пролета ионами определенного расстояния и воздействие на ионы импульсных или радиочастотных электрических полей с периодом, меньшим или равным времени пролета ионов через анализатор. Существует более 10 типов динамических масс-

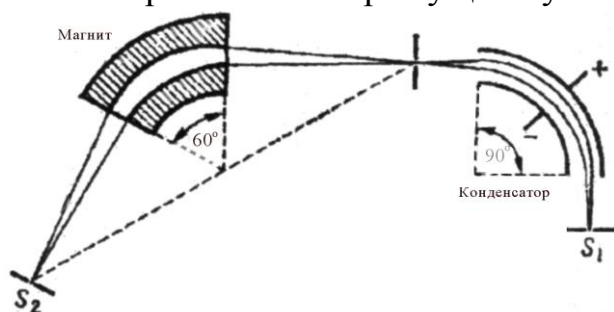


Рис. 2.12. Схема масс-анализатора с двойной фокусировкой.  
 $S_1$  – щель источника ионов,  
 $S_2$  – щель приемника коллектора ионов

анализаторов: *времяпролетный, радиочастотный, квадрупольный, фарвитрон, омега-трон, магниторезонансный, циклотронно-резонансный* и др. Все типы МА широко представлены в литературе и ИНТЕРНЕТ, поэтому здесь остановимся только на 2-х, наиболее употребляемых в научных исследованиях МА.

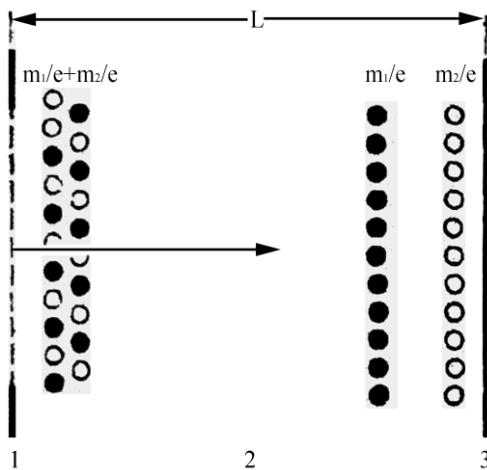


Рис. 2.13 Схема времяпролетного масс-анализатора:  
 1 – сетка; 2 – дрейфовое пространство; 3 – коллектор;  $m_1/e$  и  $m_2/e$  – черные и белые кружки – ионы разных масс, движущиеся в дрейфовом пространстве

Во времяпролетном МА (рис. 2.13) ионы образуются в ионном источнике и очень коротким электрическим импульсом «впрыскиваются» и в виде «ионного пакета» черед сетку 1 в анализатор 2, представляющий собой эквипотенциальное пространство. В процесс дрейфа к коллектору 3 исходный пакет «расслаивается» на несколько пакетов, каждый из которых состоит из ионов с одинаковыми  $m/e$ . Расслоение обусловлено тем, что в исходном пакете энергии всех ионов одинаковы, а их скорости и, следовательно, времена пролета  $t$  через анализатор длиной  $L$  обратно пропорциональны величине  $m^{1/2}$ :

$$t = L \sqrt{\frac{m}{2eV}}$$

Последовательность ионных пакетов, приходящих на коллектор, образует масс-спектр, который регистрируется. Разрешающая способность  $R \sim 10^3$ .

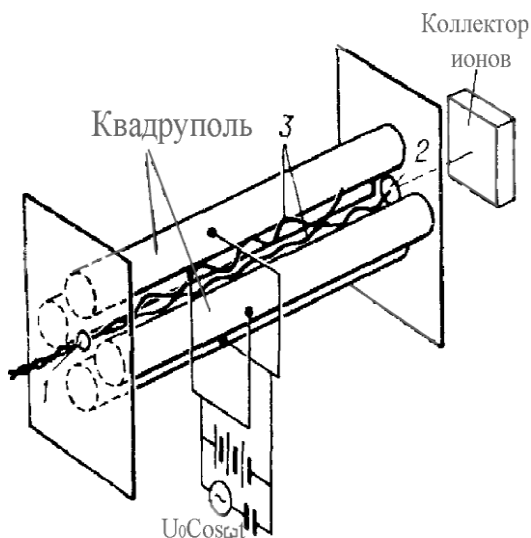


Рис. 2.14. Схема квадрупольного масс-спектрометра:  
 1, 2 – входное и выходное отверстия;  
 3 – траектории ионов в промежутке между стержнями квадруполья

В квадрупольном МА (рис. 2.14) разделение ионов осуществляется в поперечном электрическом поле с гиперболическим распределением потенциала. Поле создается квадрупольным конденсатором, между парами стержней которого приложены постоянное и высокочастотное напряжения. Пучок ионов вводится вдоль оси квадруполья через отверстие 1. При фиксированных значениях частоты  $\omega$  и амплитуды переменного напряжения  $U_0$  только у ионов с определенным значением  $m/e$  амплитуда колебаний в направлении, поперечном оси анализатора, не превышает расстояния между стержнями.

Такие ионы за счет начальной скорости проходят через анализатор и, выходя из него через отверстие 2, регистрируются, попадая на коллектор ионов. Сквозь квадруполь проходят ионы, масса которых удовлетворяет условию

$$m = \frac{aU_0}{\omega^2},$$

где  $a$  – постоянная прибора. Амплитуда колебаний ионов других масс нарастает по мере их движения в анализаторе так, что эти ионы достигают стержней и нейтрализуются. Перестройка на регистрацию ионов других масс осуществляется изменением амплитуды  $U_0$  или частоты переменной составляющей напряжения. Разрешающая способность  $R \sim 10^3$ .

### 2.3.6. Детекторы заряженных частиц и фотонов

Вторично-электронные умножители (ВЭУ) и фотоэлектронные умножители (ФЭУ) – наиболее часто применяемые детекторы потоков заряженных частиц и фотонов. В этих приборах используются явления фотоэлектронной (в ФЭУ) и вторичной электронной (в ВЭУ) эмиссий, благодаря которым получают фотоэлектроны, или вторичные электроны. Число движущихся электронов увеличивается благодаря каскаду электродов, на которых реализуется эмиссия. При этом возможности увеличения числа электронов в принципе не имеют предела. Для достижения большого умножения электронов достаточно создать условия, обеспечивающие ускорение вторичных электронов за счет прохождения ими достаточно большой разности потенциалов, так, чтобы они в свою очередь вызвали дальнейшую вторичную эмиссию. Этот процесс может повторяться многократно. Как показано на рис. 2.15, на любой ступени умножения (предполагается, что на всех ступенях разности потенциалов одинаковы) каждый из падающих на поверхность металла электронов вызывает одно и то же умножение. Поэтому общий коэффициент умножения  $M$  для  $n$  ступеней дается выражением  $M = \delta^n$ , где  $\delta$  – число вторичных электронов, образующихся на один падающий электрон. Отсюда следует, что если на первый из десяти каскадов умножения падает один электрон и  $\delta = 4$ , то с последнего каскада выйдет  $10^6$  электронов. Очевидно, мы имеем дело с простым и достаточно эффективным усилителем заряда с высоким коэффициентом усиления.

Действительно, умножители с усилением  $10^6$  существуют, хотя для этого необходимо обеспечивать не только высокий коэффициент вторичной эмиссии (т. е. использовать материалы с низкой работой выхода), но и с помощью либо электростатической, либо магнитной фокуси-

ровки – низкие потери электронов в процессе каскадного умножения. Рассмотрим некоторые другие характеристики электронного умножителя. Например, за какое время формируется импульс усиленного заряда при попадании отдельного электрона на первый электрод?

Для упрощения расчета будем считать электрическое поле между электродами постоянным, расстояние  $s$  между электродами – равным 1 см, а разность потенциалов между ними – 100 В. Тогда время пролета  $t$  между соседними электродами можно определить из приближенного выражения:  $s = at^2/2$ , где  $a$  – ускорение. Таким образом,

$$t = \sqrt{\frac{2s}{a}} = \sqrt{\frac{2sm}{qE}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 1 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-30}}{1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 10^4}} \gg 3 \cdot 10^{-9} \text{ с.}$$

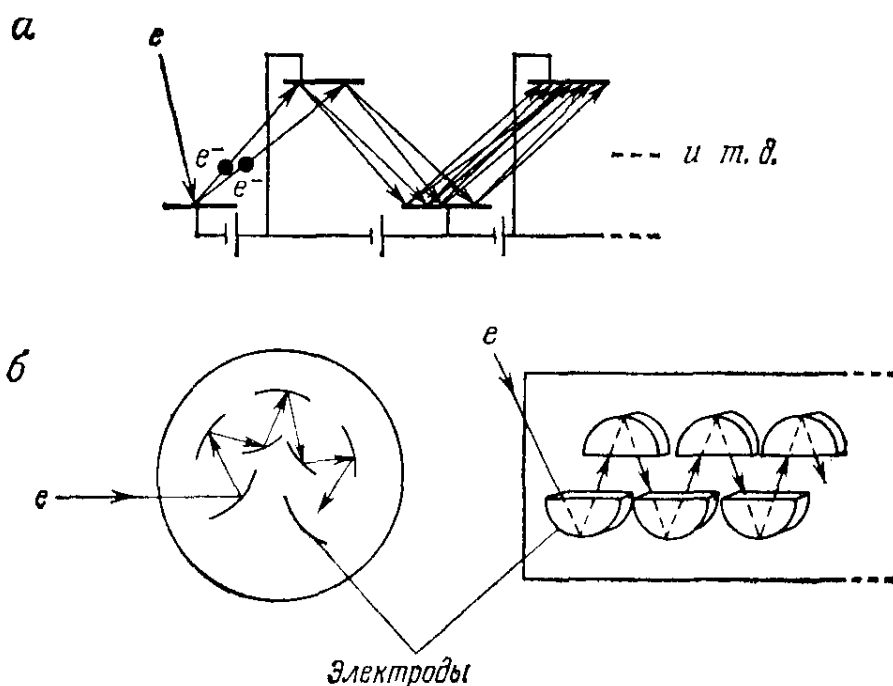


Рис. 2.15. Электронные умножители:  
 а – эквивалентная схема; б – форма и расположение электродов, обеспечивающие максимальную эффективность собирания электронов при вторичной эмиссии;  $e$  – электроны

Полное время пролета для десятикаскадного электронного умножителя будет порядка 30 нс. Ясно, что по мере того как заряды перемещаются от каскада к каскаду, ток должен нарастать.

Поскольку число электронов на каждом каскаде увеличивается приближенно в соответствии с выражением  $\Delta N/\Delta t \approx (\delta - 1)N$ , мы вправе ожидать, что импульс тока будет нарастать по экспоненте (рис. 2.16). Вычислим максимальный ток, который протекает, когда заряд проходит от предпоследнего каскада усиления к последнему. В грубом прибли-

жении он равен отношению величины заряда, приходящего на последний каскад, к времени пролета:

$$I \approx q/\Delta t = 10^6 \cdot 1.6 \cdot 10^{-19} / (3 \cdot 10^{-19}) = 50 \text{ мкА.}$$

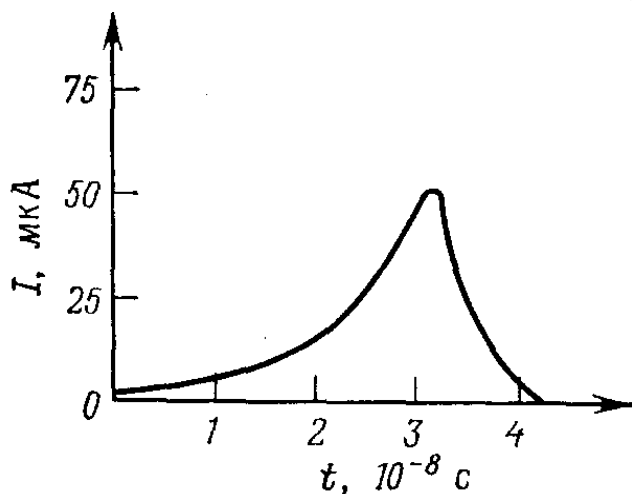


Рис. 2.16. Форма импульса тока на выходе электронного умножителя

Эту грубую оценку можно было бы уточнить, учитывая реальную конфигурацию поля. Однако при этом мы также получим лишь приближенный результат; точный расчет потребовал бы знания разброса величины времени пролета, который, в свою очередь, зависит от геометрии детектора.

Такой же метод умножения чаще всего используется в ФЭУ, однако в случае ФЭУ

первый каскад вместо электронов запускается светом, то есть путем фотоэлектронной эмиссии. Из эксперимента известно, что, если в обычном вакуумном диоде нанести на поверхность катода материал с низкой работой выхода, например типа щелочного металла натрия, и облучать катод видимым светом, от катода к аноду потечет электронный ток. Поскольку катод испускает лишь электроны, ток может течь лишь в одном направлении. Такой прибор называется *фотодиодом*. Рис. 2.17 по аналогии с вакуумными диодами с накаливаемым катодом. Используя фотодиод в качестве первого каскада ВЭУ, мы превращаем ВЭУ в ФЭУ, чувствительность которого к свету оказывается на несколько порядков величины выше, чем у фотодиода.

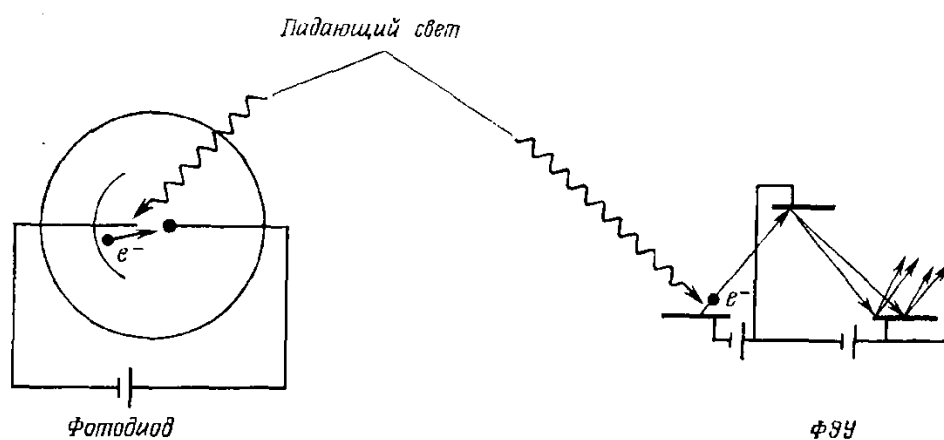
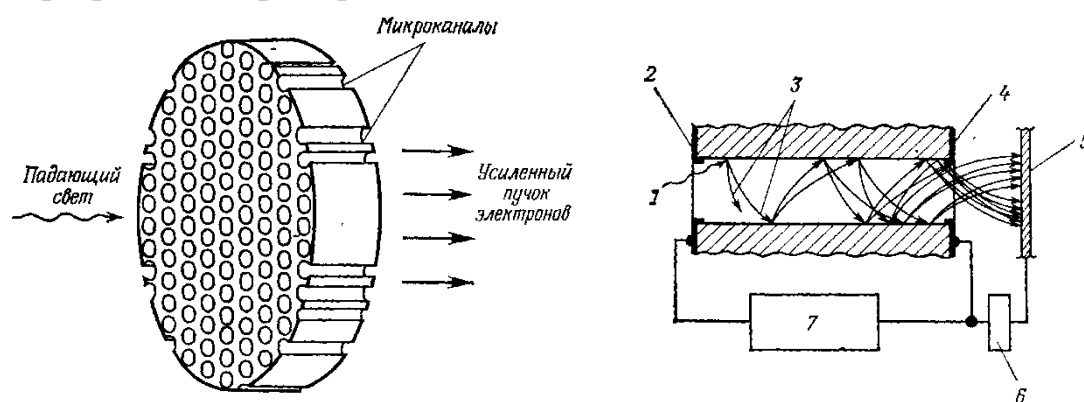


Рис. 2.17. Схемы фотодиода и ФЭУ

Обсуждавшиеся типы ФЭУ не обладают позиционной чувствительностью в отличие от рассмотренных ниже микроканальной пластины и ПЗС матрицы.

### *Микроканальная пластина*

Существенный прогресс (как в технике детектирования слабых потоков заряженных частиц, так и в технике усиления изображения в электронных и ионных микроскопах) наступил в конце 1960-х гг. с появлением устройства, названного микроканальной пластиной (МКП). МКП, помимо того что обладает коэффициентом умножения, как у обычного электронного умножителя, обеспечивает еще пространственное разрешение примерно 50 мкм.



*Рис. 2.18. Конструкция (слева) и принцип действия (справа) микроканальной пластины:*

- 1 – падающий свет; 2 – входной электрод; 3 – вторичные электроны;  
4 – выходной электрод; 5 – система анодов или люминесцентный экран;  
6 – схема питания коллектора; 7 – источник высокого напряжения*

Конструкция и принцип действия МКП показаны на рис. 2.18. Она представляет собой пластину полупроводящего стекла толщиной ~ 2 мм и диаметром ~ 40–80 мм, в которой просверлены микроскопические каналы (капилляры) диаметром 15–50 мкм. При этом каналы покрывают около 60 % площади пластины. Таким образом, например, пластина диаметром 75 мм имеет 2 миллиона капилляров. Вдоль каналов, расстояние между которыми составляет 20–60 мкм, поддерживается разность потенциалов около 1000 В. Падающее излучение вызывает возникновение каскада вторичных электронов, движущихся вдоль каналов. Первичный электрон образуется либо в результате столкновения со стенкой канала, либо из фотоэлектронного преобразователя, расположенного перед системой капилляров. Электроны с выхода устройства можно направить непосредственно на люминесцентный экран, получая видимое изображение источника, или в дополнительные МКП с тем, чтобы



получить общий коэффициент умножения вплоть до  $10^7$  и более и затем применить стандартные методы обработки сигнала. Из-за малой длины каналов и большого электрического напряжения полное время пролета оказывается значительно меньше, чем в обычном электронном умножителе с таким же коэффициентом умножения.

Характерное время нарастания импульса составляет менее  $10^{-9}$  с, а его разброс имеет порядок  $10^{-10}$  с, поэтому МКП можно использовать в качестве устройства с высоким временным разрешением.

### *ПЗС матрица*

Начало разработки ПЗС матриц относится к концу 1960-х гг. (в то же время, что и МКП). ПЗС является аббревиатурой названия «прибор с зарядовой связью». На английском языке это означает «charge-coupled devices», или в виде аббревиатуры – CCD. В основе работы ПЗС-матриц лежит явление внутреннего фотоэффекта в полупроводниках.

Схема устройства ПЗС приведена на рис. 2.19. На полупроводниковой поверхности (кремниевая подложка) находится тонкий (0,1–0,15 мкм) слой диэлектрика (двуокись кремния), на котором располагаются полоски проводящих электродов (из металла или поликристаллического кремния). Эти электроды образуют линейную или матричную регулярную систему, причем расстояния между электродами столь малы, что могут быть существенными эффекты взаимодействия соседних электродов.

Принцип работы ПЗС основан на возникновении, хранении и направленной передаче зарядовых пакетов в потенциальных ямах, образующихся в приповерхностном слое полупроводника при приложении к электродам внешних электрических напряжений.

На рис. 2.19 C1, C2 и C3 обозначены емкости конденсаторов, возникающих в структурах металл–диэлектрик–полупроводник (МДП).

Если к какому-либо электроду приложить положительное напряжение  $U$ , то в МДП-структуре возникает электрическое поле, под действием которого основные носители (дырки) очень быстро (за единицы пикосекунд) уходят от поверхности полупроводника в его глубину. В результате у поверхности образуется обедненный дырками и обогащенный электронами слой, толщина которого составляет доли или единицы микрометра. Неосновные носители (электроны) перемещаются (под действием поля) к границе раздела полупроводник–диэлектрик и локализуются в узком (инверсном) слое. Таким образом, у поверхности возникает потенциальная яма для электронов, в которую они «скатываются» из обедненного слоя под действием поля. Основные носители (дырки) под действием поля выбрасываются в нейтральную часть полу-

проводника. В течение заданного интервала времени каждый пиксель постепенно заполняется электронами пропорционально количеству попавшего в него света. По окончании этого времени электрические заряды, накопленные каждым пикселем, по очереди передаются на «выход» прибора и измеряются. Одним из основных параметров ПЗС матрицы (как и всех фоторегистрирующих приборов) является квантовая эффективность.

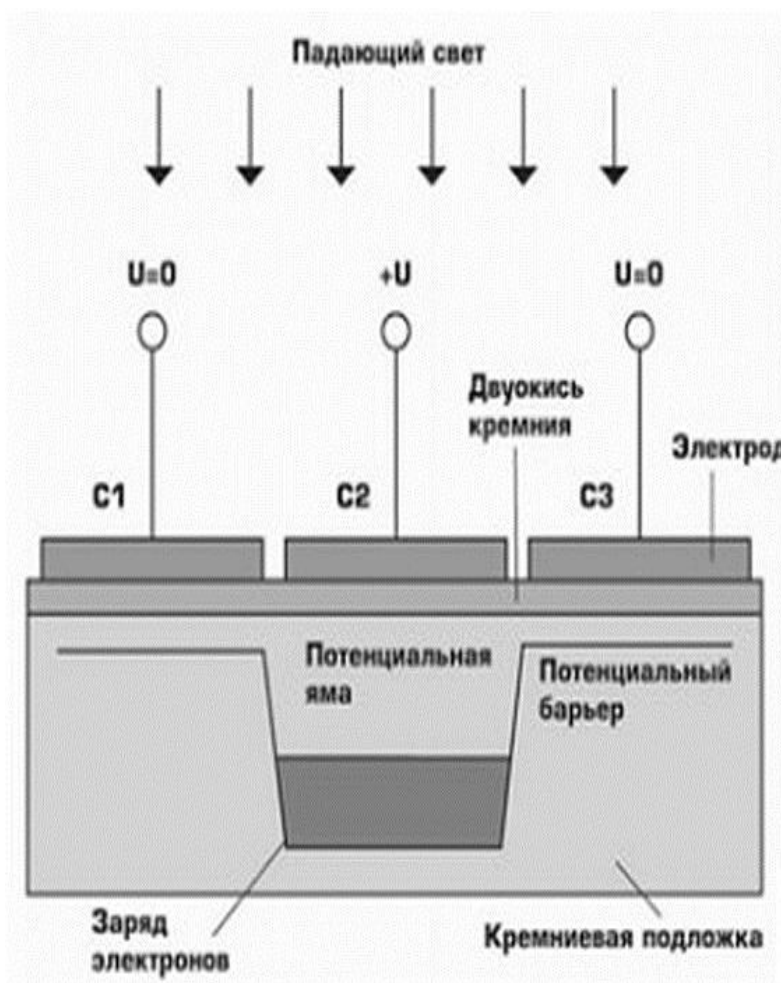


Рис. 2.19. Схема устройства ПЗС-матрицы

*Квантовая эффективность* – это отношение числа фотоэлектронов, образовавшихся в полупроводнике или вблизи его границы в результате фотоэффекта, к числу упавших на этот полупроводник фотонов. Это количественная мера световой чувствительности. Поскольку энергия фотонов зависит от длины волны, квантовую эффективность также измеряют для различных диапазонов длин волн. По квантовой эффективности ПЗС не имеют себе равных. Например, квантовая эффективность зрачка глаза ~1 %; лучшие фотоэмульсии имеют кванто-

вую эффективность ~2–3 %; электровакуумные приборы (например, фотумножители) – до 20 %; у ПЗС этот параметр может достигать 95 %. Кроме того, чрезвычайно широк диапазон длин волн, на которые реагирует ПЗС: от десятых долей нанометра (гамма и рентгеновское излучение) до 1100 нм (ИК-излучение). Этот огромный диапазон намного больше спектрального диапазона любого другого детектора, известного к настоящему времени.

### Вопросы для самопроверки

1. Перечислите основные узлы сверхвысоковакуумных аналитических установок для методов исследования поверхности.
2. Сформулируйте условие динамической чистоты поверхности.
3. Какие способы очистки поверхности используются для получения чистых поверхностей в методах диагностики поверхности?
4. Укажите давления и концентрации остаточных газов в вакуумной камере, соответствующих низкому, высокому и сверхвысокому вакууму.
5. Какие приборы используются для управления движением (фокусировкой и рассеянием) заряженных частиц?
6. Какие приборы не используются как детекторы заряженных частиц?
7. Какие металлы используются для изготовления анодов (антикатоды) рентгеновских трубок?
8. Какое излучение рентгеновского диапазона является альтернативой излучению рентгеновских трубок для исследований поверхности? Почему?
9. Чем определяется разрешающая способность отклоняющих энергоанализаторов заряженных частиц?
10. Какой энергоанализатор заряженных частиц обладает наибольшей эффективностью сбора и лучшим отношением «сигнал–шум» при их равной разрешающей способности?
11. Перечислите известные Вам динамические масс-анализаторы. Назовите их главное отличие от динамических.
12. Укажите масс-анализатор, в котором для разделения ионов по массам используются скрещенные электрическое и магнитное поля.
13. Назовите следствия плохой разрешающей способности энергоанализатора.
14. Назовите следствия плохой разрешающей способности масс-анализатора.

15. Что называют пределом обнаружения в методах элементного анализа?
16. Назовите детектор заряженных частиц с наибольшим усилением полезного сигнала.
17. Перечислите способы ионизации, используемые для получения пучков ионов (в ионизационных камерах ионных пушек).
18. Из каких материалов не изготавливают уплотнения сверхвысоковакуумных установок?
19. Укажите наиболее употребляемый материал для изготовления сверхвысоковакуумных камер.
20. Какие приборы используются как детекторы заряженных частиц?
21. Какие параметры энергоанализаторов заряженных частиц определяют его разрешающую способность?
22. Назовите статические масс-анализаторы. Назовите их главное отличие от динамических.
23. На каком физическом эффекте основано устройство ПЗС матрицы.

### 3. ЯВЛЕНИЯ, ЛЕЖАЩИЕ В ОСНОВЕ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ

В настоящем разделе кратко описаны физические явления, лежащие в основе методов исследования (анализа, диагностики) поверхности. Основное внимание при этом уделяется тем явлениям, на основе которых созданы действующие и хорошо зарекомендовавшие себя методы. В основе каждого явления лежат определенные физические процессы, наиболее важным из них посвящены разделы 4 и 5 настоящего пособия. Подчеркнем, что рассмотренные в настоящем разделе явления могут быть основой как для получения информации о поверхности, так и для работы многих приборов, в частности необходимых для формирования факторов воздействия на поверхность (например, термоэлектронная эмиссия, с одной стороны – основа определения работы выхода электрона, с другой – основа работы катода электронных пушек).

Открытие практически всех явлений, о которых пойдет речь, стало возможным благодаря бурному развитию вакуумной техники, начавшемуся в конце XIX века и продолжающемуся до сих пор. Вакуумные условия – это ключевые условия проведения эксперимента по диагностике поверхности.

Эксперимент по проведению анализа поверхности любым из методов атомной физики условно можно разделить на следующие стадии:

- 1) *формирование какого-либо воздействия* по поверхности (электронных, ионных, атомных, молекулярных пучков; пучков фотонов, в том числе рентгеновских; приложение к поверхности электростатического поля, нагрев поверхности);
- 2) *осуществление воздействия* (включение облучения, нагрева, подача напряжения и т. д.);
- 3) *анализ отклика поверхности на фактор воздействия*, то есть анализ характеристик вторичных или переизлученных (отраженных) электронных, ионных, атомных потоков или потоков квантов излучения.

*Отклик поверхности* – это по существу обобщенное понятие явлений, о которых речь пойдет в настоящем разделе.

*Параметры отклика* – это суть измеряемые в эксперименте величины, напрямую связанные со свойствами и параметрами поверхности.

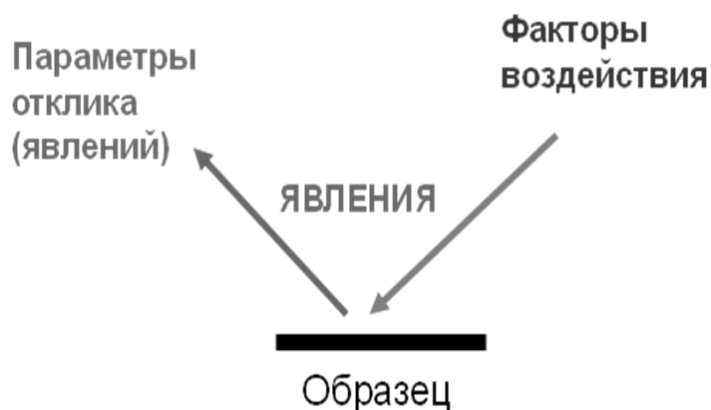
Необходимость применения техники высокого и сверхвысокого вакуума (СВВ), высоких и низких температур, особых условий приготовления образцов делают диагностику поверхности занятием кропотливым, трудоемким, интересным и дорогостоящим.

### 3.1. Физические принципы и классификация методов анализа поверхности

Хронологию возникновения любого метода исследования поверхности (и не только поверхности) можно условно представить в следующем виде:

1. Открытие определенного физического явления, возникающего при воздействии на поверхность какого-либо фактора.
2. Исследование физических процессов, ответственных за данное явление.
3. Установление связи изучаемых характеристик явления со свойствами поверхности.
4. Целенаправленное изучение свойств поверхности исходя из характеристик явления.

Общая схема эксперимента по анализу поверхности представлена ниже.



В общем виде эксперимент по исследованию поверхности любым методом можно представить следующим образом (рис. 1). Поверхность образца подвергается возбуждению некоторого фактора (факторы воздействия), при этом возникают некоторые физические явления. Анализ конкретных параметров возникающих явлений позволяет определить изотопный и химический состав, а также атомную и электронную структуру поверхности. Причем в одном эксперименте все сразу из перечисленного определить невозможно.

*Факторами воздействия* из области атомной физики являются:

- 1) пучки заряженных частиц (электронов и ионов) в диапазоне энергий 1–10 кэВ;
- 2) пучки фотонов (как правило, ультрафиолетового и рентгеновского диапазонов);
- 3) температура (до нескольких тысяч градусов);
- 4) сильные электростатические поля (напряженность  $\sim 10^7$ – $10^8$  В·см<sup>-2</sup>).

*Основные существенно изученные явления, возникающие при указанных факторах воздействия:*

- 1) вторичная электронная эмиссия;
- 2) ионное распыление и сопутствующие ему явления (вторичная ионная и ионно-фотонная эмиссия, электронно-ионная эмиссия, ионно-люминесценция и др.);
- 3) фотоэлектронная эмиссия;
- 4) термоэлектронная эмиссия;
- 5) термоионная эмиссия;
- 6) полевая электронная эмиссия (синонимы: холодная, автоэлектронная);
- 7) полевая ионная эмиссия.

Соответственно перечисленным факторам воздействия и явлениям можно классифицировать существующие методы анализа поверхности по принципу «фактор воздействия – отклик». Укажем некоторые наиболее развитые методы, придерживаясь указанного принципа.

#### I. Фактор воздействия – электроны, отклик – электроны.

Основные методы, реализованные на основе этой комбинации: электронная оже-спектроскопия (ЭОС): дифракция медленных электронов (ДМЭ) или дифракция электронов низких энергий (ДЭНЭ) и дифракция отраженных быстрых электронов (ДОБЭ). ЭОС включает ионизацию уровней атомов твердого тела при энергиях возбуждающего электронного пучка  $\sim 1,5\text{--}2,0$  кэВ и детектирование испускаемых оже-электронов (обладающих дискретным набором значений энергии), возникающих при заполнении дырок на глубоких электронных оболочках атома, обычно с энергией  $< 1,5$  кэВ. В методах, основанных на дифракции электронов, анализируемые электроны имеют ту же энергию, что и падающие, то есть анализируются упруго рассеянные электроны. Дифракция медленных электронов обычно исследуется в интервале энергий  $\sim 30\text{--}200$  эВ, которому соответствуют наименьшие значения средней длины свободного пробега. Эксперименты по дифракции отраженных быстрых электронов проводятся при значительно более высоких энергиях ( $\sim 20$  кэВ), когда средняя длина свободного пробега должна быть больше (вероятно,  $100 \text{ \AA}$ ). ДОБЭ выполняется при углах скольжения как для падающих, так и для выходящих электронов ( $\leq 5^\circ$ ), поэтому глубина проникновения также мала.

#### II. Фактор воздействия – электроны, отклик – фотоны.

К комбинации «фактор–отклик» относятся методы спектроскопии потенциала появления (СПП) и спектроскопии потенциала появления в

мягком рентгеновском излучении (СППМРИ). Суть их заключается в определении энергетического порога ионизации уровней атомов на поверхности твердого тела падающими электронами. Обнаруживается этот порог по появлению рентгеновского излучения, которое является следствием переходов электронов с верхнего уровня на нижний, опустошенный вследствие ионизации. Такое мягкое рентгеновское излучение слабо поглощается в твердом теле. Поэтому поверхностная чувствительность этих методов определяется неупругим рассеянием первичных электронов.

### III. Фактор воздействия – фотоны, отклик – электроны.

Совокупность методов, основанных на этой комбинации «фактор–отклик», носит название фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС). Различают (по типу источников фотонов) ультрафиолетовую фотоэлектронную спектроскопию (УФЭС), использующую источники с фиксированной энергией фотонов  $h\nu$  в области 10–40 эВ, и рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС), где применяются источники мягкого рентгеновского излучения ( $h\nu$  в области 1,2–1,4 кэВ). В каждом из этих методов поперечное сечение фотоионизации достаточно мало, так что глубина проникновения фотонов велика по сравнению со средней длиной свободного пробега электронов, испускаемых в результате фотоэффекта на атомах мишени, поэтому поверхностная чувствительность определяется электронами.

В методе РФЭС энергия выходящих электронов (разница между  $h\nu$  и энергией связи) лежит в диапазоне 0,5–1,4 кэВ. УФЭС обычно реализуется с использованием излучения резонансной линии He I ( $h\nu = 21,2$  эВ), так что энергия эмитируемых электронов мала (~17 эВ). Таким образом, поверхностная чувствительность этих методов определяется неупругим рассеянием электронов указанных энергий.

### IV. Фактор воздействия – фотоны, отклик – фотоны.

Фотоны вакуумного ультрафиолета и мягкого рентгеновского излучения характеризуются глубиной проникновения в твердое тело большей нескольких атомных слоев, примыкающих к поверхности. Поэтому все методы, основанные на воздействии фотонами и регистрации отклика – фотонов (например, рентгеновская флуоресценция или фотолюминесценция), не относятся к поверхностно-чувствительным (являются объемными методами, если не приняты меры особой постановки эксперимента, например организация скользящего падения возбуждающего пучка фотонов на поверхность).



V. Фактор воздействия – ионы, отклик – электроны.

При указанном факторе воздействия может возбуждаться оже-электронная эмиссия и в принципе может быть реализован метод ЭОС с ионным возбуждением. Однако до промышленного производства спектрометры такого типа не дошли в силу малой изученности закономерностей указанного типа оже-электронной эмиссии. Вместе с тем оже-электронные спектры могут давать дополнительную информацию в экспериментах по рассеянию ионов высокой энергии (порядка мегаэлектронвольт); поверхностную чувствительность при этом определяет средняя длина свободного пробега оже-электронов.

Еще одним методом, относящимся к названной комбинации «фактор–отклик», является *ионно-нейтрализационная спектроскопия* (ИНС), при которой роль фактора воздействия выполняет пучок ионов низкой энергии, который обеспечивает создание дырок на атомных уровнях вблизи поверхности. В эксперименте фиксируются электроны, испущенные с валентных и связанных уровней поверхностных атомов в результате оже-релаксации. Типичные энергии электронов в этом методе сравнимы с энергиями электронов в УФЭС, так что глубина выхода электронов достаточно мала. Часто полагают, что в действительности оже-процесс инициируется падающим ионом еще до того, как он достигнет поверхности; в этом случае сам механизм процесса, вызываемого зондирующим пучком, обеспечивает чрезвычайно высокую поверхностную чувствительность.

VI. Фактор воздействия – ионы, отклик – ионы.

Наиболее развитыми методами, относящимися к этой комбинации «фактор–отклик», являются спектроскопия ионного рассеяния (СИР) (или рассеяния медленных ионов (РМИ)) и энерго-масс-спектрометрия вторичных ионов (ЭМСВИ). Как ясно из названия, в основе первой группы методов лежат процессы рассеяния (больше известного, как резерфордское обратное рассеяние (РОР)) первичных ионов на атомах поверхности. В основе ЭМСВИ лежит ионное распыление поверхности, при этом более распространенное название метода – ВИМС – вторичная ионная масс-спектрометрия, поскольку энергоанализ вторичных ионов не всегда целесообразен.

Методы, основанные на РОР, могут быть разделены на две основные группы: 1) использующие рассеянные ионы больших энергий ( $E_0$  от 10 кэВ до ~ 2-х и более МэВ), которые несут информацию о поверхности лишь при очень специфических условиях эксперимента, связанных с выбором угла падения первичного пучка; 2) методы, использующие медленные ионы ( $E_0 < 10$  кэВ).

В ЭМСВИ (ВИМС) в качестве зондирующих используются ионы практически всех сортов (инертных и химически активных газов, щелочных металлов и пр.) и любой зарядности. Энергия при этом выбирается в диапазоне 1–10 кэВ, который соответствует наиболее эффективному распылению. Информация об элементном и химическом составе извлекается из состава спектра масс и энергетических спектров продуктов распыления поверхности. Из состава спектра масс получают информацию об изотопном и химическом составе поверхности. Из энергетических спектров вторичных ионов (ЭСВИ) может быть получена информация об энергии связи атомов и работе выхода электронов.

#### VII. Фактор воздействия – электростатическое поле, отклик – электроны.

Данное сочетание «фактор–отклик» породило один самых эффективных методов исследования поверхности, основанный на явлении «полевой электронной эмиссии (ПЭЭ), которую называют также (синонимы): туннельной, холодной, автоэлектронной эмиссией. Данное явление лежит в основе работы разнообразных микроскопов (название которых тоже имеет ряд синонимов соответственно синонимам эмиссии, мы будем использовать название «полевой электронный микроскоп» (ПЭМ) или «туннельный электронный микроскоп» (ТЭМ)), имеющие лучшее на сегодняшний день пространственное разрешение (менее 1 нм). Для возникновения полевой электронной эмиссии (туннельного тока) вблизи поверхности необходимо создать электростатическое поле напряженностью  $10^7$ – $10^8$  В/см. Одним из последних достижений в создании туннельных микроскопов является сканирующий туннельный микроскоп (изобретенный в 1986 г. и отмеченный Нобелевской премией), способный работать в условиях атмосферы (нет необходимости в создании высоковакуумных систем).

#### VIII. Фактор воздействия – электростатическое поле, отклик – ионы.

Под данным сочетанием «фактор–отклик» прежде всего подразумевается эмиссионное явление, возникающее при приложении к поверхности электростатического поля напряженностью  $10^7$ – $10^8$  В/см – полевая ионная эмиссия (ПИЭ). ПИЭ лежит в основе микроскопии поверхности, получившей название полевой ионной микроскопии (ПИМ). Микроскопы этого вида впервые позволили приблизиться к идеалу микроскопии, дав возможность не только наблюдать поверхность в масштабе, близком к шкале атомных размеров, но и одновременно следить за быстрыми изменениями атомной топографии поверхности.

Кроме того, ПЭМ впервые предоставил возможность непосредственного определения чистоты поверхности. Полевая ионная микроскопия – практическое воплощение явления полевой ионизации. Вместе с тем ПИМ – это одно из наиболее простых, в техническом отношении, устройств для исследования поверхности. Первый ПИМ был создан Э.В. Мюллером в 1951 г. и представлял из себя просто ПЭМ, работающий «наоборот», то есть с противоположными по отношению к ПЭМ знаками потенциала на электродах.

IX. Фактор воздействия – температура, отклик – электроны.

Метод определения работы выхода электрона, основанный на использовании данного сочетания «фактор–отклик», известен уже около 100 лет и считается классическим. Явление, на котором данный метод основан, – термоэлектронная эмиссия (ТЭЭ) – испускание электронов нагретыми телами (эмиттерами) в условиях вакуума. Теоретической основой метода является формула (предложенная О.У. Ричардсоном, открывшим ТЭЭ, и уточненная на основе квантовой теории С. Дэшманом), определяющая величину плотности  $j$  тока насыщения термоэлектронной эмиссии от температуры образца и работы выхода электрона.

X. Фактор воздействия – температура, отклик – ионы.

Наиболее развитым и популярным методом на основе данной комбинации «фактор–отклик» является термодесорбционная спектроскопия (ТДС). В основе метода – явления термической десорбции (термодесорбции (ТД) (процесс, в котором атом или молекула адсорбата получает от тепловых колебаний атомов поверхности энергию, достаточную, чтобы уйти из адсорбционной потенциальной ямы и покинуть поверхность) и поверхностной ионизации (ПИ) (процесс образования ионов в процессе термической десорбции частиц с поверхности). Информация об энергии активации десорбции извлекается из интенсивности десорбирующихся атомов в зависимости от температуры при линейном увеличении температуры поверхности ( $Y = f(T)$ ). Если производится нагрев всего объема образца, растворенные в нем газы диффундируют к поверхности и покидают образец. В этом случае из зависимости  $Y = f(T)$  можно получить информацию об энергии активации диффузии и энергии связи изучаемых атомов; сам метод при этом называют термостимулированным газовыделением (ТСГВ).

Последующие разделы настоящей работы посвящены теоретическим и экспериментальным основам факторов воздействия, явлений и параметров отклика (в соответствии с приведенной выше схемой).

## 3.2. Электронная эмиссия (ЭЭ)

ЭЭ – испускание электронов поверхностью конденсированной среды, в частности твердого тела. ЭЭ возникает в тех случаях, когда часть электронов в приповерхностной области твердого тела приобретает в результате внешнего воздействия энергию, достаточную для преодоления потенциального барьера на границе твердое тело – вакуум или если внешнее электрическое поле делает его потенциальный барьер «прозрачным» для части электронов. ЭЭ наблюдается практически при любых воздействиях на твердое тело. С точки зрения диагностики поверхности наиболее интересны следующие воздействия и эмиссии:

- 1) бомбардировка поверхности электронами – *вторичная электронная эмиссия (ВЭЭ)*;
- 2) бомбардировка поверхности ионами – *ионно-электронная эмиссия (ИЭЭ)*;
- 3) облучение поверхности электромагнитным излучением – *фотоэлектронная эмиссия (ФЭЭ)*;
- 4) создание сильного электрического поля ( $\sim 10^7$  В/см), приложенного к поверхности в вакууме – *полевая электронная (или автоэлектронная) эмиссия (ПЭЭ)*;
- 5) нагревание твердых тел – *термоэлектронная эмиссия (ТЭЭ)*.

Рассмотрим более подробно перечисленные виды электронной эмиссии.

### 3.2.1. Вторичная электронная эмиссия (ВЭЭ)

ВЭЭ – испускание электронов (*называемых вторичными*) твердыми и жидкими телами при их бомбардировке электронами же, которые называют *первичными*. 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 ее обратной стороны (ВЭЭ «на прострел»).

На рис. 3.1 представлен типичный энергетический спектр вторичных электронов. Видно, что он имеет непрерывный характер от энергии  $E = 0$  до энергии первичных электронов  $E_n$ .

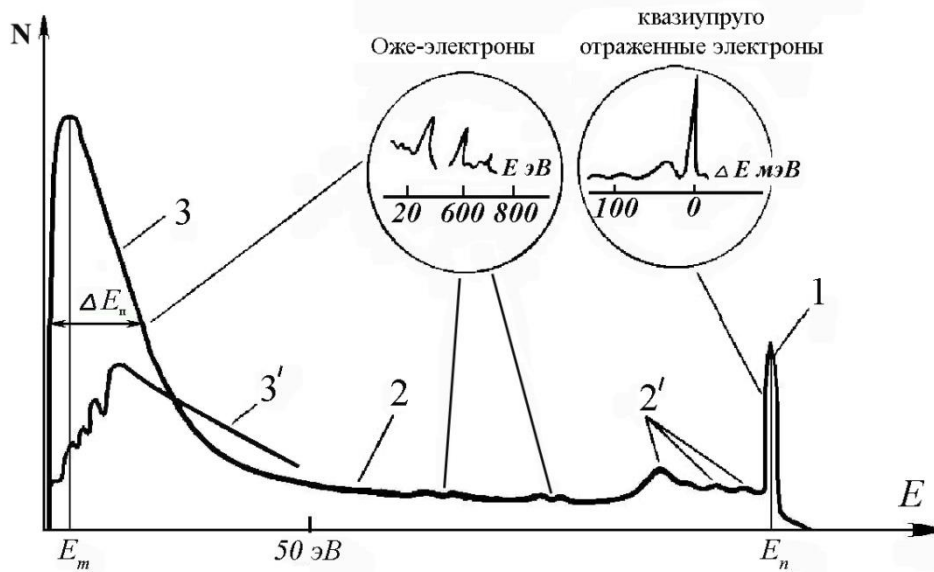


Рис. 3.1. Энергетический спектр вторичных электронов:  
 1 – упруго и квазиупруго отраженные электроны;  
 2 – неупруго отраженные электроны (в том числе с характеристическими потерями энергии – 2'); 3 – истинно вторичные электроны;  
 3' – пример спектра истинно вторичных электронов для плоскости (100) монокристалла W, полученного в узком телесном угле

В соответствии с рис. 3.1 в общем потоке вторичных электронов можно условно выделить 4 вида:

- 1) упруго отраженные (упруго рассеянные) первичные электроны;
- 2) квазиупруго отраженные электроны;
- 3) неупруго отраженные первичные электроны ( $E > 50$  эВ);
- 4) истинно вторичные электроны ( $E \leq 50$  эВ).

*Упругое отражение (рассеяние) первичных электронов* определяется энергетической зонной структурой приповерхностной области эмиттера. Эти электроны появляются благодаря упругому резонансному рассеянию первичных электронов у порогов коллективных и одночастичных возбуждений электронов твердого тела, а в случае монокристаллов – при дифракции первичных электронов.

*Квазиупруго отраженные электроны* – это тоже первичные электроны, но потерявшие часть энергии (до сотен МэВ) на возбуждение колебаний кристаллической решетки – фононов.

*Неупругое рассеяние электронов* обусловлено рассеянием первичных электронов на электронах твердого тела и торможением при их движении в приповерхностной области твердого тела. Поток неупруго рассеянных электронов состоит из диффузно рассеянных и рассеянных на большие и малые углы. Последние обладают большей энергией, чем рассеянные диффузно.

*Истинно вторичные электроны* представляют собой электроны вещества, получившие от первичных и неупруго отраженных первичных электронов энергию, достаточную для выхода в вакуум, т. е. превышающую *работу выхода*. Для металлов наиболее вероятная энергия истинно вторичных электронов  $E_m \sim 2-4,5$  эВ и полуширина максимума  $\Delta E_m \sim 12-15$  эВ. Для диэлектриков  $E_m \sim 1$  эВ и  $\Delta E_m \sim 1,5-3$  эВ.

Показанная на врезках рис. 3.1 тонкая структура электронного спектра обусловлена оже-электронами и характеристическими потерями энергии на возбуждения атомов вещества. Она несет информацию об элементном составе вещества, химических связях и взаимном расположении атомов. Тонкая структура спектра истинно вторичных электронов, эмитируемых из монокристаллов и регистрируемых в узком телесном угле, отражает распределение плотности электронных состояний выше уровня Ферми.

Количественно ВЭЭ характеризуется коэффициентом ВЭЭ:

$$\sigma = I_1/I_2 = \delta + \eta + r, \quad (3.1)$$

где  $I_1, I_2$  – токи, соответственно, первичных и всех вторичных электронов;  $\delta, \eta, r$  – соответственно, коэффициенты истинной ВЭЭ, неупругого и упругого отражения первичных электронов. Коэффициенты  $\delta, \eta, r$  представляют собой величины, усредненные по большому числу элементарных актов эмиссии, вызванных отдельными первичными электронами. Если  $P(n)$  – вероятность испускания мишенью ( $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ ) вторичных электронов под действием одного первичного, то

$$\sigma = \sum_{n=0}^{\infty} nP(n). \quad (3.2)$$

При энергии первичных электронов  $E_n < 100$  эВ  $\sigma = \delta + r$ , при  $E_n > 100-200$   $\sigma = \delta + \eta$ . Коэффициенты  $\sigma, \delta, \eta, r$  зависят от  $E_n$ , угла падения первичных электронов  $\varphi$ , атомного номера  $Z$ , структуры вещества, состояния поверхности, температуры (в случае ВЭЭ диэлектриков) и индексов  $\{hkl\}$  поверхности.

На рис. 3.2 схематически показаны некоторые характерные области (глубины от поверхности) мишени, из которых могут выходить упруго рассеянные и истинно вторичные электроны, а также возможные траектории первичных электронов.

Вклады перечисленных групп электронов в результирующий спектр ВЭЭ существенно зависят от энергии первичных электронов  $E_n$ , угла  $\varphi$  падения первичных электронов, атомного номера  $Z$  эмитирующего твердого тела. Неупруго рассеянные электроны выходят с разных глубин, вплоть до глубины  $d$  (рис. 3.2):

$$d_m = (3 \cdot 10^{11} A) / \rho Z E_n^{1,4}, \quad (3.3)$$

где  $A$  – массовое число;  $\rho$  – плотность вещества эмиттера ( $\text{кг/м}^3$ );  $E_n$  – энергия первичных электронов (кэВ).

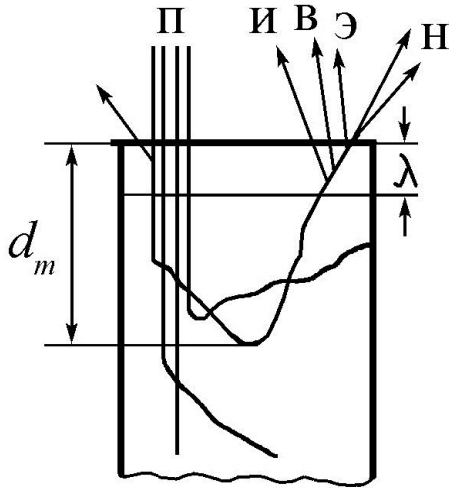


Рис. 3.2. Характерные глубины выхода электронов ( $\lambda$ ,  $d_m$ ) при вторичной электронной эмиссии:

П – первичные электроны;

Н – неупруго рассеянные электроны;

ИВЭ – истинно вторичные электроны

При  $E_n \geq 1$  кэВ средняя энергия неупруго рассеянных электронов

$$\langle E_n \rangle = (0,31 + 2,5 \cdot 10^{-3} Z) \cdot E_n. \quad (3.4)$$

С уменьшением атомного номера  $Z$  энергия первичных электронов  $E_n$  возрастает за счет возрастания глубины  $d_m$ .

Истинно вторичные электроны эмитируются из приповерхностного слоя толщиной  $\lambda$  под действием первичных электронов и неупруго рассеянных электронов, поэтому

$$\delta = \delta_0 + \delta_1 = \delta_0 + kn\eta, \quad (3.5)$$

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

$$k = d_m / (d_m + \lambda). \quad (3.6)$$

Для металлов при  $E_n > E_{nm}$  ( $E_{nm}$  – энергия первичных электронов, соответствующая  $d_m$ )  $\lambda \ll d_m$  и  $\delta_1 = n\eta$ ; при  $E_n < E_{nm}$  глубина выхода  $\lambda$  не зависит от  $E_n$ , а  $\delta_0$  и  $n$  уменьшаются с ростом  $E_n$ . Уменьшение работы выхода приводит к гораздо большему росту  $\delta_0$  и  $S$ , чем  $\delta$ . Поскольку неупруго отраженные электроны, пересекая зону выхода под всевозможными углами, проходят в ней больший путь, чем первичные электроны, то  $\delta_0 < S$ . Для всех металлов  $n/\delta_0 \approx 3-9$ , а  $\delta_1/\delta_0 \approx 0,2-4$ .

Металлы, где истинно вторичные электроны в результате взаимодействия со свободными электронами теряют столько энергии, что не могут покинуть эмиттер, характеризуются малыми значениями  $\lambda$  ( $\sim 30 \text{ \AA}$ ), не зависящими от  $E_n$ , угла падения  $\varphi$  и работы выхода из эмиттера  $\Phi$ , при этом  $\sigma_{\text{макс}} \approx 0,4-1,8$ .

### 3.2.2. Ионно-электронная эмиссия (ИЭЭ)

ИИЭ – испускание электронов твердым телом при бомбардировке его ионами. Выделяют 2 типа такой эмиссии: потенциальная и кинетическая. *Потенциальная* ЭИЭ обусловлена процессом потенциального вырывания электрона из мишени положительным зарядом иона. Электронам мишени передается энергия, выделяющаяся при переходе бомбардирующего иона в основное состояние атома (*нейтрализация*). Это происходит, как правило, путем оже-нейтрализации, состоящей в следующем. Если к поверхности металла приближается ион с незанятым энергетическим уровнем ниже уровня Ферми электронов в металле, то один из электронов проводимости перейдет на этот не занятый уровень иона. Данный переход на рис. 3.3, *а* показан цифрой 1.

В результате ион нейтрализуется, высвобождающаяся в системе металл–атом энергия передается другому электрону металла (2 на рис. 3.3, *а*), который получает возможность покинуть металл. В этом случае ЭИЭ может иметь место, если выполняется следующее условие:  $E_u > 2\Phi$ , где  $E_u$  – энергия ионизации атомов, ионы которых рассматриваются,  $\Phi$  – работа выхода металла. Для неметаллов вместо  $\Phi$  в граничное условие входит энергия наивысшего заполненного электронами уровня (например, для собственных полупроводников – это «потолок» валентной зоны).

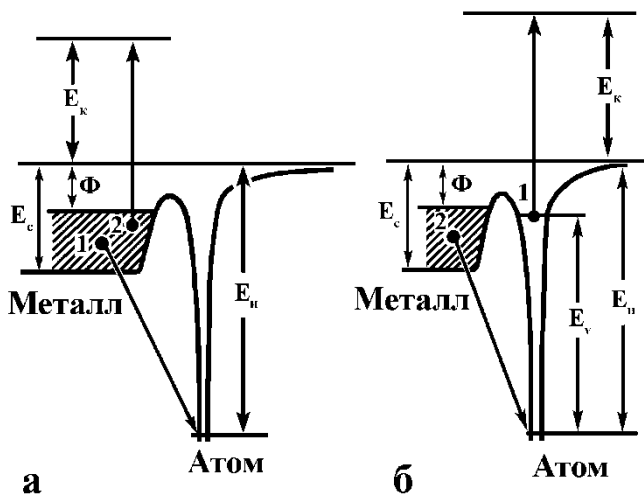


Рис. 3.3. Оже-нейтрализация положительного иона на металлической поверхности (*а*) и оже-деактивация (*б*):

$E_u$  – энергия ионизации;  
 $\Phi$  – работа выхода металла;  
 $E_c$  – дно зоны проводимости;  
 $E_k$  – кинетическая энергия электрона в вакууме

Коэффициент потенциального вырывания  $\gamma_n$ , равный среднему числу уходящих в вакуум электронов, приходящихся на 1 ион, возрастает с увеличением  $E_u$  и для однозарядных ионов инертных газов достигает нескольких десятков процентов. В случае многозарядных ионов захват электронов ионом происходит последовательно со ступенчатым пони-



жением кратности заряда иона до 0. При этом  $\gamma_n$  может превышать 1. При энергии ионов  $E_u \leq 1$  кэВ  $\gamma_n$  медленно уменьшается с ростом  $E_u$ . При больших  $E_u$  величины  $\gamma_n$  снижаются до 0.

В случаях, когда возможна нейтрализация ионов в возбужденное (а не в основное) состояние атома, вырывание электронов осуществляется путем оже-деактивации (рис. 3.3, б). Энергия, выделившаяся при переходе электрона мишени (2, рис. 3.3, б) в основное состояние возбужденного атома, передается электрону, оказавшемуся на возбужденном уровне (1, рис. 3.3, б). При этом условие появления эмиссии:  $E_v > \Phi$ , где  $E_v$  – энергия возбуждения атома. Вырывание электронов путем оже-деактивации осуществляется преимущественно при облучении мишеней из тугоплавких металлов ионами инертных газов. При этом  $\gamma_n$  в интервале  $E_n$  от единиц до десятков кэВ практически не зависит от  $E_u$ . При  $E_u$ , близких к  $2\Phi$ , или  $E_v$ , близких к  $\Phi$ , коэффициент  $\gamma_n$  может заметно зависеть от температуры  $T$  мишени. В случае монокристаллической мишени  $\gamma_n$  в значительной мере определяется гранью кристалла, из которой наблюдается ЭИЭ.

Форма энергетического спектра эмитируемых электронов (рис. 3.4) зависит от распределения электронов по энергиям в зоне проводимости

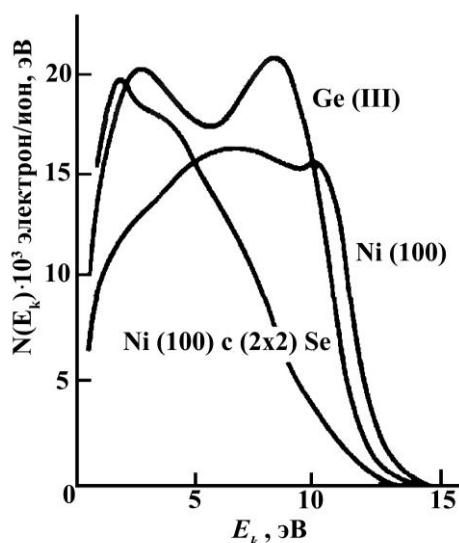


Рис. 3.4. Энергетические спектры электронов при потенциальном вырывании их ионами гелия  $He^+$  с энергией 5 эВ из различных мишеней:  $Ni(100)$  с  $(2 \times 2) Se$  – на грани  $(100)$  никеля  $Ni$  адсорбирован селен  $Se$ , образующий кубическую решетку с размерами  $2 \times 2$

металла (или в валентной зоне полупроводника) и может быть использована для ее определения. Максимальная энергия в спектре приближается к  $(E_u - 2\Phi)$ .

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). При бомбардировке тугоплавких металлов ионами тяжелее  $Li^+$  –  $E_n > 1$  кэВ; для диэлектриков, например щелочно-галогидных кристаллов,  $E_n \sim 0,1-0,2$  кэВ (рис. 3.5, а,  $K^+ \rightarrow W$ ). При энергиях выше порога коэффициент кинетического выбивания  $\gamma_k$  растет, выходит на плато и далее уменьшается. Для ионов изотопов  $H_1^+$  максимум эмиссии наблюдается при  $E = 100$  кэВ, при этих энергиях дан-

ных ионов максимальное значение  $\gamma_k$  для металлов  $\sim 1,5$  (рис. 3.5, б). Для более тяжелых ионов при  $E$  порядка нескольких МэВ значение  $\gamma_k$  может достигать многих десятков и зависит от состояния поверхности.

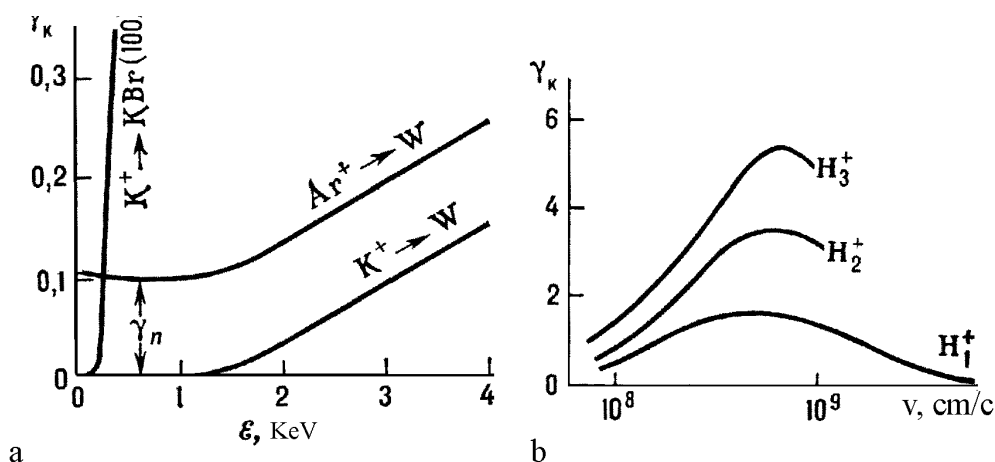


Рис. 3.5. Зависимости коэффициента кинетического выбивания  $\gamma_k$  от энергии ионов аргона  $Ar^+$  и калия  $K^+$  для вольфрама  $W$  и соединения  $KBr$  (а) и от скорости при бомбардировке меди  $Cu$  ионами изотопов водорода (б)

В вакуум выходят как электроны атомов мишени, так и самих бомбардирующих частиц. Некоторое количество электронов возбуждается быстрыми атомами отдачи. В случае монокристаллов  $\gamma_k$  различны для разных граней и немонотонно зависят от угла падения ионов. Распределение эмитированных электронов по энергиям при кинетическом выбивании имеет максимум ( $\sim 1-3$  эВ) и протяженный спад, на котором выделяются пики и ступеньки, связанные с оже-переходами в соударяющихся частицах и другими процессами (рис. 3.6).

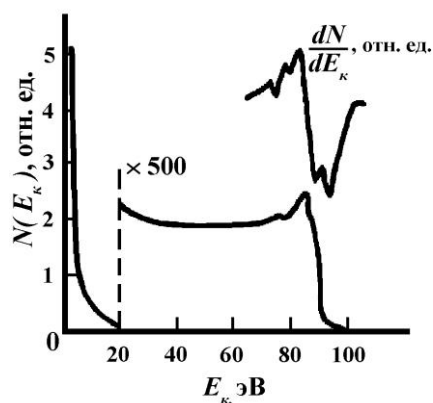


Рис. 3.6. Энергетический спектр электронов при ИЭЭ (кинетическое выбивание)

Потенциальная и кинетическая ИЭЭ металлов разделены в пространстве и во времени. При подлете ионов к поверхности сначала происходит их нейтрализация и испускаются электроны, обуславливающие потенциальную ИЭЭ. Затем при соударениях атомных частиц возникают электроны, обуславливающие кинетическую ИЭЭ. Обычно кинетическая и потенциальная ИЭЭ аддитивны, то есть  $\gamma = \gamma_n + \gamma_k$ , однако эта аддитивность наблюдается не всегда, например, она может не иметь места в случае облучения диэлектриков и тонких пленок сложного состава. Кроме того, необхо-

димо иметь в виду, что при бомбардировке металлической поверхности интенсивным ионным пучком может происходить разогревание материала и зарядка поверхности, если на ней присутствуют диэлектрические пленки или хотя бы «островки» таких пленок. Процессы разогрева и зарядки поверхности приводят к появлению термоэлектронной и полевой электронной эмиссий, которые дополняют и в то же время искажают ИЭЭ.

### 3.2.3. Фотоэлектронная эмиссия (ФЭЭ)

ФЭЭ – частный случай известного из вузовского курса общей физики *фотоэффекта*, а именно *внешний фотоэффект* – испускание электронов твердыми телами и жидкостями под действием электромагнитного излучения в вакуум или другую среду. Практическое значение имеет ФЭЭ из твердых тел в вакуум. К основным закономерностям ФЭЭ относятся:

- 1) количество испускаемых электронов пропорционально интенсивности излучения;
- 2) для каждого вещества при определенном состоянии его поверхности и температуре  $T = 0$  К существует порог – минимальная частота  $\omega_0$  (максимальная длина волны  $\lambda_0$ ) излучения, ниже (выше) которой ФЭЭ не возникает;
- 3) максимальная кинетическая энергия фотоэлектронов линейно возрастает с частотой излучения  $\omega$  и не зависит от его интенсивности.

Данные закономерности 100 лет назад были объяснены А. Эйнштейном на основе формулы, представляющей собой, по существу, закон сохранения энергии:

$$h\omega = \Phi + \frac{mv^2}{2}, \quad (3.7)$$

где  $\Phi$  – работа выхода электрона из металла, второе слагаемое в правой части – кинетическая энергия вылетевшего из металла электрона. Порог ФЭЭ для металлов определяется соотношением  $h\omega_0 = \Phi$ .

ФЭЭ – результат трех последовательных во времени процессов:

- а) поглощения фотона и как результат – рождение фотоэлектрона с высокой (по сравнению со средней энергией электронов внутри металла) энергией внутри объема облучаемого материала;
- б) движения этого электрона к поверхности, при этом часть его начальной энергии может рассеяться;
- в) выхода электрона в другую среду (в частности, в вакуум) через поверхность раздела.

Количественно ФЭЭ характеризуют *квантовым выходом* ( $Y$ ) – числом вылетевших электронов, приходящихся на один фотон, падающий на поверхность. Величина  $Y$  зависит от свойств твердого тела, состояния его поверхности и энергии фотонов. Проиллюстрируем процессы формирования ФЭЭ с помощью энергетических схем (рис. 3.7), на которых тонкие волнистые стрелки соответствуют фотонам, прямые – электронам.

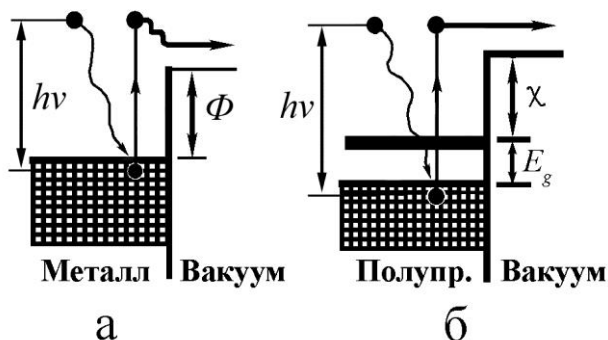


Рис. 3.7. Энергетические схемы фотоэлектронной эмиссии:  
 а – из металла;  
 б – из полупроводника с  $\chi > 2E_g$

ФЭЭ из металлов возникает, если энергия фотона  $\hbar\omega$  превышает *работу выхода металла*  $\Phi$  (рис. 3.7, а). Для чистых поверхностей большинства металлов  $\Phi > 3$  эВ, поэтому ФЭЭ из металлов (если  $\Phi$  не снижена специальными покрытиями поверхности) может наблюдаться от видимой до рентгеновской области спектра падающего электромагнитного излучения. Вблизи порога ФЭЭ

в видимой части спектра для большинства металлов  $Y \sim 10^{-4}$  электрон/фотон. Столь малое значение  $Y$  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 со свободными электронами, которых в металле много, и энергия фотоэлектрона быстро рассеивается в столкновениях со свободными электронами. Энергию, достаточную для совершения работы выхода, сохраняют только те фотоэлектроны, которые образовались вблизи поверхности на глубине, не превышающей 1 нм. Кроме того, малое значение  $Y$  для металлов обусловлено тем, что их поверхности сильно отражают видимое и ближнее УФ-излучения.

С увеличением энергии фотонов  $\hbar\omega$  квантовый выход  $Y$  из металлов медленно возрастает вплоть до  $\hbar\omega = 15$  эВ. При значении  $\hbar\omega \geq 15$  эВ коэффициент отражения поверхности металлов  $R$  резко падает (до  $\sim 5\%$ ), а энергия фотоэлектронов внутри металла возрастает. Поэтому  $Y$  быстро увеличивается, достигая для некоторых металлов (Pt, W, Sn, Ta, In, Be, Bi) значений 0,1–0,2 электрон/фотон. Случайные загрязнения могут сильно снизить  $\Phi$ , вследствие чего порог ФЭЭ сдвигается в сторону более длинных волн (из УФ в видимую область) и  $Y$  в этой области может сильно возрасти. Резкого увеличения  $Y$  и сдвига порога ФЭЭ металлов в

видимую область спектра можно достичь путем уменьшения работы выхода поверхности, то есть покрытия чистой поверхностью металла монослоем электроположительных атомов или молекул (Cs, Rb и др.), образующих на поверхности дипольный электрический слой.

В полупроводниках и диэлектриках (рис. 3.7, б) порог ФЭЭ

$$\hbar\omega_0 = E_g + \chi, \quad (3.8)$$

где  $E_g$  – ширина запрещенной зоны; параметр  $\chi$  – *спродство полупроводника к электрону* – величина потенциального барьера для выхода в вакуум электронов, перешедших из валентной зоны в зону проводимости. В собственных (нелегированных) полупроводниках электронов проводимости (свободных) мало, поэтому в них, в отличие от металлов, рассеяние энергии фотоэлектронов на электронах проводимости роли не играет. В этих материалах фотоэлектрон теряет энергию при взаимодействии с электронами валентной зоны (при этом может происходить ударная ионизация остовных атомов) или с тепловыми колебаниями кристаллической решетки (рождение *фононов*).

Скорость рассеяния энергии и глубина, с которой фотоэлектроны могут выйти в вакуум, зависят от величины  $\chi$  и от соотношения  $E_g$  и  $\chi$ . Если  $2E_g < \chi$ , то фотоэлектрон с начальной кинетической энергией  $\geq \chi$  рождает электронно-дырочную пару. Длина пробега на рассеяние энергии в таком акте ( $\sim 1$ – $2$  нм) во много раз меньше глубины проникновения излучения в кристалл ( $0,1$ – $1$  мкм). В этом случае подавляющая часть фотоэлектронов по пути к поверхности теряет энергию и не выходит в вакуум. В этих материалах вблизи порога ФЭЭ  $Y \sim 10^{-6}$  электрон/фотон и даже на относительно большом расстоянии от порога ( $\hbar\omega = \hbar\omega_0 + 1$  эВ) все еще не превышает  $10^{-4}$  электрон/фотон.

Если  $E_g > \chi$ , а энергии оптических фононов в твердом теле  $\sim 10^{-2}$  эВ, то фотоэлектроны затрачивают энергию на рождение оптических фононов, при этом энергия фотоэлектронов рассеивается в полупроводнике на длине пробега  $l$  всего  $\sim 15$ – $30$  нм. Поэтому даже если снизить  $\chi$  полупроводника до 1 эВ, ФЭЭ вблизи порога остается малой. В диэлектрических кристаллах щелочно-галогенидных соединений, где длина пробега  $\sim 50$ – $100$  нм,  $\chi$  невелико, поэтому  $Y$  резко возрастает от самого порога ФЭЭ и достигает высоких значений.

Очистка поверхности полупроводника в сверхвысоком вакууме, нанесение на нее монослоев атомов или молекул, снижающих  $\chi$ , и специальное легирование позволяют создать в тонком приповерхностном слое сильное внутреннее электрическое поле. Это поле ускоряет фотоэлектроны и уменьшает работу выхода так, что  $E_g > \Phi$ . При этом высота потенциального барьера  $\chi$  может стать ниже уровня дна зоны проводимости в объеме кристалла. Это обеспечивает выход в вакуум значительного числа

термализованных электронов с большой глубины (до одного микрона).

### 3.2.4. Полевая электронная эмиссия (ПЭЭ)

ПЭЭ (синонимы: автоэлектронная, электростатическая, туннельная эмиссия) – это явление испускания электронов проводящими твердыми и жидкими телами под воздействием внешнего электростатического поля  $E$  достаточно высокой напряженности ( $E \sim 10^7\text{--}10^8$  В/см). Впервые обнаружена Р.У. Вудом в 1929 г. 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 квантово-механического туннельного эффекта.

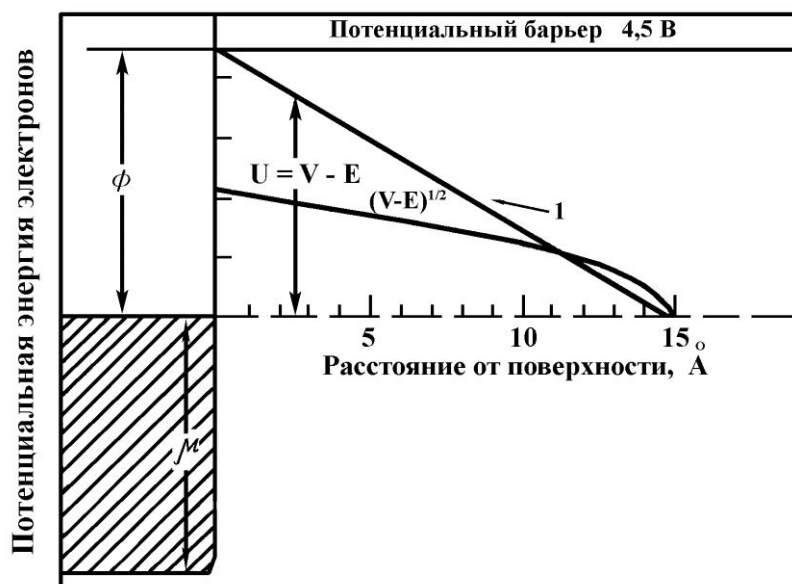


Рис. 3.8. Потенциальная энергия электронов в металле в присутствии внешнего поля и без него, без учета сил изображения и в предположении абсолютной чистоты поверхности:

$\Phi$  – работа выхода электрона;  $\mu$  – химический потенциал;  
 $E$  – кинетическая энергия;  $V$  – потенциальная энергия;  
 $I$  – результирующий потенциал. Приложенное поле  $F = 3 \cdot 10^7$  В/см

Упрощенное представление о ПЭЭ и туннельном эффекте можно получить путем рассмотрения диаграммы потенциальной энергии электронов в металле и граничащем с этим металлом вакууме при наличии и отсутствии внешнего электрического поля (рис. 3.8). На рис. 3.8 принято, что энергия высшего заполненного электронами уровня, отсчитываемая от минимума потенциала (от энергии Ферми  $E_F$  вглубь металла),

равна химическому потенциалу электронов в металле  $\mu$  (напомним, что *химический потенциал* определяется как энергия состояния, вероятность заполнения которого равна  $1/2$ ; для металлов при  $T = 0$  К  $\mu$  и  $E_F$  совпадают). Электроны, заполняющие состояния зоны проводимости под уровнем Ферми, образуют ферми-жидкость (один из терминов, обозначающих совокупность свободных, точнее квазисвободных, электронов проводимости в металле). Плотность состояний на «поверхности» этой жидкости намного больше, чем на дне зоны проводимости, так что можно считать, что большинство электронов располагается на энергетических уровнях вблизи  $E_F$  и туннелирование происходит в основном с уровня Ферми. В отсутствие внешнего поля электроны удерживаются в металле полубесконечным потенциальным барьером (обусловленным положительным зарядом неподвижных атомных ядер в узлах кристаллической решетки), поэтому электрон может покинуть металл, только пройдя над барьером. Наличие электростатического поля  $F$  на поверхности и вблизи нее вызывает изменение ширины этого барьера. Суженный и суженный потенциальный барьер  $u = V - E$  создает предпосылки для туннелирования. Вероятность прохождения сквозь барьер определяется выражением

$$P = \text{const} \cdot \exp\left[-(2^{3/2} m^{1/2} / \hbar) \int_0^l (V - E)^{1/2} dx\right], \quad (3.9)$$

где  $m$  – масса частицы;  $\hbar$  – постоянная Планка;  $E$  и  $V$  – кинетическая и потенциальная энергии соответственно;  $l$  – ширина барьера. Из рис. 3.8 видно, что множитель, описывающий форму барьера  $(V - E)^{1/2}$ , имеет приблизительно треугольную форму, следовательно, соответствующая ему площадь

$$A \approx \frac{1}{2} \Phi^{1/2} \cdot \Phi / F \approx \frac{1}{2} \Phi^{3/2} / F. \quad (3.10)$$

Для электронов, находящихся на поверхности жидкости Ферми, вероятность прохождения

$$P = \text{const} \cdot \exp\left[-(2^{3/2} m^{1/2} / \hbar) \Phi^{3/2} / F\right]. \quad (3.11)$$

Умножив  $P$  на число электронов, приходящих на единицу площади поверхности в единицу времени, получим плотность тока полевой эмиссии  $J$ . Строгое рассмотрение зависимости плотности тока от напряженности поля дает:

$$J = 6,2 \cdot 10^{-6} (E_F / \Phi)^{1/2} (E_F + \Phi^{-1} F^2 \exp(-6,83 \cdot 10^7 \Phi^{3/2} / F)). \quad (3.12)$$

Простую модель (представленную рис. 3.8 и формулами (3.9)–(3.12)) можно усложнить путем учета сил зеркального изображения электрона, покидающего металл. На рис. 3.9 на примере вольфрама показано изме-

нение потенциальной энергии электрона у поверхности металла в случае учета сил изображения и наличия монослоя адсорбированного газа.

Потенциал сил зеркального изображения уменьшает высоту барьера за счет снижения работы выхода на величину  $e^{3/2}F^{1/2}$  (эту величину называют *поправкой Шотки*). Внося эту поправку в экспоненциальную часть уравнения (3.12), можно получить следующее выражение для плотности тока:

$$J = 1,54 \cdot 10^{-6} (F^2 / \Phi) t^2(y) \cdot \exp[-6,83 \cdot 10^7 \Phi^{3/2} f(y) / F], \quad (3.13)$$

где  $f(y)$  и  $t(y)$  – медленно меняющиеся эллиптические функции безразмерного параметра:

$$y = e^{3/2} F^{1/2} / \Phi, \quad (3.14)$$

функции  $f(y)$  и  $t(y)$  табулированы.

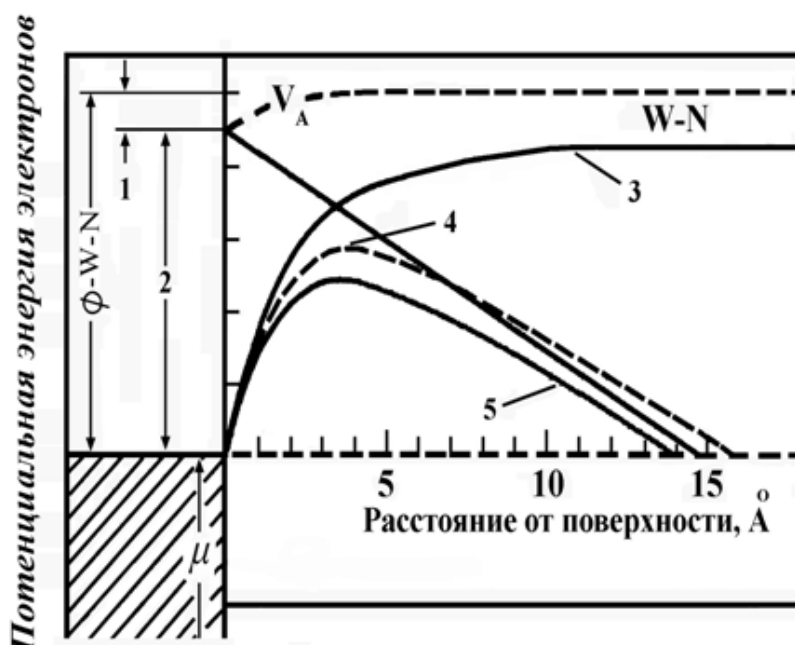


Рис. 3.9. Потенциальная энергия электронов вблизи поверхности металла с учетом потенциала изображения в присутствии внешнего поля и без него.

Показаны барьеры для чистого металла и металла с дипольным слоем атомов адсорбированного газа (азота):

$V_A$  – вклад дипольного слоя в суммарный потенциал; 1 – контактный потенциал;

2 – работа выхода чистого вольфрама; 3 – потенциал сил зеркального

изображения; 4 – эффективный потенциал системы «поверхность вольфрама – монослой азота»; 5 – эффективный потенциал чистой поверхности W

Уравнение (3.13) подтверждено количественно в эксперименте в широком диапазоне значений  $J$ . Его можно записать в виде

$$I / V^2 = a \exp[-b\Phi^{3/2} / (cV)], \quad (3.15)$$

где  $a$ ,  $b$  и  $c$  – постоянные;  $I$  – ток эмиссии;  $V$  – приложенный потенциал,



связанный с  $F$  соотношением  $F = cV$ . Из (3.15) следует, что график зависимости  $\ln(I/V^2)$  от  $I/V$  должен быть прямой линией с наклоном к оси, равным  $I/V$  (его часто называют графиком Фаулера–Нордгейма). Эта графическая зависимость была проверена во многих экспериментах и легла в основу полевого метода измерения работы выхода электрона, хотя соотношение (3.11), строго говоря, применимо только к абсолютно чистой эмитирующей поверхности.

Чтобы учесть наличие адсорбата, потенциальный барьер должен быть модифицирован включением в него *дополнительной потенциальной ямы*. Эта задача решена в одномерной модели ПЭЭ из металла со свободными электронами при наличии на поверхности как заряженных, так и нейтральных адсорбатов. Эмиссия из металла в присутствии адсорбата рассматривается в этой модели с использованием потенциала, показанного на рис. 3.10.

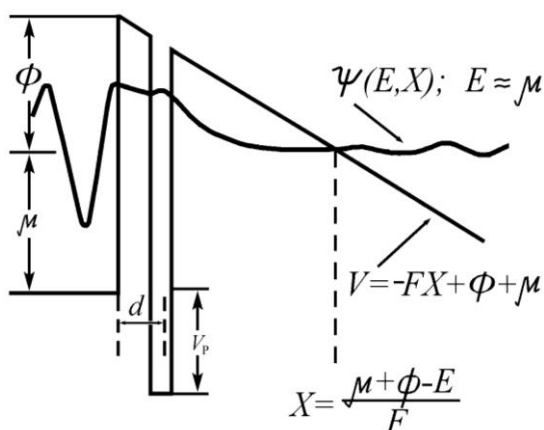


Рис. 3.10. Одномерный одноэлектронный псевдопотенциал, используемый при описании полевой эмиссии из металла в присутствии адсорбированного атома:

$d$  – расстояние от адатома до поверхности;  $V_p$  – разность потенциалов между дном зоны проводимости и основным состоянием адатома;  $\psi(E, X)$  – электронная волновая функция на расстоянии  $X$  от поверхности

Эта модель интересна тем, что она предсказывает некоторые эффекты, например резонансы в вероятности эмиссии в случае металлических адсорбатов, что приводит к дополнительному пику или ступеньке в энергетическом спектре эмитируемых электронов, а также усилению эмиссионного тока и уменьшению наклона графика Фаулера–Нордгейма при полях  $F > 5 \cdot 10^7$  В/см.

### 3.2.5. Термоэлектронная 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. Минимальная энергия, необходимая для этого, называется *работой выхода* и определяется соотношением:

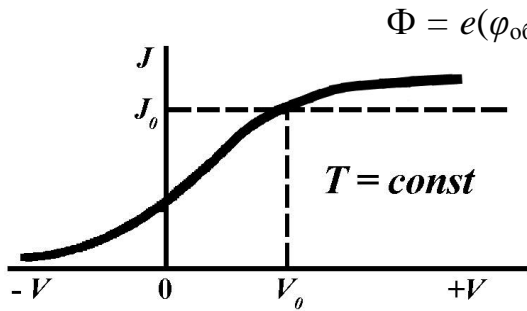


Рис. 3.11. Зависимость плотности термоэлектронного тока  $J$  от напряжения  $V$  между эмиттером и анодом

$$\Phi = e(\varphi_{\text{об}} - \varphi_{\text{вак}}) - E_F, \quad (3.16)$$

где  $e$  – заряд электрона;  $\varphi_{\text{об}}$ ,  $\varphi_{\text{вак}}$  – соответственно электростатические потенциалы в вакууме и объеме твердого тела;  $E_F$  – энергия Ферми. Число электронов, способных выйти за пределы твердого тела в условиях термодинамического равновесия, в соответствии с распределением Ферми–Дирака при температуре  $\sim 300$  К ничтожно мало и экспоненциально возрастает с ростом темпе-

ратуры. Поэтому ток ТЭЭ заметен только для нагретых тел. 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  $J = J_0$ , а при дальнейшем увеличении  $V$  – слабо растет (рис. 3.11).

Плотность тока насыщения  $J_0$  можно вычислить по формуле Ричардсона–Дэшимана:

$$j_0 = AT^2 \exp(-\Phi / kT). \quad (3.17)$$

Здесь  $A = A_0(1 - r)$ , где  $r$  – усредненный по энергиям коэффициент отражения электронов от поверхности;  $\Phi$  – работа выхода электрона;  $A_0 = 4\pi e k^2 m / \hbar^3 = 120,4 \text{ А/см}^2\text{К}^2$ ;  $e$  – заряд;  $m$  – масса. Формула (3.17) получена в предположении, что поверхность эмиттера однородна и что электронный газ в нем находится в состоянии термодинамического равновесия. В действительности равновесие нарушается отбором тока и проникновением внешнего электрического поля в эмиттер, а также зависимостью  $\Phi$  от  $T$ . Поэтому  $\Phi$  и  $A$ , определяемые из зависимости  $j(T)$ , не являются константами вещества. Для большинства чистых металлов учет указанных факторов приводит к значениям  $A$  от 15 до  $350 \text{ А/см}^2\text{К}^2$ .

Формула (3.17) применима для описания ТЭЭ как из металлов, так и полупроводников (ПП). Однако влияние температуры, электрического поля, примесей в эмиттере и т. п. на эмиссионный ток и на величины  $\Phi$  и  $A$  в случае полупроводников существенно иное, чем в случае металлов. Различия обусловлены малой концентрацией электронов проводимости и наличием локализованных поверхностных электронных состояний, влияющих на расположение уровня Ферми  $E_F$  для поверхности ПП

вплоть до его «закрепления» в некоторой точке запрещенной зоны. При этом ни  $E_F$  на поверхности ПП, ни  $\Phi$  не зависят от  $E_F$  в объеме (т. е. от типа и концентрации легирующей примеси). Такое закрепление реализуется обычно в кристаллах с ковалентной связью (германий Ge, кремний Si и др.), в этом случае характер ТЭЭ такой же, как и из металлов. На чистых поверхностях ионных кристаллов структура поверхностных состояний такова, что уровень Ферми на поверхности может перемещаться внутри запрещенной зоны, следуя за его положением в объеме. Поэтому при изменении типа и концентрации примесей в объеме ПП изменяются  $\Phi$  и величина тока ТЭЭ. Кроме того, электрическое поле в таких ПП не экранируется зарядом поверхностных состояний, а проникает в эмиттер на значительную глубину.

Поверхность большинства эмиттеров неоднородна, на ней существуют «пятна» с разной работой выхода. Между ними возникают контактная разность потенциалов и электрические поля пятен. Эти поля создают дополнительные потенциальные барьеры для эмиттируемых электронов, что приводит к более сильной зависимости тока от анодного напряжения и увеличению зависимости тока от  $T$ .

ТЭЭ лежит в основе работы термоэлектронных катодов электронных пушек (разд. 2.3.2) и применяется во многих электровакуумных и газоразрядных приборах, в промышленных установках.

### 3.3. Ионная эмиссия (ИЭ)

*Ионной эмиссией (ИЭ)* называют испускание положительных и отрицательных ионов поверхностью твердого тела под влиянием какого-либо воздействующего на твердое тело фактора. Происходит ИЭ в результате получения атомами или молекулами приповерхностных слоев твердого тела энергии, достаточной для преодоления сил, удерживающих их в составе твердого тела, и приобретения заряда. Известны следующие факторы возбуждения ионной эмиссии разных видов:

1. Бомбардировка поверхности ускоренными ионами или атомами с энергией 1–10 кэВ приводит к выбиванию частиц из поверхностного слоя (распылению поверхности); в случае бомбардировки ионами это явление называют *ионно-ионной* или *вторичной ионной эмиссией (ВИЭ)*.
2. Электрические поля напряженностью  $\sim 10^7$ – $10^8$  В/см у поверхности вызывают *полевую ионную эмиссию (ПИЭ)*. При этом образуются одно- и многозарядные положительные ионы.
3. Нагревание материала сопровождается тепловым испарением (*сублимацией*) его атомов с поверхности и(или) *термической десорбции*.

*ей* (термодесорбция (ТД)) – процессом, в котором адсорбированные на поверхность атомы и(или) молекулы получают от тепловых колебаний атомов твердого тела энергию, достаточную, чтобы уйти из адсорбционной потенциальной ямы и покинуть поверхность. В процессе удаления от поверхности десорбированные и сублимированные атомы и молекулы претерпевают *поверхностную ионизацию (ПИ)*. Совокупность явлений сублимации, термодесорбции и поверхностной ионизации называют *термоионной эмиссией (ТИЭ)*. При этом испускаются только однократно заряженные ионы.

4. Облучение материала фотонами (в том числе лазерным излучением и рентгеновскими лучами) может сопровождаться удалением частиц с поверхности, часть которых испускается в виде ионов. Это *фотонно-ионная эмиссия (ФИЭ)*, которую в случае фотонов высоких энергий называют также *радиационно-стимулированной ионной эмиссией (РСИЭ)*.
5. Облучение материала электронами может вызывать *электронно-ионную эмиссию (ЭИЭ)*.

Все перечисленные явления широко используются для получения информации о поверхности твердого тела. Например, на основе ПИЭ созданы микроскопы для изучения структуры поверхности; ВИЭ лежит в основе метода энерго-масс-спектрометрии вторичных ионов (ЭМСВИ) для исследований изотопного и химического состава поверхности; на основе термоионной эмиссии создана термодесорбционная спектроскопия, позволяющая судить об энергии связи атомов на поверхности и т. д.

### **3.3.1. Ионное распыление и вторичная ионная эмиссия**

Явление вторичной ионной эмиссии, как уже сказано, наблюдают при ионной бомбардировке поверхности преимущественно с энергией ионов 1–10 кэВ. В силу чрезвычайно широкого использования ионной бомбардировки в различных аспектах диагностики поверхности остановимся коротко на сопровождающих ее явлениях и процессах. Основными из них являются следующие:

- объемное и поверхностное рассеяние бомбардирующих ионов (в том числе с изменением их зарядового состояния);
- эмиссия заряженных и нейтральных частиц и их комплексов: распыление, ВИЭ, ионно-электронная эмиссия (ИЭЭ), ионно-стимулированная десорбция (ИСД) с поверхности твердого тела;
- испускание электромагнитного излучения с широким спектром частот (ионолюминесценция, ионно-фотонная эмиссия (ИФЭ), рентгеновское излучение);

- различные радиационные процессы, в т. ч. образование дефектов, как в объеме твердого тела, так и на его поверхности.

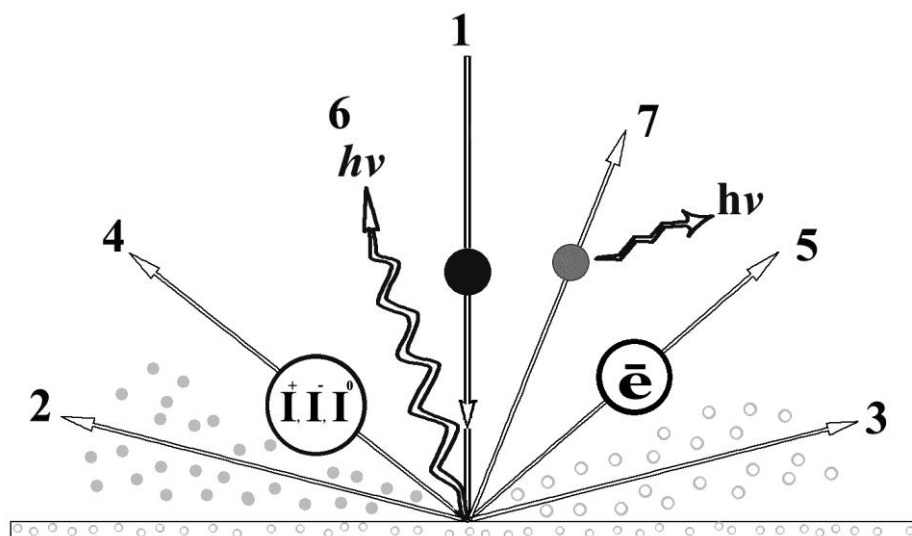


Рис. 3.12. Схема основных процессов, обусловленных ионной бомбардировкой твердого тела. Показаны различные виды эмиссий заряженных и нейтральных частиц:

- 1 – бомбардирующий ион; 2 – объемное и поверхностное рассеяние бомбардирующих ионов (в том числе с изменением их зарядового состояния); 3 – эмиссия заряженных и нейтральных частиц и их комплексов: распыление, ионно-стимулированная десорбция (ИСД) с поверхности твердого тела; 4 – вторичная ионная эмиссия (ВИЭ); 5 – ионно-электронная эмиссия (ИЭЭ); испускание электромагнитного излучения с широким спектром частот; 6 – ионолюминесценция, рентгеновское излучение; 7 – ионно-фотонная эмиссия (ИФЭ)

На рис 3.12 показана схема перечисленных выше процессов и явлений. Первый этап всех этих процессов – элементарный акт столкновения иона с атомом твердого тела, результатом чего является перераспределение энергии и импульса бомбардирующего иона между рассеянным ионом и атомом мишени. Акт столкновения приводит к возникновению каскадов атомных столкновений, близких к изотропным, и протяженных в пространстве и во времени последовательностей столкновений определенной направленности, связанной с кристаллографическими особенностями твердого тела (например, *фокусоны*, динамические *краудионы*), а также процессов, сопровождающих перестройку электронных оболочек сталкивающихся атомов, что и обуславливает всю совокупность вторичных процессов (более подробно они рассмотрены в разделе 4).

Для характеристики эмиссионных явлений вводятся экспериментально измеряемые параметры. Так, для характеристики ВИЭ вводятся следующие величины:

- коэффициент выхода вторичных ионов, или *коэффициент вторичной ионной эмиссии*  $K_i$ , определяемый соотношением

$$K_i = N_i/N_0, \quad (3.18)$$

где  $N_i$ ,  $N_0$  – соответственно число вторичных и бомбардирующих ионов;

- *степень ионизации*  $\alpha$ , определяемая как отношение числа ионов  $N_i$  в общем потоке вторичных частиц к числу всех атомных частиц в этом потоке  $N_B$ :

$$\alpha = N_i/N_B; \quad (3.19)$$

- *коэффициент распыления поверхности*  $S$  определяется как

$$S = N_B/N_0. \quad (3.20)$$

Перечисленные параметры, очевидно, связаны между собой соотношением

$$K_u = \alpha \cdot S. \quad (3.21)$$

Теории процессов, ответственных за величину параметров, введенных формулами (3.18)–(3.21), посвящен раздел 4 настоящего пособия.

### 3.3.2. Полевая ионная эмиссия (ПИЭ)

Явление ПИЭ рассматривается как совокупность явлений *десорбции (и(или) испарения) полем* с последующей *полевой ионизацией*.

*Десорбция полем* – удаление адсорбированных на поверхности твердого тела атомов или молекул сильным электрическим полем (напряженностью  $E \sim 10^7$ – $10^8$  В/см). Это явление наблюдается в широком интервале температур, в том числе при сколь угодно низких. Удаление сильным полем собственных атомов поверхности твердого тела называется *испарением полем*. Наиболее полно данный вид десорбции изучен с металлических подложек в поле, ускоряющем положительные ионы. Десорбцию и испарение полем можно рассматривать как термическое испарение атомов, преодолевающих потенциальный барьер, сниженный сильным электрическим полем. Таким образом, ПИЭ можно рассматривать и как поверхностную ионизацию атомов при десорбции и испарении полем.

Для частиц с относительно низкой энергией ионизации и для не слишком низких температур теория удовлетворительно определяет кратность заряда ионов и объясняет наблюдаемую связь между десорбирующим полем  $E$  и температурой  $T$  для одной и той же скорости десорбции:

$$E = (ne)^{-3}[\Lambda + I_n - n\Phi - kT\ln(\tau/\tau_0)], \quad (3.22)$$

где  $n$  – кратность ионизации;  $e$  – заряд электрона;  $\Lambda$  – теплота сублимации адсорбированного вещества;  $I_n$  – полная энергия  $n$ -кратной ионизации удаляемой частицы;  $\Phi$  – работа выхода поверхности;  $\tau_0$  – период колебания частицы в потенциальной яме;  $\tau$  – среднее время преодоления частицей энергетического барьера высотой

$$Q = \Lambda + I_n - n\phi 10^8 - (n^3 e^3 E)^{1/2}. \quad (3.23)$$

Для больших энергий ионизации и для низких температур, когда термическое возбуждение не обеспечивает преодоления барьера, привлекаются представления о туннельном «просачивании» ионов через барьер (*туннельный эффект*). При этом учитываются проникновение поля в проводник и поляризуемость поверхностных атомов. Явление десорбции полем позволяет определить энергию связи адсорбированных частиц с матрицей. Это явление также используется для холодной очистки образцов (острий) в *полевой эмиссионной микроскопии* как один из методов получения интенсивных ионных пучков в ионных источниках.

#### *Полевая ионизация (ПИ) вблизи поверхности металла*

ПИ – процесс ионизации атомов и молекул газа в сильных электрических полях. Связанный в атоме электрон можно представить как находящийся в потенциальной яме (рис. 3.1, *а*). При включении электрического поля напряженностью  $E$  к начальной потенциальной энергии электрона  $V_0(x)$ , находящегося в точке  $x$ , добавляется потенциальная энергия  $eEx$ , где  $e$  – заряд электрона. Вследствие этого потенциальная яма становится асимметричной: с одной ее стороны образуется потенциальный барьер конечной ширины  $x_1 - x_2$  (рис. 3.13, *б*), сквозь который электрон может «просочиться», т. е. возникает *туннельный эффект*, и будет возможна ионизация с нижнего (основного) уровня атома.

Вероятность  $W(V, E)$  туннелирования электрона сквозь потенциальный барьер определяется формулой

$$W(V, E) = \exp \left\{ -\frac{4\pi}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m[V(x) - E]} dx \right\}, \quad (3.24)$$

где  $V(x) = V_0(x) + eEx$  и  $E$  – соответственно потенциальная и полная энергия электрона;  $m$  – его масса. Вероятность туннелирования  $W(V, E)$  резко увеличивается при уменьшении площади барьера над прямой  $x_1 - x_2$ . Это происходит при увеличении напряженности поля  $E$  или при повышении энергии электрона в атоме за счет какого-либо другого возбуждения. Так, вероятность ПИ атома водорода из основного состояния достигает заметной величины лишь при  $E \sim 10^8$  В/см, а из возбужденных состояний – уже при  $E \sim 10^6$  В/см. Наиболее полно ПИ исследована

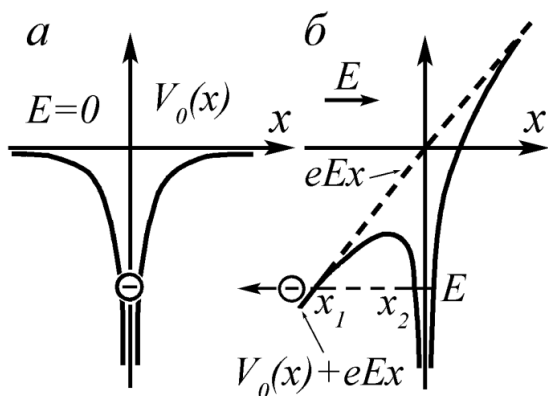


Рис. 3.13. Диаграммы потенциальной энергии электронов в атоме в свободном пространстве без поля (а) и при наличии поля (б)

превышает некоторое критическое расстояние  $x_{кр}$  (рис. 3.14). Это связано с тем, что при обычных температурах для осуществления туннельного перехода электрона в металл необходимо, чтобы основной уровень энергии электрона в атоме был поднят электрическим полем хотя бы до уровня Ферми в металле.

Если атом приблизится к поверхности на  $x < x_{кр}$ , то уровень энергии электрона в атоме окажется ниже уровня Ферми в металле, и вероятность туннелирования  $W$  резко уменьшится. С другой стороны, удаление атома от поверхности металла на  $x > x_{кр}$  также приводит к резкому уменьшению  $W$ . Поэтому ПИ практически имеет место в пределах некоторой области вблизи  $x_{кр}$ .

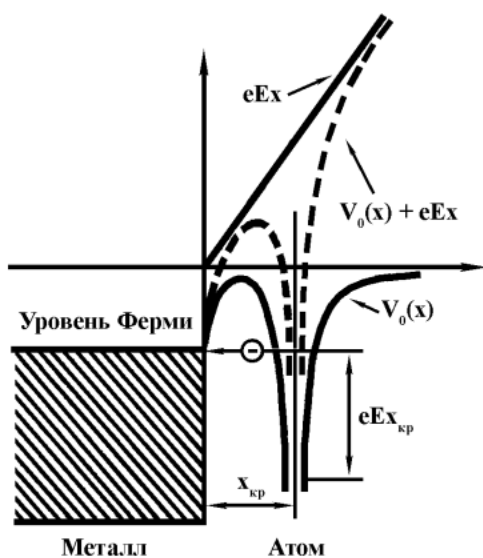


Рис. 3.14. Диаграмма потенциальной энергии электрона в атоме в сильном электрическом поле у поверхности металла

вблизи поверхности металла, в основном благодаря ее использованию в полевом ионном микроскопе. Вероятность ПИ у поверхности металла оказывается значительно большей, чем в свободном пространстве при той же напряженности поля, что обусловлено действием электростатических сил «изображения», снижающих потенциальный барьер. Однако ПИ вблизи поверхности металла возможна лишь в том случае, когда расстояние атома от поверхности

превышает некоторое критическое расстояние  $x_{кр}$  (рис. 3.14). Это связано с тем, что при обычных температурах для осуществления туннельного перехода электрона в металл необходимо, чтобы основной уровень энергии электрона в атоме был поднят электрическим полем хотя бы до уровня Ферми в металле. Если атом приблизится к поверхности на  $x < x_{кр}$ , то уровень энергии электрона в атоме окажется ниже уровня Ферми в металле, и вероятность туннелирования  $W$  резко уменьшится. С другой стороны, удаление атома от поверхности металла на  $x > x_{кр}$  также приводит к резкому уменьшению  $W$ . Поэтому ПИ практически имеет место в пределах некоторой области вблизи  $x_{кр}$ . В рабочем режиме полевого ионного микроскопа полуширина этой области составляет 0,02–0,04 нм.

Явление ПИ применяется также при создании ионных источников для ионных пушек и масс-спектрометров. Достоинством таких источников является отсутствие в них высокотемпературных электродов, а также возможность избежать диссоциации молекул. Кроме того, с помощью таких ионных источников можно наблюдать специфические химические реакции, происходящие лишь в сильных электрических полях.



### 3.3.3. Термоионная эмиссия

Термоионную эмиссию (ТЭ), то есть эмиссию атомных частей с поверхности твердого тела при его нагревании до значительных температур, следует рассматривать как совокупность двух явлений: *термодесорбция* (ТД) + *поверхностная ионизация* (ПИ).

#### 3.3.3.1. Термодесорбция (ТД)

Частицы, адсорбированные на поверхности, и атомы самой поверхности, обладают определенной энергией связи с поверхностью. Процесс, в котором атом или молекула адсорбата получает от тепловых колебаний атомов поверхности энергию, достаточную, чтобы уйти из адсорбционной потенциальной ямы и покинуть поверхность, называется термической десорбцией. Увеличение температуры поверхности приводит к увеличению скорости десорбции, а десорбированные частицы могут быть обнаружены в газовой фазе (в вакуумной камере) при помощи обычных масс-спектрометров. Естественно, изучение зависимости скорости десорбции от температуры может дать информацию об энергии связи адсорбата (или, более точно, об энергии десорбции). Экспериментально наблюдалось, что скорость газовой выделенной заметно меняется с температурой, и, кроме того, может существовать несколько температур, при которых она достигает относительных максимумов. В предположении, что все адсорбированные атомы или молекулы занимают идентичные места и не взаимодействуют друг с другом, скорость десорбции описывается выражением

$$r_d = -d\Theta/dt = k_n \Theta^n = k_n^0 \Theta^n \exp(-E_d/k_B T), \quad (3.25)$$

где  $E_d$  – энергия активации десорбции;  $n$  – порядок кинетики десорбции;  $k_n$  – константа скорости десорбции;  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура поверхности. Соотношение (3.24) называют уравнением Пола́ни–Вигнера (Polanyi–Wigner).

#### *Смысл параметра $E_d$*

Для того чтобы покинуть поверхность, адсорбированная частица (атом или молекула) должна преодолеть активационный барьер для десорбции, называемый энергией десорбции  $E_d$ . Если частицы находятся в хемосорбированном состоянии, энергия десорбции равна сумме энергии химической связи и энергии активации адсорбции:  $E_d = E_a + E_{\text{хим}}$ . Если частица находится на поверхности в состоянии физической адсорбции, энергия десорбции равна просто энергии активации адсорбции:  $E_d = E_a$ . В общем случае  $E_d$  может зависеть от величины покрытия адсорбата, тогда выражение для  $r_d$  значительно усложняется по сравнению с (3.24).

### Смысл параметра $n$

Порядок кинетики десорбции  $n$  дается величиной показателя степени в выражении (3.24).

1. Если  $n = 0$  (кинетика нулевого порядка), скорость десорбции не зависит от покрытия, то есть является постоянной при данной температуре. Кинетика нулевого порядка наблюдается в случае квазиравновесного сосуществования разреженного двумерного газа адатомов и доменов двумерной твердой фазы. Она также имеет место при десорбции из однородной многослойной пленки.
2. Если  $n = 1$  (кинетика первого порядка), скорость десорбции пропорциональна  $\Theta$ . Это соответствует наиболее простому случаю, когда отдельные атомы десорбируются прямо и независимо из своих адсорбционных мест. Константа скорости кинетики первого порядка  $k_1^0$  имеет размерность частоты:  $\text{с}^{-1}$ . Эта частота, называемая *частотой попыток (attempt frequency)*  $\nu_0$ , по порядку величины соответствует частоте колебаний кристаллической решетки ( $\sim 10^{13} \text{ с}^{-1}$ ). Часто используется обратная величина  $\tau = 1/\nu_0$ , называемая *средним временем нахождения* в адсорбционном состоянии или *средним временем жизни на поверхности*.
3. Если  $n = 2$  (кинетика второго порядка), скорость десорбции пропорциональна  $\Theta^2$ . Это случай ассоциированной молекулярной десорбции, когда десорбирующаяся молекула образуется из двух радикалов, занимающих изначально отдельные адсорбционные места.

Следует отметить, что в реальности сложные кинетики могут приводить к различным порядкам десорбции, включая нецелые. Наиболее общие случаи зависимости изменения величины покрытия адсорбата от времени, рассчитанные для кинетик десорбции проиллюстрированы на рис. 3.15. Для нулевого порядка кинетики (рис. 3.15, а) зависимость величины покрытия от времени дается выражением

$$\Theta = \Theta_0 \left( 1 - \frac{k_0^0 \exp(-E_d/k_B T)}{\Theta_0} t \right), \quad (3.26)$$

размерность константы  $[k_0^0] = [\text{монослой/секунда}]$ ,  $\Theta_0 = 1$  монослой.

Для кинетики первого порядка (рис. 3.15, б)

$$\Theta = \Theta_0 \exp[k_1^0 \exp(-E_d/k_B T) \cdot t], \quad (3.27)$$

размерность константы  $[k_1^0] = [1/\text{секунда}]$ .

Для кинетики второго порядка (рис. 3.15, в):

$$\Theta = \frac{\Theta_0}{1 + k_2^0 \exp(-E_d/k_B T) \cdot t}, \quad (3.28)$$

размерность константы  $[k_2^0] = [1/\text{монослой} \cdot \text{секунда}]$ .

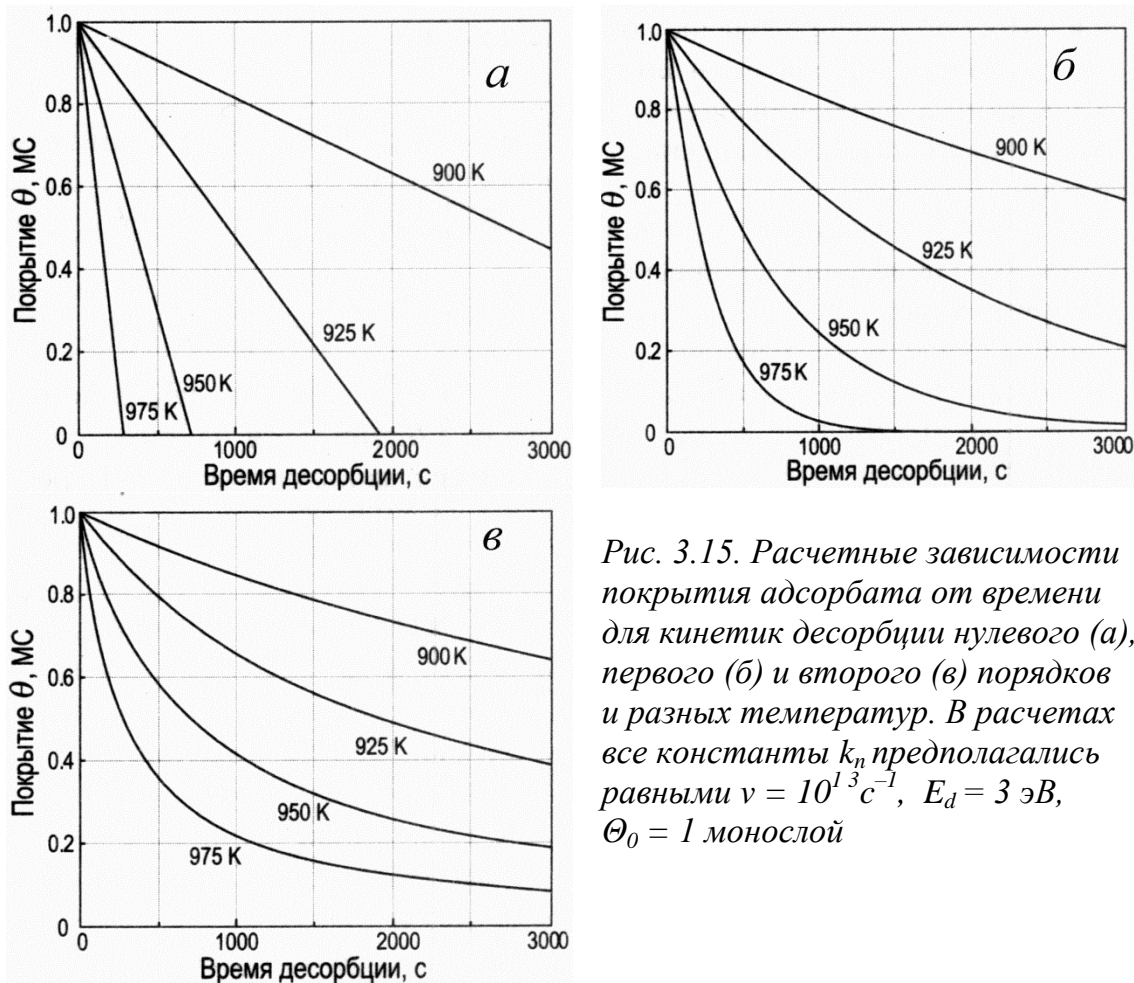


Рис. 3.15. Расчетные зависимости покрытия адсорбата от времени для кинетик десорбции нулевого (а), первого (б) и второго (в) порядков и разных температур. В расчетах все константы  $k_n$  предполагались равными  $\nu = 10^{13} \text{ c}^{-1}$ ,  $E_d = 3 \text{ эВ}$ ,  $\Theta_0 = 1$  монослой

### Зависимость потока десорбированных частиц от угла и кинетической энергии

В идеале в условиях теплового равновесия дифференциальный поток десорбирующихся молекул должен подчиняться максвелловскому распределению по скоростям, а углы вылета должны подчиняется закону косинуса, то есть должно быть справедливо выражение

$$dr_d = n \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left( -\frac{mv^2}{2k_B T} \right) v^3 \cos \vartheta d\vartheta. \quad (3.29)$$

Эксперимент, однако, показывает, что отклонения от зависимости (3.29) могут быть существенными. Так, в случае наличия сопутствующей активационной адсорбции распределение потока десорбции по углам более острое в нормальном к поверхности направлении по сравнению с предсказываемым законом косинуса, а средняя энергия десорбированных молекул ( $mv^2/2$ ) выше, чем можно ожидать из соотношения (3.29) для данной температуры подложки. Яркий пример такого поведения дает десорбция молекул  $D_2$  с поверхности  $\text{Cu}(100)$  (рис. 3.16). Как

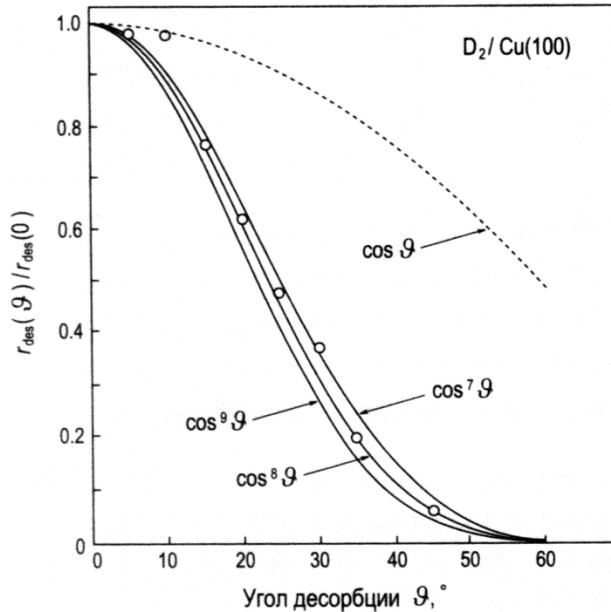


Рис. 3.16. Распределение по углам потока молекул  $D_2$ , десорбирующихся с поверхности  $Cu(100)$ , нагретой до 1000 К. Экспериментальные данные следуют закону  $\sim \cos^8 \vartheta$ , а не  $\cos \vartheta$  распределения Максвелла (пунктирная линия)

видно из кривых, показанных на этом рисунке, угловое распределение потока  $D_2$  следует закону  $\sim \cos^8 \vartheta$ . В общем случае закон распределения десорбированных частиц по углам может быть представлен как  $\cos^n \vartheta$ , где  $n$  может принимать значения в интервале от 1 до 10. Распределение десорбированных молекул  $D_2$  по энергии более узкое, чем распределение Максвелла, и соответствует значительно более высокой средней энергии молекул для той же температуры 1000 К.

### 3.3.3.2 Поверхностная ионизация (ПИ)

ПИ – образование ионов в процессе термической десорбции частиц с поверхности твердого тела. Путем ПИ могут образовываться положительные и отрицательные ионы (последние, если частица обладает *сродством к электрону*) атомов, молекул, радикалов и ассоциатов (последние образуются присоединением к молекуле атома, не входящего в состав молекулы). ПИ – термически равновесный процесс, испарившиеся частицы имеют больцмановское распределение по энергии с температурой  $T$  распределения, равной температуре твердого тела.

ПИ была открыта в 1923 г. И. Ленгмюром и К.Х. Кингдоном. На основании формулы Саха они получили выражение для степени ионизации атомов Cs в заполненном парами Cs цилиндрическом диоде с анодом в виде накаленной вольфрамовой проволоки:

$$\alpha^+ = \frac{n^+}{n^0} = A_+ \exp \left[ \frac{e(\varphi - V)}{kT} \right], \quad (3.30)$$

где  $n^+$  и  $n^0$  – число положительных ионов и общее число атомов в полости диода  $A_+$  – отношение статистических весов состояний положительных ионов и атомов;  $e$  – элементарный заряд;  $e\varphi$  – работа выхода электрона из стенки полости;  $V$  – потенциал ионизации атома;  $T$  –

температура стенок полости диода. Соотношение (3.30) называют формулой Саха–Ленгмюра.

ПИ с образованием отрицательных ионов была обнаружена позднее. В этом случае степень ионизации определяется выражением, аналогичным предыдущему:

$$\alpha^- = \frac{n^-}{n^0} = A_- \exp\left[\frac{e(S - \varphi)}{kT}\right], \quad (3.31)$$

где  $n^-$  и  $n^0$  – число отрицательных ионов и общее число атомов в определенном рассматриваемом процессе;  $A_-$  – отношение статистических весов состояний отрицательных ионов и атомов;  $e\varphi$  – работа выхода электрона;  $S$  – сродство атома к электрону;  $T$  – температура.

Для практического использования важна ПИ частиц на открытых поверхностях, в условиях отбора ионного тока при действии внешних электрических полей, ускоряющих ионы в направлении от поверхности. При этом ионизация также может быть термически равновесной, если за время жизни частиц на поверхности между ними и твердым телом устанавливается тепловое равновесие. В этом случае под степенью ПИ понимают отношение числа заряженных частиц к числу нейтральных того же химического состава в испаряющемся потоке частиц и применяют для нахождения  $\alpha^\pm$  соотношения статистической термодинамики, учитывая, что ускоряющее поле уменьшает теплоту испарения ионов. При величине напряженности  $E$  поля у поверхности получено:

$$\alpha^+ = A_+ \exp\left[\frac{e(\varphi - V + \sqrt{eE})}{kT}\right]; \quad \alpha^- = A_- \exp\left[\frac{e(S - \varphi + \sqrt{eE})}{kT}\right]. \quad (3.32)$$

При наличии поля значения  $\alpha^\pm$  могут быть значительно большими, чем при отсутствии поля. В случае частиц сложного состава (молекул, ассоциатов) в (3.32):  $V$  – первый адиабатический потенциал ионизации,  $A_\pm$  – отношение полных статистических сумм состояний заряженной и нейтральной частиц при температуре  $T$ .

Так как величина  $\alpha^\pm$  характеризует зарядовое равновесие в уходящем с поверхности потоке частиц, она не зависит от способов поступления частиц на поверхность, которые могут быть следующими:

- 1) поступать на поверхность из окружающего пара в виде атомных и молекулярных потоков;
- 2) быть частицами поверхностного слоя самого твердого тела;
- 3) быть чужеродными частицами, предварительно нанесенными на поверхность;
- 4) быть примесями, диффундирующими из объема, твердого к поверхности.

В условиях теплового равновесия в слое частиц на поверхности различия в способах поступления частиц сказываются лишь на температурных и временных зависимостях поступающих и испаряющихся потоков и, соответственно, ионных токов. Обычно принято разделять термически равновесную ионизацию на нагретых поверхностях на ПИ (первые два способа) и термоионную эмиссию (3-й, 4-й способы). Однако такое разделение отражает лишь различие способов поступления первичных частиц к ионизирующей поверхности, поэтому факт регистрации ионов при любом из указанных способов можно называть термоионной эмиссией.

В стационарных условиях при поступлении частиц извне поток  $\nu$  поступающих частиц сорта  $i$  равен испаряющемуся ( $\nu = \nu_{\pm} + \nu_0$ ,  $\nu_{\pm}$  – испаряющиеся потоки положительных и отрицательных ионов,  $\nu_0$  – испаряющийся поток нейтральных частиц), так что при  $T = \text{const}$  и  $\nu = \text{const}$  на поверхности устанавливается равновесное покрытие  $\Theta(T, \nu)$  первичными частицами; потоки  $\nu_+$  и  $\nu_-$  и, соответственно, ионные токи постоянны во времени:

$$\nu_{\pm} = \Theta C \exp(-E_{D\pm}/kT), \quad \nu_0 = \Theta D \exp(E_{D0}/kT), \quad (3.33)$$

где  $E_{D\pm}$ ,  $E_{D0}$  – энергии, необходимые для десорбции частиц;  $C$  и  $D$  – слабо зависящие от  $T$  множители. Для вычисления плотностей  $j$  стационарных ионных токов вводят коэффициент ПИ:  $\beta_{\pm} = \nu_{\pm}/\nu$ , показывающий, какая часть поступающего потока частиц ионизируется,  $\beta_{\pm} = \alpha_{\pm}/(1 + \alpha_{\pm})$ .

В случае первичных частиц сложного состава (молекулы, ассоциаты) поток  $\nu$  к поверхности может превращаться в несколько видов ( $i$ ) вторичных частиц в результате диссоциации, химических реакций и т. д. Его можно представлять состоящим из  $i$  потоков  $\nu_i$  и считать ионизацию частиц каждого вида независимой. При этом  $\nu_i$  и  $\nu$  связаны соотношением  $\nu_i(T, E) = \gamma_i(T, E)\nu$ , где  $\gamma_i$  – коэффициент выхода реакции на поверхности по  $i$ -му каналу. В общем случае  $j_{\pm i} = e\nu(1 - R)\gamma_i\beta_i$ , где  $R$  – коэффициент отражения первичных частиц от поверхности. Подставляя  $\beta_i$ , получим:

$$J_i^+ = \frac{e\nu(1 - R)\gamma_i}{1 + A_{i+}^{-1} \exp\left[\left(V_i - \phi_i - \sqrt{eE}\right)/kT\right]}; \quad (3.34a)$$

$$J_i^- = \frac{e\nu(1 - R)\gamma_i}{1 + A_{i-}^{-1} \exp\left[e\left(\phi - S_i - \sqrt{eE}\right)/kT\right]}. \quad (3.34b)$$

Для ПИ атомарных потоков  $R = 0$ ,  $\gamma = 1$ .

Для трудно ионизируемых элементов ( $\alpha \ll 1$ ) выражения (3.34) упрощаются:

$$j_i^+ = ev(1-R)\gamma_i A_{i+} \exp\left[ e(\varphi - V_i + \sqrt{eE})/kT \right]; \quad (3.34'a)$$

$$j_i^- = ev(1-R)\gamma_i A_{i-} \exp\left[ e(S_i - \varphi + \sqrt{eE})/kT \right]. \quad (3.34'б)$$

Измеряя  $j$ , можно найти каждую из входящих в (3.34) величин. На этом основаны поверхностно-ионизационные методы исследований поверхности твердого тела и процессов взаимодействия частиц с твердым телом.

В случае  $\alpha \gg 1$ , когда  $e(\varphi - V_i + \sqrt{eE}) \gg kT$  и  $e(S_i - \varphi + \sqrt{eE}) \gg kT$ , плотность ионного тока  $j_{\pm i} \approx ev(1-R)\gamma_i$ .

### 3.3.4. Нетермическая десорбция

Существует набор десорбционных явлений, в которых определяющую роль играет не температура. Наиболее важные из них, с точки зрения анализа материалов и технологий, следующие:

- электронно-стимулированная десорбция;
- фотодесорбция;
- десорбция ионным ударом;
- полевая десорбция.

#### *Электронно-стимулированная десорбция (ЭСД)*

Возможность десорбции атомов и молекул с поверхности твердых тел при электронном облучении поверхности в настоящее время объясняется с привлечением 2-х возможных механизмов: *кинетического и основанные на возбуждении электронной системы адсорбата.*

#### *Кинетический механизм ЭСД*

Типичные значения энергий, используемых в спектроскопии ЭСД, лежат в диапазоне сотен эВ (~500 эВ и ниже). Кинетическую энергию  $\Delta E$ , передаваемую атому при столкновении с электроном, можно оценить на основе теории столкновений по формуле

$$\Delta E = E_0 \frac{4m_e m_a \cos^2 \theta}{(m_a + m_e)^2}, \quad (3.35)$$

где  $m_a$  и  $m_e$  – массы атома и электрона;  $E_0$  – энергия налетающего электрона;  $\theta$  – угол рассеяния.

На основании (3.35) для атомов водорода, бомбардируемых электронами с энергией 100 эВ,  $\Delta E \sim 0,2$  эВ. Но уже при энергиях электрона ~10 кэВ, энергия, переданная электроном атому водорода может составлять ~10–20 эВ, что вполне достаточно для его удаления с поверхности после упругого столкновения первичного электрона с атомом образца, расположенным под поверхностным слоем. Таким образом, одним из

эффективных механизмов ЭСД водорода при энергиях электронов выше 10 кэВ является *прямая передача импульса от первичного электрона атому водорода*.

Заметим, что при энергиях первичных электронов выше 10 кэВ очень эффективны процессы ионизации внутренних оболочек атомов в твердом теле, в результате которых появляются как вторичные электроны, возникающие в результате ионизации, так и оже-электроны. Общее число тех и других может существенно превышать число первичных электронов, а их энергия вполне достаточна, чтобы при столкновении с атомами водорода, расположенными на поверхности, выбить их за пределы твердого тела.

*Механизмы ЭСД, основанные на возбуждении электронной системы адсорбата*

Известны два таких механизма. По имени разработчиков первый из них называют механизмом Мензеля–Гомера–Редхеда (Menzel–Gomer–Redhead), а второй – механизмом Кнотека–Фейбельмана (Knotek–Feibelman).

*Механизм Мензеля–Гомера–Редхеда* схематически проиллюстрирован на рис. 3.17, который показывает потенциальные кривые для адсорбированной частицы в основном состоянии (нижняя кривая) и в ионизованном, или возбужденном (верхняя кривая). На большом расстоянии от поверхности кривые разделены энергией ионизации (возбуждения) частиц в свободном состоянии. Электронно-стимулированная ионизация (возбуждение) адсорбированных частиц означает переход с нижней на верхнюю кривую, как показано вертикальной стрелкой на рис. 3.17, а.

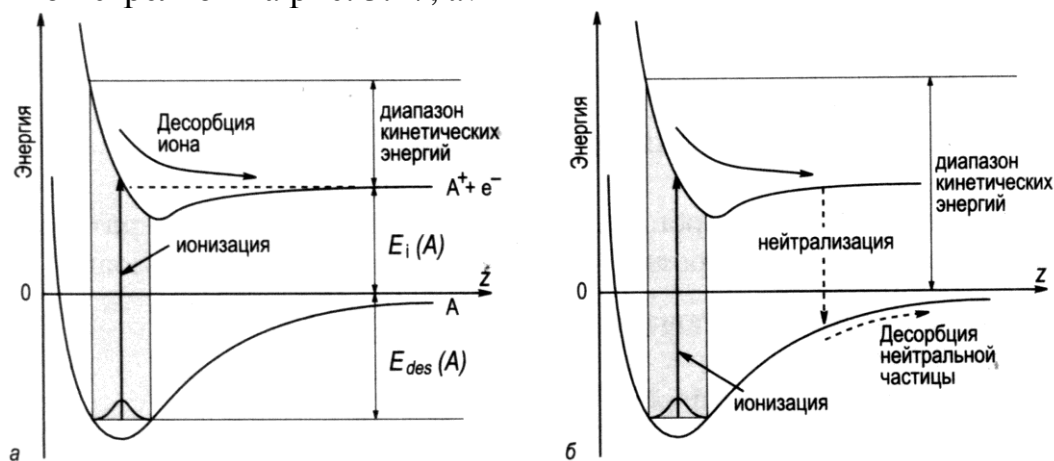


Рис. 3.17. Диаграммы потенциальной энергии, иллюстрирующие процессы, участвующие в электронно-стимулированной десорбции адсорбированных частиц:

а – в виде ионов; б – в виде нейтральных частиц в соответствии с моделью Мензеля–Гомера–Редхеда



Переход «вертикальный», так как за время быстрого электронного перехода положение адсорбированной частицы остается неизменным. Как видно, если переход происходит в область отталкивания на верхней кривой, то частица может десорбироваться в виде иона или возбужденного атома (или молекулы) с кинетической энергией, находящейся в диапазоне, указанном на рис. 3.17, а. Однако, на своем пути от поверхности ион имеет конечную вероятность нейтрализоваться (соответственно возбужденные частицы имеют конечную вероятность вернуться в невозбужденное состояние). В результате частица возвращается на энергетическую кривую основного состояния, но с избыточной кинетической энергией, запасенной за то время, когда она была в ионизированном (возбужденном) состоянии (рис. 3.17, б). Если кинетическая энергия достаточно высока, то частица десорбируется в нейтральном невозбужденном состоянии с кинетической энергией, указанной на рис. 3.17, б.

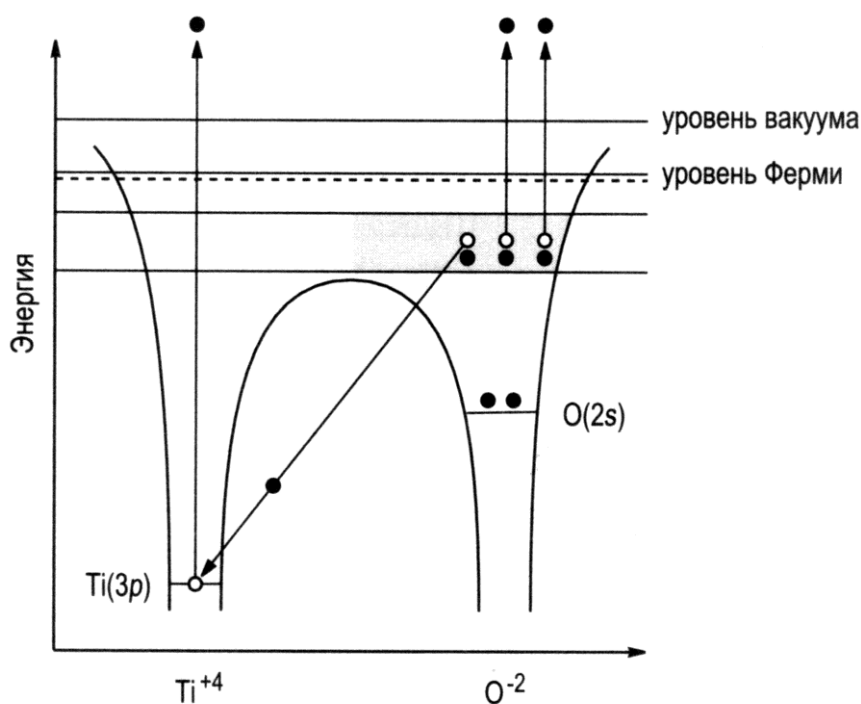


Рис. 3.18. Энергетическая диаграмма для  $\text{TiO}_2$ , иллюстрирующая механизм электронно-стимулированной десорбции Кнотека–Фейбельмана

Механизм Кнотека–Фейбельмана относится к электронно-стимулированному разложению ионных кристаллов с преимущественной десорбцией анионов. На рис. 3.18 этот механизм проиллюстрирован для случая оксида  $\text{TiO}_2$ . На первой ступени процесса в результате электронного удара образуется электронная вакансия на глубо-

ком уровне металла. В ионном кристалле у атомов металла нет валентных электронов, и заполнение вакансии возможно только в результате *межатомного оже-процесса*, при котором вакансия заполняется электроном от атома кислорода и при этом испускается оже-электрон. Из-за потери двух электронов атом кислорода становится нейтральным. При двукратном оже-процессе атом кислорода становится ионом  $O^+$ , который окружен положительно заряженными атомами металла и потому легко десорбируется с поверхности.

Распределение по углам ионов и нейтральных частиц, генерируемых в процессе ЭСД, отражает геометрию связей адсорбированных частиц, так как они десорбируются приблизительно вдоль направления связи, разрываемой в результате возбуждения.

#### *Фотодесорбция*

Электронное возбуждение может быть вызвано фотонами соответствующей энергии, и процесс фотодесорбции в целом подобен электронно-стимулированной десорбции. Однако сечение ионизации для фотонов обычно меньше, чем для электронов. При использовании интенсивного пучка фотонов невозможно избежать нагрева образца и часто невозможно четко разделить фотодесорбцию и обычную термическую десорбцию.

#### *Десорбция ионным ударом*

Энергетические ионы (например, ионы  $Ar^+$  с энергией 100 эВ) при столкновении с образцом передают свою кинетическую энергию атомам поверхности, вызывая их десорбцию. Это известные процессы прямого выбивания атомов ионами и ионного распыления, подробно рассмотренные, например, в разд. 4.

## Вопросы для самопроверки

1. Какой кратности заряда эмитируются ионы при термоионной эмиссии? Почему?
2. При каких напряженностях электрических полей возникает полевая ионная эмиссия?
3. Фотонами каких энергий нужно облучать поверхность, чтобы говорить о радиационно-стимулированной ионной эмиссии?
4. К какой группе вторичных электронов принадлежат оже-электроны (упруго отраженные, неупруго отраженные, истинно вторичные, квазиупруго отраженные)?
5. Дайте определения коэффициентов вторичной ионной эмиссии, степени ионизации вторичных ионов, коэффициента распыления. Напишите формулу взаимосвязи между величинами этих коэффициентов.
6. При каких факторах возбуждения поверхности может возникать десорбция атомов с поверхности?
7. Дайте определения коэффициентов вторичной электронной эмиссии.
8. В чем отличие полевой ионизации от поверхностной ионизации?
9. В чем суть процесса туннелирования? Поясните на примерах полевой электронной и ионной эмиссий.
10. В чем выражается и как описывается поверхностная ионизация?
11. Под воздействием каких факторов может происходить десорбция атомов с поверхности?

## 4. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДОВ ИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ПОВЕРХНОСТИ

В основе методов ионной спектроскопии лежат, с одной стороны, процессы, протекающие при взаимодействии ускоренных ионов с приповерхностными слоями твердого тела (в данном случае речь идет об ионных пучках как факторе возбуждения поверхности). С другой стороны, процессы в системе «атом–поверхность» при отлете вторичных атомных частиц от поверхности (в этом случае речь идет об ионах как факторе отклика поверхности). Процессы эти столь разнообразны и сложны, что вряд ли возможна теория, которая могла бы с единых позиций описать их в совокупности. Поэтому к настоящему времени разработан ряд теорий, каждая из которых в той или иной мере описывает отдельный процесс или ограниченную группу процессов. В настоящем разделе рассматриваются основные положения и выводы некоторых общепризнанных теорий, без которых вообще не могли возникнуть рассматриваемые методы анализа. Речь идет о следующих теориях:

- *атомных столкновений;*
- *прохождения заряженных атомных частиц через вещество;*
- *ионного распыления поверхности;*
- *взаимодействия атомных частиц с поверхностью;*
- *возбуждения и ионизации вторичных атомных частиц.*<sup>1</sup>

Основное внимание уделено теории ионного распыления, которое является не только основой таких методов, как энерго-масс-спектрометрия вторичных ионов и ионно-фотонная спектроскопия, но и основой послойного анализа. Благодаря ионному распылению послойный анализ возможен практически всеми другими методами диагностики поверхности.

---

<sup>1</sup> Более подробные сведения о перечисленных здесь теориях см.: Распыление твердых тел ионной бомбардировкой / под ред. Р. Береша; пер. с англ. под ред. В.А. Молчанова. М.: Мир, 1980. Вып. 1. 336 с.; 1984. Вып. 2. 366 с.; 1998. Вып. 3. 551 с. Фундаментальные и прикладные аспекты распыления твердых тел: сб. статей; пер. с англ.; под ред. Е.С. Машковой. М.: Мир, 1989. 349 с. Поп С.С., Белых С.Ф., Дробнич В.Г., Ферлегер В.Ф. Ионно-фотонная эмиссия металлов. Ташкент: ФАН, 1989. 199 с.

## 4.1. Элементы теории атомных столкновений

В данном разделе представлены основные понятия, которыми оперирует теория атомных столкновений, а также положения и некоторые результаты, необходимые для понимания процессов, лежащих в основе ряда методов ионной спектроскопии. Основные обозначения, принятые в настоящем разделе (см. рис. 4.3):  $E_0$ ,  $M_1$  – энергия ионов в пучке (синонимы: налетающие, бомбардирующие, зондирующие, первичные ионы);  $E_1$  – энергия налетающего иона после столкновения с атомом мишени;  $E_2$  – энергия, переданная первичным ионом атому мишени после столкновения;  $M_2$  – масса атомов мишени;  $\theta_1$  – угол отклонения налетающего иона от первоначального направления после столкновения с атомом мишени;  $\theta_2$  – угол между первоначальным направлением налетающего иона и направлением движения атома мишени (атома отдачи) после столкновения.

Начнем с общего для многих областей физики и химии понятия, тесно связанного с вероятностью того или иного процесса, а именно с понятия сечения процесса. Рассмотрим, в частности, сечения процессов столкновения и рассеяния.

### 4.1.1. Сечение столкновений

Процесс столкновения двух частиц (атомов, электронов), налетающей (1) и покоящейся (2), принято характеризовать параметром  $\sigma$ , означающим, что в среднем *доля частиц типа 1*, падающих на мишень толщиной  $x$ , которая состоит из частиц типа 2, распределенных с плотностью  $N$  (на единицу объема), *участвующая в столкновениях, равна произведению*

$$N \cdot x \cdot \sigma. \quad (4.1)$$

Другими словами, сечение столкновения  $\sigma$  есть вероятностная мера взаимодействия между двумя атомами (один – в пучке, другой – в мишени), определяемая как

$$\sigma = \frac{\text{число актов взаимодействия}}{\text{число падающих частиц}}. \quad (4.2)$$

Если мишень содержит  $N_s$  атомов на единицу площади и расположена перпендикулярно пучку частиц с интенсивностью  $I$ , то число актов взаимодействия в единицу времени равно  $I \cdot \sigma \cdot N_s$ . Для тонкой мишени толщиной  $d$ , содержащей  $N$  атомов/см<sup>3</sup>,  $N_s = N \cdot d$ .

Величина (4.1) есть также вероятность того, что атом типа 1 испытает столкновение при прохождении малого пути  $x$  в однородном веще-

стве с равномерно распределенными атомами типа 2. Данное утверждение справедливо только когда  $N\chi a < 1$ .

Мы будем иметь дело с сечениями упругих столкновений, в которых кинетическая энергия передается от атома 1 к атому 2, а также с сечениями неупругих столкновений (возбуждения плазмонов, возбуждения и ионизации атомов и т. п.).

Для упругих столкновений удобнее всего пользоваться *дифференциальным сечением*, определяемым как

$$d\sigma(E_0, E_2) \equiv \frac{d\sigma}{dE_2}, \quad (4.3)$$

где  $E_0$  – энергия налетающего атома;  $E_2$  – энергия, передаваемая в одном столкновении. Полное и дифференциальное сечение связаны, очевидно, соотношением:

$$\sigma_{\text{полн}} = \int d\sigma(E_0, E_1). \quad (4.4)$$

#### 4.1.2. Сечение рассеяния и прицельный параметр

Дифференциальное сечение рассеяния  $d\sigma/d\Omega$  движущейся частицы атомом мишени в элемент телесного угла  $d\Omega$  задается выражением

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} \cdot d\Omega \cdot N_s = \frac{\text{число частиц, рассеянных в } d\Omega}{\text{полное число налетающих частиц}}. \quad (4.5)$$

Соответственно, среднее дифференциальное сечение рассеяния

$$\sigma(\theta) = \frac{1}{\Omega} \int \frac{d\sigma}{d\Omega} \cdot d\Omega, \quad (4.6)$$

которое обычно и называют *сечением рассеяния*. Для небольшого детектора, имеющего входную площадь  $A$  и удаленного от мишени на расстояние  $l$ , телесный угол  $\Omega$  равен  $A/l^2$  стерадиан.

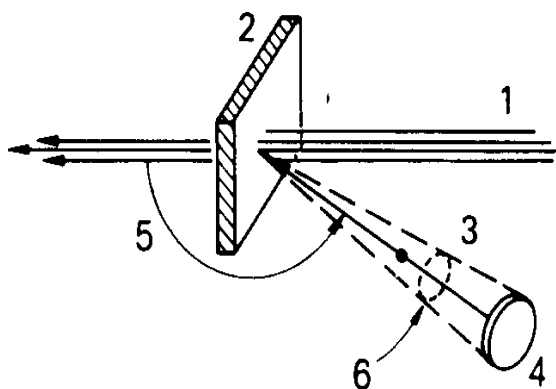


Рис. 4.1. Иллюстрация понятия дифференциального сечения рассеяния. Регистрируются только частицы, рассеянные в пределах телесного угла  $\Omega$ , определяемого входным отверстием детектора: 1 – падающий пучок частиц; 2 – мишень, содержащая  $N_s$  атомов/см<sup>2</sup>; 3 – рассеянные частицы; 4 – детектор; 5 – угол рассеяния  $\theta$ ; 6 – телесный угол  $\Omega$  захвата детектора

В эксперименте с геометрией, изображенной на рис. 4.1, число  $N_s$  атомов мишени на  $1 \text{ см}^2$  связано с выходом рассеяния  $Y$  или числом  $Q_D$  зарегистрированных частиц (в идеале – со 100%-й эффективностью детектора с телесным углом захвата  $\Omega$ ) соотношением

$$Y = Q_D = \sigma(\theta) \cdot \Omega \cdot Q \cdot N_s, \quad (4.7)$$

где  $Q$  – полное число налетающих частиц. Значение  $Q$  определяется интегрированием по времени потока заряженных частиц, падающих на мишень. Из уравнения (4.7) легко также заметить, что термин «сечение» полностью оправдывает себя тем, что имеет размерность площади.

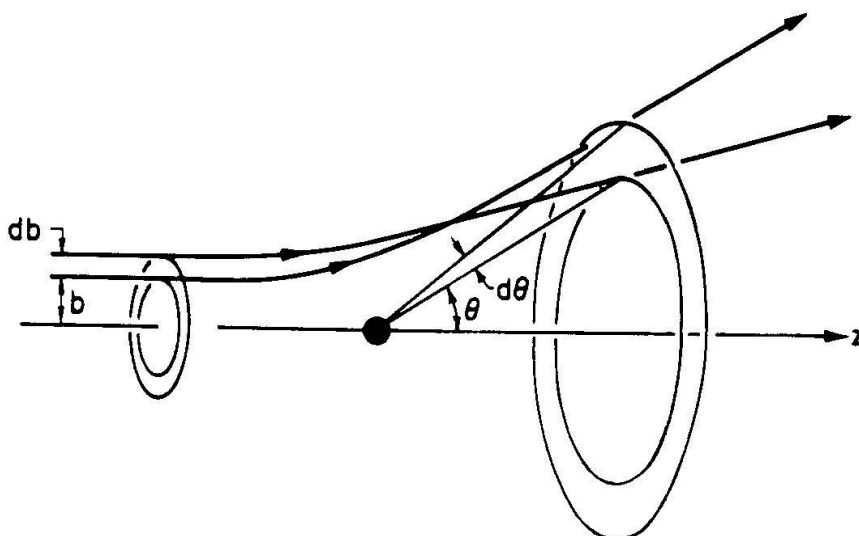


Рис. 4.2. Иллюстрация понятия прицельного параметра: при рассеянии на ядре частицы с прицельными параметрами от  $b$  до  $b + db$  отклоняются в телесный угол  $2\pi \sin\theta d\theta$

Прицельный параметр  $b$  – расстояние между траекторией налетающей частицы и параллельной ей прямой, проходящей через центр ядра атома мишени (рис. 4.2). Частицы с прицельными параметрами между  $b$  и  $b + db$  рассеиваются на углы от  $\theta$  до  $\theta + d\theta$ . По определению сечение рассеяния является коэффициентом пропорциональности между прицельным параметром и углом рассеяния:  $2\pi b db = -\sigma(\theta) \cdot 2\pi \sin\theta d\theta$ . Если силы между налетающим атомом и атомом мишени являются центральными, то должна быть полная симметрия относительно вращения вокруг направления пучка. В этом случае  $\sigma(\theta)$  связывает начальное однородное распределение прицельных параметров налетающих частиц с конечным угловым распределением. Знак «минус» означает, что увеличение прицельного параметра приводит к уменьшению угла рассеяния, поскольку уменьшается действующая на частицу сила.

### 4.1.3. Упругие столкновения

Несмотря на то что атомы в твердом теле связаны между собой, кинетика первичного столкновения иона с атомом поверхности достаточно точно описывается как простое двухчастичное соударение свободных атомов. Длительность соударения мала, энергия взаимодействия велика, а локальные связывающие силы малы. Поэтому легко показать просто на основе законов сохранения энергии и импульса, что если налетающий ион с энергией  $E_0$  и массой  $M_1$  соударяется с поверхностным атомом массой  $M_2$  и при этом рассеивается на угол  $\theta_1$  (в лабораторной системе отсчета, рис. 4.3), то рассеянный ион имеет энергию  $E_1$ , определяемую выражением

$$\frac{E_1}{E_0} = \frac{1}{(1+A)^2} \left[ \cos \theta_1 \pm (A^2 - \sin^2 \theta_1)^{1/2} \right]^2, \quad (4.8)$$

где  $A = M_2/M_1$  и знак «плюс» относится к  $A > 1$ , а оба знака – к  $A < 1$ . При этом атом поверхности приобретает энергию, и если вначале он покоился, то отскакивает с энергией  $E_2$  под углом  $\theta_2$  по отношению к траектории падающего иона, так что:

$$\frac{E_2}{E_0} = \frac{4A}{(1+A)^2} \cos^2 \theta_2. \quad (4.9)$$

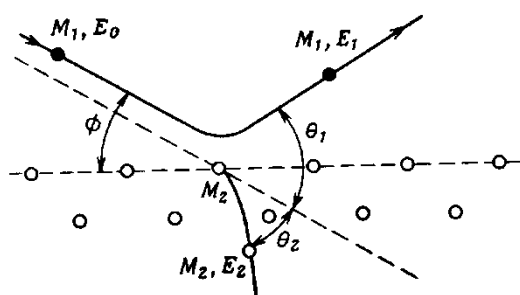


Рис. 4.3. Схема процесса рассеяния иона на атоме, расположенном на поверхности

Закон сохранения энергии требует, чтобы выполнялось соотношение  $E_0 = E_1 + E_2$ , и обеспечивает, таким образом, однозначное соответствие между  $\theta_2$  и  $\theta_1$ . Конкретные величины этих углов определяются точной траекторией бомбардирующего иона. Отметим, что энергия рассеянных ионов для определенного угла выхода (рассеяния) определяется только отношением масс мишени (рассеивателя) и рассеянной частицы. Таким образом, изучение рассеянных ионов и их энергий создает потенциальную возможность анализа состава поверхности.

Наибольшая энергия  $E_{2m}$ , которую может передать атом 1 с энергией  $E_0$  атому 2, имевшему перед столкновением нулевую энергию при



центрально (синонимы: лобовом, с нулевым прицельным параметром) столкновении, дается выражением

$$E_{2m} = \gamma E_0 = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} E_0 . \quad (4.10)$$

Распределение вероятностей передачи энергии  $E_2$  определяется выражением (4.10) и сечением  $d\sigma(E_0, E_2)$ . В случае резерфордовского рассеяния, т. е. при энергиях, достаточно больших для того, чтобы рассеяние определялось кулоновским отталкиванием ядер,

$$d\sigma(E_0, E_2) = \pi \frac{M_1}{M_2} Z_1^2 Z_2^2 e^4 \frac{dE_2}{E_0 E_2^2}; \quad 0 \leq E_2 \leq E_{2m}, \quad (4.11)$$

где  $Z_1e$  и  $Z_2e$  – заряды ядер. Для этого сечения характерна доминирующая роль столкновений с малой переданной энергией ( $E_2 \ll E_{2m}$ ); кроме того, оно уменьшается по абсолютной величине с ростом  $E_0$  и лучше всего описывает эксперимент при условии

$$\varepsilon = \frac{M_2 E_2}{M_1 + M_2} \frac{a}{Z_1 Z_2 e^2} \gg 1, \quad (4.12)$$

$$a \approx 0,085 a_0 (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{-1/2}; \quad a_0 = 0,529 E, \quad (4.13)$$

то есть при достаточно высоких энергиях, когда ядра сближаются на расстояние, меньшее радиуса экранирования  $a$ . Характерные значения этой энергии, нормированной на параметр  $\varepsilon$  для разных комбинаций «налетающая частица – мишень», сведены в табл. 4.1.

При низких энергиях ( $\varepsilon \leq 1$ ) существенно экранирование кулоновского взаимодействия; в этом случае сечение может быть приближенно записано в виде

$$d\sigma(E_0, E_2) \approx C_m E_0^{-m} E_2^{-1-m} dE_2, \quad (4.14)$$

$$\text{где} \quad C_m = \frac{\pi}{2} \lambda_m a^2 \left( \frac{M_1}{M_2} \right)^m \left( \frac{2Z_1 Z_2 e^2}{a} \right)^{2m}, \quad (4.15)$$

$\lambda_m$  – безразмерная функция параметра  $m$ , медленно меняющегося от значения  $m = 1$  при высоких энергиях (т. е. таких, при которых (4.14) переходит в (4.11) и  $\lambda_m = \lambda_1 = 1/2$ ) до значения  $m \approx 0$  при очень низких энергиях (табл. 4.2). Выражение (4.14) выведено на основе классической теории столкновений с применением потенциала межатомного взаимодействия вида  $V(R) \sim R^{-1/m}$ , где  $R$  – расстояние между сталкивающимися ядрами.

Хотя этот вывод приемлем лишь при небольших отклонениях от резерфордовского взаимодействия ( $m \cong 0,2$ ), выражение (4.14) можно

использовать и при меньших значениях  $m$ , когда сечение перестает зависеть от начальной энергии:

$$d\sigma(E_0, E_{2m}) \approx \frac{\pi}{2} \lambda_0 a^2 E_2^{-1} dE_2; \quad 0 \leq E_2 \leq E_{2m} \quad (4.16)$$

при  $m \approx 0$ . Заметим, что даже в этом случае доминируют «далекие» столкновения ( $E_2 \ll E_{2m}$ ).

Таблица 4.1

Энергия Томаса–Ферми в единицах  $\varepsilon$ :  $E_{TF} = E/\varepsilon$

Элемент	$M_2$ а.е.м.	Ион	H	He	Ne	Ar	Kr	Xe	U
		$M_1$ а.е.м.	1	4	20	40	84	131	238
H	1		0,0869	0,494	15,33	63,6	324	850	3120
C	12		0,414	1,087	13,86	46,8	200	498	1710
Si	28		1,163	2,68	23,8	68,0	254	585	1910
Cu	64		2,93	6,30	44,1	107,0	338	722	2130
Ag	108		5,46	11,45	72,0	160,0	453	903	2260
Au	197		10,75	22,2	128,4	266	676	1250	3060

Таблица 4.2

Величина  $\lambda_m$  в формуле (4.15)

$m$	1,000	0,500	0,333	0,191	0,055	0,000
$\lambda_m$	0,500	0,327	1,309	2,92	15	24

Важной характеристикой упругих столкновений является средняя энергия, теряемая частицей при прохождении расстояния  $x$ . На основании выражений (4.1) и (4.14) и используя определение среднего значения величины, получим

$$\overline{\Delta E} = Nx \int d\sigma(E, T) \cdot T = Nx S_n(E), \quad (4.17)$$

где  $S_n(E)$  – сечение (ядерного) торможения:

$$S_n(E) = \frac{1}{1-m} C_m \gamma^{1-m} E^{1-2m}. \quad (4.18)$$

Заметим, что в формуле (4.18), как и во многих последующих соотношениях, не указаны пределы интегрирования. Они опущены потому, что в подынтегральное выражение входит дифференциальное сечение, в определении которого указывается область допустимых значений переменной интегрирования  $E_2$  [см., например, (4.14)].

Нетрудно видеть, что при низких энергиях ( $m \approx 0$ ) величина  $S_n(E)$  возрастает пропорционально  $E$ , при промежуточных ( $m \approx 1/2$ ) – выходит

на плато и при высоких ( $1/2 < m < 1$ ) – уменьшается. Такой характер зависимости можно представить более удобной формулой:

$$S_n(E) = 4\pi a Z_1 Z_2 e^2 \frac{M_1}{M_1 + M_2} s_n(\varepsilon), \quad (4.19)$$

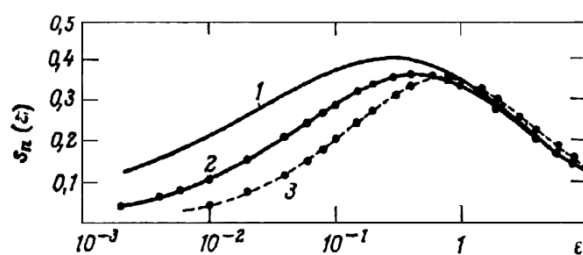


Рис. 4.4. Сечения ядерного торможения в переменных Томаса–Ферми.  
См. текст

где  $s_n(\varepsilon)$  – универсальная функция, зависящая от точного вида используемого экранированного кулоновского потенциала. Некоторые предложенные варианты показаны на рис. 4.4. Энергетическая переменная  $\varepsilon$  на этом рисунке определена соотношением (4.12). Кривые соответствуют различным функциям экранирования кулоновского взаимодействия между двумя сталкивающимися атомами.

Кривая 1 соответствует потенциалу Томаса–Ферми; при ее использовании в задачах по ионному распылению поверхности получаются завышенные величины коэффициентов распыления. Кривая 2, соответствующая потенциалу Ленца–Иенсена, несколько занижает сечения торможения. Кривая 3 соответствует потенциалу Бора. Точность приведенных выражений максимальна (несколько процентов) в области слабой экранировки ( $\varepsilon \gg 1, m \approx 1$ ) и минимальна в области сильного экранирования ( $\varepsilon \ll 1, m \approx 0$ ), где она в лучшем случае равна 100 %.

## 4.2. Элементы теории прохождения ускоренных частиц через вещество

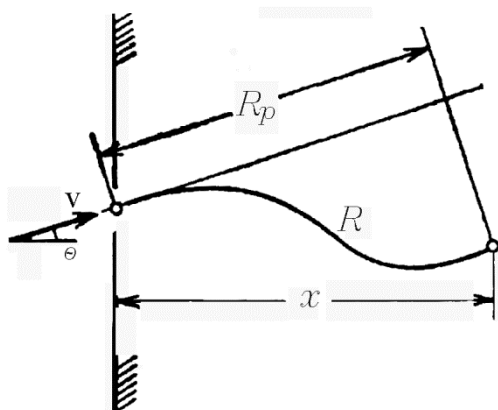


Рис. 4.5. Иллюстрация определения параметров, характеризующих проникновение частиц в вещество

Для характеристики проникновения частиц в вещество вводят следующие параметры (рис. 4.5):  $v$  – начальная скорость иона,  $E$  – его энергия,  $\theta$  – угол падения иона на поверхность мишени,  $R$  – длина пути в веществе,  $R_p$  – проективный пробег,  $x$  – глубина проникновения.

Средняя энергия, теряемая на единице пути частицей, движущейся в однородном веществе, вычисляется по формуле (4.17) и равна:

$$\frac{dE}{dx} = -NS_n(E). \quad (4.20)$$

Средний пробег  $R(E)$  частицы в веществе до ее остановки можно вычислить как

$$R(E) = \int_0^E \frac{dE'}{NS(E')}. \quad (4.21)$$

Если вся энергия частицы теряется в упругих столкновениях, то при подстановке формулы (4.18) в (4.21) получим:

$$R(E) \approx \frac{1-m}{2m} \gamma^{m-1} \frac{E^{2m}}{NC_m}.$$

Средний проективный пробег  $R_p(E)$ , вообще говоря, меньше величины  $R(E)$  из-за рассеяния падающей частицы в веществе. Поправочный множитель к пробегу  $R_p(E)/R(E)$  намного меньше единицы при  $M_1 \ll M_2$  ( $\varepsilon \leq 1$ ) и приближается к единице при  $M_1 \gg M_2$  и при  $\varepsilon \gg 1$ . В области применимости выражения (4.14) и в отсутствие электронного торможения эта величина зависит от отношения масс  $M_2/M_1$  и от параметра  $m$ , но явной зависимости от энергии нет.

Распределение  $F_R(x, E, \theta)$  пробегов частиц по глубине мишени  $x$  зависит от угла  $\theta$  между направлением падения первичного пучка и нормалью к поверхности. Это распределение характеризуется в основном средним значением величины  $x$

$$x(E, \theta) = R_\phi(E) \cos \theta \quad (4.22)$$

и соответствующим среднеквадратичным отклонением.

Замедление ионов, особенно при высоких скоростях падающих частиц ( $\varepsilon \gg 1$ ), определяется энергетическими потерями на электронное возбуждение, а рассеяние на электронах незначительно из-за малой массы электронов. Поэтому в случае величин  $E_0$ , характерных для распыления, из всех параметров взаимодействия с электронами интерес представляет только сечение торможения. На рис. 4.6 показан примерный ход изменения этой величины в разных энергетических областях. При самых низких энергиях [ $\varepsilon \approx 1$ , формула (4.12)] для тяжелых ионов и ионов средних масс преобладает ядерное торможение, а для легких ионов существенны и другие виды торможения. В этой области рассматриваемые частицы преимущественно нейтральны. За максимумом средних энергетических потерь (область  $v \gg e^2/\hbar$ ) функция  $S_e$  аппроксимируется формулой Бете:

$$S_e = \frac{4\pi e_1^2 Z_2 e^2}{mv^2} \left( \ln \frac{2mv^2}{1} + \text{поправочные члены} \right), \quad (4.23)$$

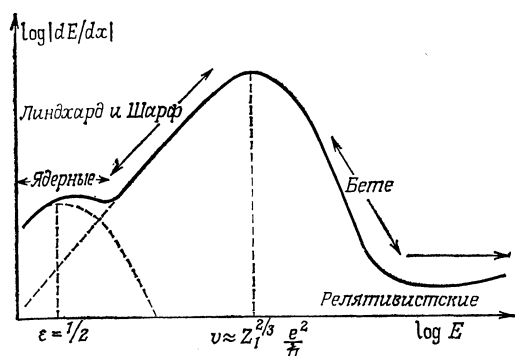


Рис. 4.6. Примерная кривая зависимости средних удельных потерь энергии иона от энергии

где  $e_1$  – заряд частицы (если она рассматривается как точечный заряд),  $e$  – заряд электрона,  $I$  – средний потенциал ионизации; поправочные члены вводятся в соответствии с конкретной ситуацией.

Формула (4.23) применима вне той области, в которой проводятся в основном эксперименты, связанные с распылением поверхности ионами; здесь частицы в основном ионизованы. При скоростях, близких к

скорости света, средние энергетические потери проходят через неглубокий минимум и далее возрастают в крайнем релятивистском случае.

При низких скоростях ( $v \leq Z_1^{2/3} e^2 / \hbar$ ) пригодна приближенная формула Линдхарда и Шаарфа:

$$S_e \approx \xi_e 8\pi e^2 a_0 \frac{Z_1 Z_2}{Z} \frac{v}{e^2 / \hbar}, \quad (4.24)$$

где  $Z = (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}$  и  $\xi_e$  – функция атомного номера  $Z_1$ .

Экспериментально было установлено, что  $\xi_e$  осциллирует относительно предполагаемой зависимости  $\xi_e \sim Z_1^{1/2}$ . Формула (4.24) менее точна, чем (4.23), но она оказывается удовлетворительным приближением в теории распыления за счет прямого выбивания из равновесных положений, где она используется в качестве поправки.

### 4.3. Элементы теории ионного распыления

#### 4.3.1. Классификация механизмов распыления

Все процессы ионного распыления можно разделить на 3 типа.

1. Распыление за счет атомных столкновений, характерное главным образом для металлов.
2. Распыление за счет электронных процессов возбуждения мишени, характерное, прежде всего, для диэлектриков.
3. Распыление за счет химических реакций.

При распылении 1-го типа возможны три режима (рис. 4.7). Реализация их в конкретной ситуации зависит от соотношения масс атомов, бомбардирующих частиц и мишени, а также от энергии первичных частиц.

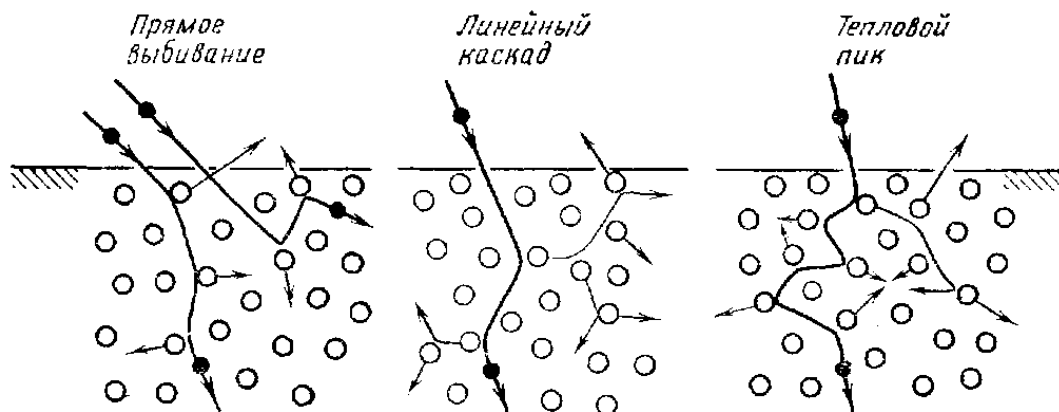


Рис. 4.7. Режимы распыления за счет атомных столкновений

Режим первичного прямого выбивания характеризуется таким соотношением масс ион–мишень и такой величиной энергии первичного иона, что возможно лишь малое число столкновений первично выбитого атома с атомами мишени, приводящих к его вылету за пределы мишени. То есть в этом случае атомы, выбитые из равновесных положений в результате ионно-атомных столкновений, получают энергию, достаточную для того, чтобы быть распыленными, но слишком малую для того, чтобы создать каскад выбитых атомов. Такой режим может реализовываться в одном из трех случаев:

- 1) при распылении любых мишеней любыми ионами с энергией вблизи порога распыления (порог распыления – минимальная энергия  $E_{\text{оми}}^{\text{н}}$ , при которой еще возможно распыление);
- 2) при распылении легкими ионами мишеней, состоящих из тяжелых элементов;
- 3) при распылении любых мишеней легкими ионами с энергией порядка сотен эВ.

Режим линейных каскадов характеризуется тем, что первично выбитый атом получает энергию, достаточную для создания каскада выбитых атомов, при этом пространственная плотность движущихся атомов мала. Этот режим реализуется преимущественно в случае распыления мишеней из элементов средних масс любыми ионами, кроме самых тяжелых и молекулярных с энергиями 1–100 кэВ.

Режим тепловых пиков, в отличие от режима линейных каскадов, характеризуется большой пространственной плотностью движущихся в результате упругих столкновений атомов. При этом плотность распределения атомов высока настолько, что большинство атомов внутри некоторого объема находятся в движении. Тепловые пики характерны для случая бомбардировки тяжелыми, больше 100 а.е.м., и молекулярными ионами с энергиями 1–100 кэВ любых мишеней. Термализация атомов

внутри пика, вследствие переноса энергии из области наибольшей плотности вложенной энергии в окружающие области мишени и через поверхность во внешнюю среду, приводит к появлению на поверхности горячего пятна с линейными размерами порядка пробега первичного иона. Из области таких пятен, особенно из областей их перекрытия, при достаточной плотности тока первичных ионов возможно испарение атомов мишени.

Описание всех перечисленных режимов распыления типа 1 возможно в рамках единой теории, основанной на рассмотрении каскадов атомных столкновений. Основы, выводы и ограничения этой теории в некоторых ее математических трактовках будут описаны ниже.

В отличие от распыления типа 1, для описания распыления типа 2 в настоящее время нет хорошо развитой теории, хотя причины такого распыления, в общем, понятны, особенно в случае неметаллов. Дело в том, что в этом случае значительная часть энергии первичного иона идет на возбуждение электронной подсистемы материала мишени. Поскольку время жизни возбужденного электронного состояния в диэлектриках велико, то данное возбуждение может продиффундировать к поверхности и распасться с передачей выделяющейся при этом энергии поверхностному атому. Если электронное возбуждение распадается не на поверхности, то распыление может происходить с участием дефекта, образующегося в результате распада возбуждения и продиффундировавшего к поверхности.

Аналогично типу 1, в типе 2 также выделяют 3 режима распыления в зависимости от энергии первичных ионов: *режим отдельных актов ионизации, режим линейных каскадов ионизации и режим плотных ионизационных пиков.*

Для развития того или иного процесса (типа) распыления требуется совершенно определенный временной интервал, к тому же возможны ситуации, когда в одном акте распыления реализуются все описанные процессы. Это послужило основанием для классификации распыления по времени. Эту классификацию можно представить в следующем виде.

Рассмотрим время от момента начала взаимодействия первичного иона с атомами мишени до момента релаксации возбуждения объема, «растревоженного» первичным ионом. Пусть взаимодействие начинается в момент  $t = 0$ , тогда в зависимости от  $t$  могут протекать следующие процессы:

- 1) за время  $10^{-15} < t < 10^{-14}$  с происходят *быстрые столкновительные процессы* распыления, включающие прямые и близкие к прямым ионно-атомные и атом-атомные взаимодействия, в результате которых часть атомов покидает мишень;

- 2) за время  $10^{-14} < t < 10^{-12}$  с (по некоторым данным  $10^{-13} < t < 10^{-11}$  с) энергия первичного иона распределяется между атомами отдачи путем прямых столкновений, развивается *каскад столкновений*, возникает *поток смещенных атомов*; выход распыленных атомов и их энергетический спектр описывается линейной каскадной теорией;
- 3) к моменту времени  $t \sim 10^{-12}$  с заканчивается протекание быстрых тепловых процессов. Энергия первичного иона и движущихся атомов отдачи становится меньше энергии смещения атомов из узлов решетки; в некотором ограниченном объеме, в котором произошел каскад столкновений, все атомы находятся в движении и постепенно термализуются. Возникает некая горячая область объема, называемая *тепловым* или *термическим пиком* (синонимы: *упруго-столкновительный пик*, *тепловой клин*). Время существования этой области по разным данным  $10^{-11}$ – $10^{-10}$  с,  $10^{-13}$ – $10^{-11}$  с,  $10^{-12}$ – $10^{-11}$  с;<sup>2</sup>
- 4) при  $t > 10^{-11}$  с или  $t > 10^{-10}$  с происходят медленные тепловые процессы или наступает поздняя стадия. В случае металлов эти процессы характеризуются тем, что тепловой пик, достигая поверхности мишени, нагревает ее до температуры плавления (тем самым на поверхности возникает *горячее пятно*), в результате чего происходит *испарение атомов*. В случае полупроводников через указанное время включаются процессы распыления за счет *электронного возбуждения*. Сюда же необходимо отнести и пока мало изученные процессы химического распыления, а также механизмы распыления типа «*кулоновского взрыва*» и «*ударной волны*».

Для металлов процессы пп. 3), 4) могут быть существенны только при специфических условиях, подразумевающих большую величину плотности поглощенной мишенью энергии. Критическими параметрами этих условий являются массы первичных частиц и атомов мишени (должны быть велики), низкая величина поверхностной энергии связи; энергия первичных ионов должна соответствовать максимальной тормозной способности мишени.

---

<sup>2</sup> Различия в терминологии и времени существования связаны с тонкостями понимания процесса отдельными авторами и будут, по-видимому, скоро преодолены.



#### 4.3.2. Теория распыления путем каскадов атомных столкновений

Простейшим вариантом теории распыления путем каскадов атомных столкновений является теория распыления путем *линейных* каскадов столкновений (для нее в дальнейшем будем употреблять аббревиатуру – ЛКТР – линейная каскадная теория распыления).

ЛКТР органически связана с теорией прохождения частиц через вещество и ее следствием – теорией радиационных повреждений; две последние базируются на теории атомных столкновений и теории переноса, в основе которой лежит широко известное *кинетическое уравнение Больцмана*. В ЛКТР, как и в теории прохождения частиц через вещество, уравнение Больцмана используется для описания движения атомов мишени, вызванного проникновением в мишень бомбардирующей частицы.

*Актом распыления* будем называть совокупность процессов, протекающих за время от момента начала взаимодействия первичного иона с атомами мишени до момента релаксации объема мишени, возбужденного в результате прохождения первичного иона, если эта совокупность привела к вылету за пределы мишени хотя бы одного атома мишени. *Основным, центральным процессом в акте распыления, в соответствии с ЛКТР, является каскад атомных столкновений*. Можно сформулировать следующее *обобщенное понятие о каскаде*: падающий ион выбивает атомы из равновесных положений, тем самым формируются атомы отдачи – первично выбитые атомы (ПВА), движущиеся в веществе мишени; эти атомы сталкиваются с другими атомами (в режиме линейных каскадов только с неподвижными) и, если энергия столкновения достаточно велика, выбивают их; так продолжается до тех пор, пока остается достаточно большой энергия последующих выбитых атомов; при определенных условиях часть выбитых атомов может покинуть мишень.

Часто используется понятие о *поколениях каскада*: первичные атомы отдачи, то есть созданные первичным ионом, называют нулевым поколением каскада; атомы отдачи, которые созданы атомами нулевого поколения каскада, называют первым поколением каскада и т. д. Поколения каскада естественным путем возникают в подходе к решению уравнения Больцмана, использующему переход от обычной интегро-дифференциальной формы этого уравнения к интегральной. Используется также *понятие о ветвях каскада* – последовательности столкновений, составляющие отдельные цепочки; в случае монокристаллов ветви каскадов могут образовывать кроудионы и фокусоны (ветви, распространяющиеся в определенных кристаллографических направлениях).

Интегро-дифференциальная форма уравнения переноса позволяет непосредственно определить важнейшие характеристики ЛКТР: *среднее число атомов, участвующих в каскаде; плотность атомов, выбитых из равновесных положений; среднее число атомов, движущихся в определенный момент времени в определенном энергетическом интервале и, наконец, дифференцированную по энергии и направлению плотность потока атомов.*

Интегральная форма уравнения переноса позволяет найти плотность атомов, участвующих в каскаде, в виде сходящегося функционального ряда,  $n$ -му члену которого можно придать смысл плотности атомов  $n$ -го поколения каскада.

Математическая сторона ЛКТР достаточно подробно изложена в большом числе публикаций. Остановимся лишь на моментах, знание которых необходимо для понимания проблем, связанных с методами ионной спектроскопии.

Прежде чем приступить к изложению выводов ЛКТР, рассмотрим предположения, лежащие в ее основе, и связанные с этими предположениями ограничения и недостатки теории. При этом будем исходить из трактовки П. Зигмунда, поскольку только в этой трактовке получены относительно простые аналитические выражения для характеристик распыления через измеряемые в эксперименте параметры первичных ионов и атомов мишени.

*В ЛКТР рассчитываются следующие характеристики (определение характерных углов дано на рис. 4.8):*

– *коэффициент распыления ( $S$ ), определяемый как среднее число атомов, удаляемых из твердого тела в результате воздействия одного первичного иона;*

– *угловое распределение распыленных частиц:  $W(\theta, \varphi) = \frac{d^2S}{d\theta \cdot d\varphi} = \frac{d^2S}{d^2\Omega}$ ,*

где  $\theta$ ,  $\varphi$  – соответственно полярный угол, отсчитываемый от внешней нормали к поверхности, и азимутальный, отсчитываемый от проекции вектора скорости распыленного атома на поверхность, в прямоугольной системе координат  $XVZ$ , плоскость  $XOV$  которой совмещена с поверхностью мишени, а положительное направление оси  $Z$  совпадает с внешней нормалью к поверхности (рис. 4.8);

– *энергетическое распределение распыленных атомов  $N(E) = \frac{dS}{dE}$  во всем пространстве над поверхностью мишени;*

– *энергетическое распределение распыленных атомов в элементе телесного угла  $W(E, \theta, \varphi) = \frac{d^3S}{dEd\theta d\varphi} = \frac{d^3S}{dEd\Omega}$ ,  $d\Omega = d\varphi d \cos \theta$ .*

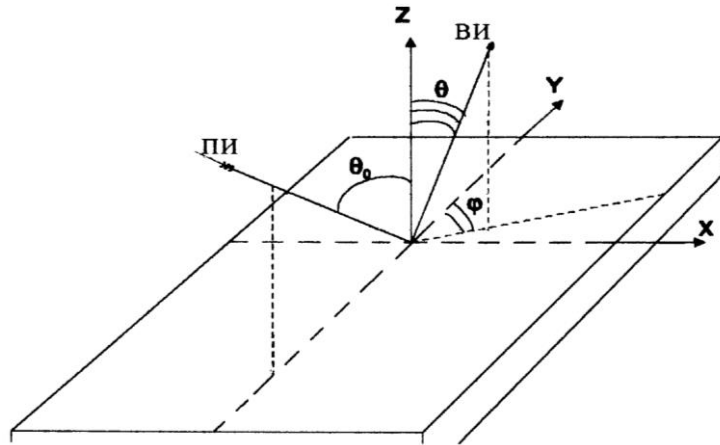


Рис. 4.8. Схема характерных углов, рассматриваемых в ЛКТР:  
 ПИ – направление пучка первичных ионов;  
 ВИ – направление выхода вторичных ионов

Основными допущениями при расчете этих характеристик с помощью решения стационарного кинетического уравнения Больцмана в трактовке ЛКТР П. Зигмунда являются следующие:

- линейность каскадов;
- изотропность каскада;
- отсутствие влияния поверхности на процесс развития каскада;
- отсутствие влияния объемных сил связи на энергетику каскада;
- отсутствие ориентационных эффектов, связанных с наличием кристаллической структуры;
- пренебрежение ошибками вследствие приближений, применяемых для описания упругого и неупругого рассеяния атомов, в отношении сечений и потенциалов взаимодействия.

Учет влияния анизотропии каскадов, наличия поверхности, а также поверхностных и объемных сил связи атомов на результаты расчетов некоторых характеристик распыления делается путем введения поправок в конечные формулы для этих характеристик, исходя из рассмотрения возможных эффектов, обусловленных не учтенными на начальном этапе расчетов факторами.

При решении уравнения переноса альтернативным путем (сведение его к интегральному уравнению для функции распределения) эффекты нелинейности каскадов, влияние поверхности на развитие каскадов, эффекты неизотропности учитываются непосредственно. Такой учет указанных эффектов возможен, однако, в особой постановке задачи, предполагающей более ограниченные, чем в рассматриваемом подходе, диапазоны параметров первичных ионов и мишеней. Поэтому полученные в альтернативном подходе результаты расчетов  $S$  и  $N(E)$  оказываются

количественно более точными, чем при рассматриваемых расчетах, но для ограниченных наборов пар «ион–мишень».

Рассмотрим некоторые выводы ЛКТР в отношении определенных выше характеристик.

### Коэффициент распыления

В соответствии с ЛКТР в режиме линейных каскадов

$$S = \Lambda \cdot F_D, \quad (4.25)$$

где 
$$F_D = \left( \frac{dE_0}{dx} \right)_n \cdot \alpha \left( \frac{M_2}{M_1}, \theta_0, E_0 \right) = \alpha \left( \frac{M_2}{M_1}, \theta_0, E_0 \right) \cdot N \cdot S_n (\text{Å}), \quad (4.26)$$

$$\Lambda = \frac{\Gamma_m}{8(1-2m) \cdot N \cdot C_m} \cdot \frac{1}{U_0^{1-2m}}, \quad (4.27)$$

здесь  $F_D$  – энергия, первичного иона, поглощенная мишенью на единице глубины распыляемого слоя (в расчетах используется взятое в нуле значение функции распределения поглощенной энергии по глубине);  $(dE_0/dx)_n$  – средняя энергия, теряемая первичным ионом на единице пути в мишени;  $\alpha$  – безразмерная функция отношения массы атомов мишени ( $M_2$ ) к массе первичной частицы ( $M_1$ ), угла падения  $\theta_0$  и энергии первичного иона  $E_0$  (существуют табулированные численные значения  $\alpha$ );  $\Lambda$  – константа, зависящая от свойств материала;  $U_0$  – поверхностный потенциальный барьер;  $N$  – плотность атомов мишени;  $m$  и  $C_m$  – параметры сечения торможения. В случае кулоновского взаимодействия

$$C_m = \frac{\pi}{2} \cdot \lambda_m \cdot a^2 \cdot \left( \frac{M_1}{M_2} \right)^m \cdot \left( \frac{2Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2}{a} \right)^{2m}, \quad (4.28)$$

где  $m$  – показатель в выражении потенциала межатомного взаимодействия вида  $V(R) \sim R^{-1/m}$  ( $R$  – расстояние между центрами сталкивающихся атомов);  $m$  – медленно изменяется от 1 при высоких энергиях сталкивающихся частиц до 0 при очень низких энергиях;  $\lambda_m$  – безразмерная функция параметра  $m$ ;  $Z_1 \cdot e$ ,  $Z_2 \cdot e$  – заряды ядер сталкивающихся атомов;  $a$  – радиус экранирования;  $\Gamma_m = m / (\psi(1) - \psi(1-m))$ ,  $\psi(x) = d[\ln \Gamma(x)] / dx$ ,  $\Gamma(x)$  – гамма-функция.

Для случая распыления легкими ионами мишеней с большим атомным номером получены простые формулы, выражающие  $S$  через величины сечений ион-атомных и атом-атомных столкновений, энергию связи атомов мишени, среднюю энергию атомов отдачи.

Следует упомянуть, что существует большое количество эмпирических и полуэмпирических формул для расчетов  $S$  в определенных диапазонах энергий первичных ионов, соотношений масс ион–мишень и т. д.

### Энергетические и угловые распределения распыленных атомов в ЛКТР

Будем употреблять следующие аббревиатуры: ЭРВА – энергетические распределения (или спектры) выбитых (распыленных) атомов, УРВА – угловые распределения выбитых (распыленных) атомов. При анализе ЭРВА и УРВА здесь и в дальнейшем основное внимание будет уделено связи параметров этих характеристик с физическими свойствами мишеней. Такой акцент диктуется важностью этих характеристик для ионной спектроскопии.

В ЛКТР получены следующие выражения для УРВА и ЭРВА над поверхностью мишени:

$$W(E, E_0, \theta_0, \theta, \varphi) = F_D(E_0, \theta_0, \theta) \cdot \frac{\Gamma_m}{4\pi} \cdot \frac{1-m}{N \cdot C_m} \cdot \frac{E}{(E+U_0)^{3-2m}} |\cos \theta|, \quad (4.29)$$

где  $E$  – кинетическая энергия распыленных атомов над поверхностью мишени ( $Z = 0$ ). Параметр  $m$  в данном случае является медленно меняющейся функцией энергии  $E$ , убывающей от  $m \approx 0,2-0,3$  при  $E = 1$  кэВ до  $m = 0$  при  $E \approx U_0$ . Учет влияния объемной энергии связи атомов ( $E_D$ ) на развитие каскада в процессе замедления атомов производится путем замены (4.29):

$$\frac{E}{(E+U_0)^{3-2m}} \rightarrow \frac{E}{(E+U_0+E_D)(E+U_0)^{2-2m}}. \quad (4.30)$$

Наиболее вероятная энергия, получаемая решением задачи на экстремум функции (4.29),

$$E_m = U_0/2(1-m). \quad (4.31)$$

Величина  $E_m$ , получаемая из (4.30), очевидно, значительно выше, чем следующая из (4.29).

Выражение (4.29) получено в предположении наличия плоского потенциального барьера для атомов каскада, пересекающих поверхность мишени. Таким образом, в случае наличия такого барьера и сделанных допущений из (4.29) следует, что  $E_m$  и форма ЭРВА и УРВА не зависят от типа первичного иона, его энергии и углов  $\theta_0$ ,  $\theta$ ,  $\varphi$ . Действительно, о взаимосвязи угла  $\varphi$  с параметрами ЭРВА соотношение (4.29) не дает никакой информации. В отношении взаимосвязи параметров ЭРВА с  $\theta$  и  $\theta_0$ , следующей из (4.29), отметим, что изменение этих углов влияет лишь на интенсивность ЭРВА, оставляя без изменения  $E_m$  – ширину на половине высоты  $E_{1/2}$  и асимптотики зависимости  $N(E)$  при высоких и низких энергиях. Из (4.29), (4.26) с учетом зависимости  $\alpha$  от указанных параметров следует, что  $W(E_0, \theta_0, \theta, f) \sim \frac{\cos \theta}{\cos \theta_0}$ . Однако, как будет видно из дальнейшего, многочисленные эксперименты указыва-

ют, что, как правило, существует заметная зависимость параметров ЭРВА от  $\theta_0$ ,  $\theta$ ,  $E_0$ . Таким образом, (4.29) целесообразно использовать в практических целях лишь при условиях, что в эксперименте  $\theta_0 \approx \theta \approx \varphi \approx 0$ , а  $E_0$  лежит в диапазоне единиц кэВ, или, другими словами, когда исключается или подавляется возможность регистрации атомов или ионов, происходящих в первых поколениях каскада и других, кроме линейного каскадного, процессах распыления. Названные особенности формулы (4.29) следует рассматривать как недостатки в аспекте использования ее в ионной спектроскопии, подразумевающей распыление поверхности, где современные эксперименты могут проводиться при разных сочетаниях значений углов  $\theta_0$ ,  $\theta$ ,  $\varphi$ . Основной причиной этих недостатков является то, что ЛКТР не учитывает эффекты анизотропии развития каскадов. Рассмотрим некоторые возможности учета анизотропии.

Одним из способов учета анизотропии развития каскада является раздельное рассмотрение анизотропной части каскада (поколения от нулевого до второго) и изотропной (поколения с порядковым номером выше второго). Специфика той и другой части может быть учтена при суммировании рядов, описывающих плотность атомов в каскаде. Для результирующего ЭРВА при наличии сферического потенциального барьера получено:

$$N(E) = \delta(E + V_0 - T_0) + 2T_0/(E + V_0)^2, \quad (4.32)$$

при наличии плоского барьера

$$N(E) = \delta(E + V_0 - T_0) + 2T_0E/(E + V_0)^3, \quad (4.33)$$

где  $T_0$  – энергия ПВА, а дельта-функция описывает вклад ПВА в ЭРВА. Очевидно, однако, что при достаточно высоких энергиях неизотропный вклад в высокоэнергетическую часть ЭРВА должны вносить не только ПВА, но и атомы, по меньшей мере, еще 1–2-х поколений каскада. О том, каким будет этот вклад, аналитические теории пока умалчивают. Легко видеть, что формулы (4.32) и (4.33) не дают информации о зависимости  $N(E)$  от  $\theta_0$ ,  $\theta$ ,  $\varphi$ . Чтобы установить эту зависимость, связывают особенности формирования ЭРВА и УРВА непосредственно с импульсом, переданным первичным ионом атомам мишени. Анализ показывает, что функция распределения импульса значительно сложнее, чем функция распределения поглощенной энергии, причем средний импульс каскада «помнит» о направлении импульса частицы, создавшей данный каскад. В результате этого каскад должен быть асимметричным, то есть обогащенным атомами в направлении движения инициировавшей его частицы и обеднен в обратном направлении. Таким образом, корректный расчет ЭРВА и УРВА должен исходить не только из полной энергии, вложенной в каскад первичной частицей, но из деталей рассеяния первичной части-

цы и ПВА на атомах мишени. Рассматривают три возможных «сценария» развития каскада с участием первичной частицы, приводящих к отклонению от косинусоидального УРВА и ЭРВА вида (4.29): 1) каскад создается первично выбитым атомом, получившим от первичной частицы импульс, направление которого существенно другое, чем направление первичной частицы; 2) рассеянная первичная частица сама создает каскад в направлении, существенно отличающемся от своего первоначального направления и с другой (нежели начальная  $E_0$ ) энергией; 3) упруго рассеянная назад первичная частица создает каскад в направлении к поверхности, при этом ее энергия не отличается от  $E_0$ .

Подробное рассмотрение описанных случаев привело к следующему выражению для ЭРВА:

$$W(E_0, E, \theta_0, \theta, \varphi) \sim B(E_0) \cdot \cos \theta \times \left[ \frac{E}{2 \cdot (E + U_0)^3} + C(E) \cdot \frac{E}{(E + U_0)^3} \cdot \left\{ -\cos \theta_0 \cdot (E \cdot \cos^2 + U_0)^{1/2} + E^{1/2} \cdot \sin \theta_0 \cdot \sin \theta \cdot \cos \varphi \right\} \right], \quad (4.34)$$

где

$$(4.34a) \quad \left. \begin{aligned} C(E) &= (\gamma \cdot E_0)^{-1/2} && \text{в случае 1,} \\ C(E) &= \left( \frac{M_1}{M_2} \right)^{1/2} \cdot E_0^{-1/2} \cdot g(E_0, T_0) && \text{в случае 2,} \\ C(E) &= \left( \frac{M_1}{M_2} \right) \cdot E_0^{-1/2} && \text{в случае 3,} \end{aligned} \right\}$$

$$g(E_0, T_0) = \frac{M_1 + M_2}{2M_1} + \frac{M_1 - M_2}{2M_1} \left( \frac{\gamma \cdot E_0 / T_0 - 1}{\gamma \cdot E_0 / T_0 - 1 - \gamma \cdot \ln \gamma \cdot E_0 / T_0} \right), \quad (4.34б)$$

$$\left. \begin{aligned} B(E_0) &= N^{3/2} \cdot C_1(E) \cdot \ln(\gamma E_0 / T_0) && \text{для } m = 1 \text{ в случае 1,} \\ B(E_0) &= N^{3/2} \cdot \frac{C_m(E_0)}{1-m} \cdot \left( (\gamma \cdot E_0)^{1-m} - T_0^{1-m} \right) && \text{для } m < 1 \text{ в случае 1,} \\ B(E_0) &= N^{3/2} \cdot C_1(E_0) \cdot \left( \frac{E_0}{T_0} - \frac{1}{\gamma} - \ln \frac{\gamma \cdot E_0}{T_0} \right) && \text{для } m = 1 \text{ в случае 2,} \\ B(E_0) &= E_0 && \text{в случае 3,} \end{aligned} \right\} \quad (4.34в)$$

$$\gamma = \frac{4M_1 \cdot M_2}{(M_1 + M_2)^2}. \quad (4.34\Gamma)$$

В соответствии с формулами (4.34) параметры ЭРВА во всех 3-х случаях зависят от  $E_0$ ,  $\theta_0$ ,  $\theta$ ,  $\varphi$ , причем отклонения ЭРВА (4.34) от ЭРВА (4.29) определяются в основном вторым слагаемым в квадратных скобках (4.34). Последнее обстоятельство определяет тот факт, что отклонения ЭРВА (4.34) от (4.29) становятся заметными при низких энергиях вторичных атомов, то есть в районе 0–10 эВ. Расчеты ЭРВА по формулам (4.34), при условии, что один из углов  $\theta_0$ ,  $\theta$ ,  $\varphi$  изменяется, а два других фиксированы, выявляют смещения наиболее вероятных энергий и изменения полуширин спектров в ту или иную сторону в зависимости от  $C(E_0)$  (4.34а). Так, например, в случае 3 при фиксированных  $\theta_0 = 70^\circ$ ,  $\theta = 45^\circ$  увеличение  $\varphi$  вызывает уменьшение интенсивности спектра и величин  $E_m$ ,  $E_{1/2}$ ; в случае I при фиксированных  $\theta_0 = 10^\circ$ ,  $\varphi = 0^\circ$  увеличение  $\theta_0$  вызывает сдвиг ЭРВА в сторону высоких энергий с одновременным увеличением  $E_m$ ,  $E_{1/2}$ .

Качественное соответствие формулы (4.34) эксперименту для диапазона не очень больших значений углов  $\theta_0$ ,  $\theta$ ,  $\varphi$  было отмечено в ряде работ по проверке этих соотношений.

### 4.3.3. Модели теплового пика, горячего пятна и ударных волн

При большой плотности энергии, выделяемой в мишени в результате торможения первичной частицы, диссипация этой энергии происходит не так, как в случае линейных каскадов столкновений, поскольку в движение приходят все атомы или большая их часть в ограниченном объеме мишени. Для тяжелых моноатомных и молекулярных ионов с энергией порядка нескольких кэВ величина средней энергии, переданной атомам мишени, порядка нескольких эВ на атом. При таком значении средней энергии атомов кристаллическая структура мишени не сохраняется. Возникает так называемый *тепловой пик* (выберем для дальнейшего использования именно этот термин, поскольку так или иначе при описании данного режима распыления необходимо прибегать к понятию локальной области с повышенной температурой в равновесном или неравновесном смысле). Процесс возникновения пика можно представить и как следствие развития линейного каскада – перекрытие в пространстве отдельных ветвей каскада (субкаскадов), и без участия линейного каскада (в случае неметаллов с момента начала взаимодействия первичной частицы с поверхностью сразу могут начинаться многочастичные процессы с участием электронов).



Существует ряд концепций теплового пика, удовлетворительно описывающих отклонения экспериментальных результатов по измерению  $S$  и ЭРВА от тех, которые предсказывает ЛКТР (такие отклонения называют нелинейными эффектами в распылении). Все разработанные концепции постулируют существование пика (при этом некоторые описывают и его эволюцию), обходя молчанием процесс его формирования. В отношении последнего предполагается, что тепловой пик – это либо последняя стадия развития каскада атомных столкновений (то есть стадия термализации), либо просто высокоинтенсивный тепловой импульс, формирующийся вдоль трека первичной частицы.

Существующее в настоящее время множество концепций теплового пика можно условно *разделить на две группы: равновесные и неравновесные*. В соответствии с *равновесными концепциями*, при условии высокой плотности поглощенной энергии в ограниченном объеме мишени, быстро достигается термодинамическое равновесие, характеризуемое максвелловским распределением атомов по скоростям. Центр объема (или ядро) помещают под поверхностью на расстоянии, равном среднему пробегу первичных частиц. Далее постулируется форма объема (сфера, цилиндр, эллипсоид), профиль распределения температуры по объему (гауссовский с максимумом в центре объема либо равномерный). Данный горячий объем пересекается поверхностью мишени, вследствие чего из плоскости сечения происходит испарение атомов с максвелловским энергетическим распределением, в котором в качестве температуры используется равновесная температура пика, рассчитываемая тем или иным способом исходя из величины поглощенной энергии. Постулируя опять же закон испарения, рассчитывают скорость испарения – поток испаряемых частиц – число испаренных частиц за время существования такого пика, то есть коэффициент термического распыления  $S_{\text{терм}}$ . Консистенция пика в данной концепции представляет собой, как правило, расплав, то есть плотную жидкость.

*Неравновесные концепции* используют для описания пика более реалистичный, чем описанный выше, подход, основанный на рассмотрении необратимого переноса энергии из области с самой высокой плотностью энергии в окружающие области мишени и через поверхность в вакуум. Для описания переноса энергии используется уравнение теплопроводности вида

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \text{div}(\kappa \cdot \text{grad}T), \quad (4.35)$$

где  $T$  – температура в том смысле, который ей придается в термодинамике необратимых процессов;  $\kappa$  – коэффициент температуропровод-

ности, в общем случае  $\kappa = \kappa(T)$ . В простейших моделях зависимостью  $\kappa = \kappa(T)$  пренебрегают, полагая  $\kappa = \text{const}$  и используя значение  $\kappa$  для кристаллов соответствующих мишеней. Другое серьезное упрощение таких моделей – аппроксимация начального распределения температуры (необходима для определения профиля температуры на поверхности на основе решения (4.35)) гауссианом с параметрами, выбранными на основе выводов. Если удастся на основе всех упрощений уже указанных и других, касающихся вида уравнения (4.35), определить поверхностный профиль температуры пика (точнее, профиль температуры в горячем пятне, которое создано пиком на поверхности), то на его основе путем интегрирования скорости испарения по площади и времени рассчитывают  $S_{\text{терм}}$ . При этом для определения скорости испарения полагают, как правило, что процесс испарения аналогичен такому, при котором твердое тело находится в равновесии со своим паром.

Рассмотрим подробнее наиболее разработанные концепции теплового пика. В одной из таких концепций рассматривается пик цилиндрической формы на ранней стадии его развития и возможность сферической формы на поздней стадии (когда радиус горячего пятна на поверхности становится, вследствие термопереноса, сравним со средней длиной пробега первичной частицы в мишени). Поверхность мишени пересекает цилиндрический пик перпендикулярно его оси. Агрегатное состояние вещества мишени в объеме пика – плотный идеальный газ. На основании последнего используется известная из кинетической теории газов зависимость  $\kappa = \kappa(T)$ . Имея в виду описанные представления о цилиндрическом пике, применяют решения уравнения теплопроводности, полученные Л.Д. Ландау либо П.Л. Капицей при оценке термоэмиссии электронов, иницированной  $\alpha$ -частицами. В обоих случаях решение получено в виде функциональной зависимости  $T = T(\rho, \kappa, F'_D, t)$ , где  $\rho$  – радиус пика;  $t$  – время;  $F'_D$  – энергетический вклад в пик на единицу длины траектории первичной частицы. При этом различия получаемых значений  $S_{\text{терм}}$  оказываются несущественными. Зная профиль температуры по радиусу пика во времени, легко рассчитать  $S_{\text{терм}}$ , исходя из соотношения

$$S_{\text{терм}} = \int_{t_0}^{\infty} dt \int_0^{\infty} 2\pi\rho d\rho [\Phi((T_a + T) - \Phi(T_a))], \quad (4.36)$$

где  $\Phi(T)$  – закон испарения;  $T_a$  – температура окружающей пик мишени;  $T$  – температура, индуцированная первичной частицей, зависящая от  $\rho$  и  $T$  в соответствии с решением уравнения теплопроводности  $T = T(\rho, \kappa, F'_D, t)$ . Первый член в квадратных скобках уравнения (4.36) описывает испарение из пика, второй – испарение в отсутствие пика при температуре  $T_a$ . В уравнении (4.36) от интегрирования по  $\rho$  и  $t$  можно перейти к

интегрированию по  $T$  в соответствии с законом  $T = T(\rho, \kappa, F'_D, t)$ . При использовании этого закона в форме П.Л. Капицы можно получить

$$S_{\text{терм}} = \frac{F'_D}{8\pi\Lambda'C_V} \int_0^{T_0} \frac{dT}{T} \left( \frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_0^2} \right) [\Phi(T_a + T) - \Phi(T_a)], \quad (4.37)$$

где  $\Lambda' = \kappa C_V$  – коэффициент теплопроводности мишени;  $C_V$  – теплоемкость;  $T_0 = T(\rho = 0, t = 0)$  – начальная температура в ядре пика:

$$kT_0 = \frac{F'_D}{2\pi N \langle \rho^2 \rangle^{1/2}}, \quad (4.38)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана;  $\langle \rho^2 \rangle^{1/2}$  – начальная ширина пика.

Подробное рассмотрение четырех интегралов, на которые легко разбивается (4.37), приводит к выделению *двух стадий* испарения из пика (или развития пика): *ранней (высокотемпературной)* при температуре испарения, близкой к  $T_0$ , и *поздней (низкотемпературной)* при температуре испарения, близкой к  $T_a$ . Конкретизация закона  $\Phi = \Phi(T)$  и замена на поздней стадии закона  $T = T(\rho, \kappa, F'_D, t)$  для цилиндра на закон  $T = T(\rho, \kappa, E_0', t)$  для сферы ( $E_0$  – энергия, вложенная первичной частицей в центр сферы) приводит к двум различающимся формулам  $S_{\text{терм}}$ . Мы не будем здесь выписывать эти формулы, вместо этого приведем выражения для ЭРВА, полученные в рамках описанной выше, поскольку, во-первых, интегрирование этих выражений по соответствующим переменным приводит к  $S_{\text{терм}}$ , во-вторых, эти выражения существенно отличаются от обычных максвелловских распределений, предлагавшихся в качестве ЭРВА в режиме тепловых пиков.

#### *ЭРВА в режиме тепловых пиков*

Общая модель цилиндрического теплового пика, очерченная выше, с конкретизацией закона испарения в виде

$$\hat{O}(\dot{O}) = N(kT/2\pi M_2)^{1/2} \cdot \exp(-U_0/kT), \quad (4.39)$$

следующего непосредственно из закона Максвелла–Больцмана для испарения идеального газа постоянной температуры, ограниченного плоским потенциальным барьером  $U_0$ , приводит к выражению для ЭРВА в форме

$$W(E, \theta) dE d^2\Omega = 0,0688 \lambda_0 a^2 F_D'^2 \frac{EdE}{(E + U_0)} \cdot f\left(\frac{E + U_0}{kT_0}\right) \cdot \cos\theta' d^2\Omega', \quad (4.40)$$

где  $f(\xi) = \left(1 + \xi + \frac{1}{2}\xi^2\right) \cdot \exp(-\xi)$  – табулированная функция безразмерного параметра;  $\theta'$  – угол раствора конуса телесного угла  $\Omega'$ ;  $\lambda_0 = 24a = 0,219 \text{ \AA}$  – константы Борна–Мейера, взятые из ЛКТР.

На основании тех же предпосылок, что и при получении выражения (4.40), за исключением различий в форме зависимостей  $T = T(\rho, \alpha, F'_D, t)$  и  $\Phi = \Phi(T)$ , можно получить:

$$W(E, \theta) dE d^2\Omega = 0,0153 \frac{\lambda_0 a^2 F_D'^2}{(kT_0)^2} \cdot \left(1 + \frac{T_a}{T_0}\right)^2 \cdot \frac{EdE}{(E + U_0)^2} \times \\ \times \exp\left(-\frac{E + U_0}{k(T_0 + T_a)}\right) \cdot \cos\theta' d^2\Omega'. \quad (4.41)$$

В низкотемпературном режиме, то есть в поздней стадии, ЭРВА по форме не отличаются от (4.41).

В заключение настоящего раздела приведем некоторые общие замечания, касающиеся изложенных здесь концепций.

Рассмотрим некий малый приповерхностный объем  $\delta V$  мишени, в котором в процессе прохождения через него первичной частицы выделяется тепло с интенсивностью  $I_Q^{\hat{a}\hat{o}}$ . В случае массивной мишени можно считать, что поверхность объема  $\delta V$  поддерживается при определенных фиксированных термодинамических условиях, которые определяются свойствами материала мишени и, в свою очередь, определяют скорость теплоотвода через поверхность объема  $\delta V - I_Q^{\hat{a}\hat{o}}$ . В зависимости от соотношения величин  $I_Q^{\hat{a}\hat{o}}$  и  $I_Q^{\hat{a}\hat{u}\hat{o}}$ , в соответствии с теорией теплопроводности, возможны, по-видимому, следующие ситуации:

- 1)  $I_Q^{\text{ВХ}} \ll I_Q^{\text{ВЫХ}}$  – теплового пика не возникает;
- 2)  $I_Q^{\text{ВХ}} \leq I_Q^{\text{ВЫХ}}$  – может возникать неравновесный тепловой пик при импульсном характере  $I_Q^{\hat{a}\hat{u}\hat{o}}$ ;
- 3)  $I_Q^{\text{ВХ}} \geq I_Q^{\text{ВЫХ}}$  – может возникать равновесный тепловой пик;
- 4)  $I_Q^{\text{ВХ}} \gg I_Q^{\text{ВЫХ}}$  – дело может заканчиваться неким тепловым взрывом.

Описанные выше концепции охватывают, очевидно, лишь три первые ситуации; ситуация 4 пока совершенно не проработана.

#### **4.3.4. Механизмы распыления за счет электронных процессов и химических реакций**

Электронные процессы в распылении ионами – сравнительно новая область фундаментальных исследований распыления, привлекающая в последнее время все больший интерес. Факт, что эти процессы могут играть существенную, а во многих случаях и определяющую роль в ионном распылении, стал очевидным только в последние 15–20 лет. Наиболее полно электронные механизмы распыления изучены на галоидных соединениях и оксидах при облучении их низкоэнергетичными ионами, низко- и высокоэнергетичными электронами и фотонами. Быстрый прогресс в понимании роли электронных процессов в распылении именно на этих материалах обусловлен (благодаря более чем полувековым исследованиям) обильной информацией о механизмах формирования и эволюции возбуждений решетки, точечных дефектов и комплексов дефектов в кристаллах этих материалов. Механизмы образования дефектов и распыления оказались по существу тождественными.

В отношении проявления электронных процессов в ЭРВА на сегодняшний день известно лишь следующее: металлическая компонента распыления галоидов и оксидов всегда имеет тепловое распределение по энергиям; при распылении галогенов кислорода в некоторых случаях присутствует надтепловая компонента.

Когда речь идет о химическом распылении, следует четко представлять различия между распылением как результатом химических реакций на поверхности мишени (собственно химическое распыление) и изменением физического распыления, обусловленного модификацией химического состава поверхности в процессе распыления. В первом случае имеется в виду самостоятельный механизм эрозии, подразумевающий формирование на поверхности молекул с низкой энергией связи (в состав этих молекул входят химически активные атомы первичного пучка (H, C, O, N и др.)), и десорбцию этих молекул или их фрагментов при температуре поверхности. Во втором случае имеется в виду влияние образующихся химических соединений на процесс физического распыления через изменение энергий связи и масс атомов, участвующих в столкновительных процессах распыления.

Классическим примером собственно химического распыления следует, по-видимому, считать распыление графита атомарными и ионными пучками водорода с энергиями от тепловых до десятков килоэлектронвольт. *Химическое распыление отличается от других видов следующими экспериментальными признаками: высокий коэффициент распыления по сравнению с его значением для других комбинаций ион–*

*мишень с атомными массами, близкими к рассматриваемым; сильная зависимость коэффициента распыления от температуры; отсутствие резкого порога распыления по энергии первичных частиц; максвелловское распределение по энергиям вторичных частиц.*

#### **4.3.5. Особенности распыления многокомпонентных мишеней**

Под многокомпонентными мишенями имеются ввиду *однофазные и многофазные* сплавы и соединения. При этом однофазными мишенями называют такие, в которых *компоненты (элементы) равномерно распределены по объему мишени*, а многофазными – состоящие из *зерен (областей) разного химического состава или разной кристаллической структуры*.

В последние годы многокомпонентные мишени привлекают все большее внимание, во-первых, в связи с их широким практическим применением, во-вторых, в связи со многими нерешенными вопросами радиационно-стимулированного переноса вещества в процессе преимущественного распыления.

*Под преимущественным распылением понимается непропорциональность выхода (или коэффициента распыления) отдельных компонент мишени их объемной и поверхностной концентрации.* Необходимо четко отличать преимущественное распыление от *селективного*. Под последним понимается разная скорость травления разных фаз (зерен) в составе многофазных мишеней.

Для описания распыления многокомпонентных мишеней вводят по меньшей мере три разных понятия коэффициентов распыления, определяя их следующим образом:

- 1) *парциальный коэффициент распыления компонента  $I - S_i$*  – среднее число распыленных атомов элемента  $i$ , приходящееся на один первичный ион;
- 2) *полный коэффициент распыления* –  $S = \sum_i S_i$ ;
- 3) *коэффициент распыления компонента  $i$*  –  $S_i^c = S_i / C_i$ , где  $C_i$  – поверхностная концентрация компонента  $i$  в процессе распыления.

Среди эффектов, сопутствующих распылению многокомпонентных мишеней, можно выделить две группы: 1) первичные, или динамические, эффекты в процессе распыления, наблюдаемые в потоке распыленных частиц и связанные с перераспределением интенсивности эмиссии атомов компонент мишени, изменением угловых и энергетических распределений; 2) вторичные, являющиеся результатом распыления и приводящие к образованию измененного слоя, включая изменение как химического, так и фазового состава. Очевидно, и первичные, и вторич-

ные эффекты являются результатом совместного действия механизмов распыления и механизмов переноса вещества мишени вблизи поверхности в процессе распыления. В настоящее время не существует полной теории, описывающей указанные эффекты. Разработка представлений о них идет в рамках моделей, основанных на рассмотренных выше теориях, с учетом различий величин масс и энергий связи различных атомов многокомпонентных мишеней. Точнее, так развиваются представления о первичных эффектах и при попытках описать изменение состава поверхности при распылении, потому что лишь эти эффекты можно приближенно рассматривать исходя из отдельного акта распыления (то есть с точки зрения собственно преимущественного распыления). Когда же речь заходит о формировании измененного слоя, необходимо привлекать, в дополнение к преимущественному распылению, процессы переноса. Как наиболее эффективные рассматриваются следующие *процессы переноса: диффузия, сегрегация (в том числе их радиационно-ускоренные варианты), имплантация атомов отдачи и каскадное перемешивание*. Несмотря на понимание роли этих процессов (во многих случаях она вполне конкретна) в формировании измененного слоя, в настоящее время вряд ли можно назвать хоть одну модель, способную предсказать результаты длительного распыления произвольной двухкомпонентной мишени, не говоря уже о более сложных объектах. С другой стороны, пока практически невозможно выделить и какие-либо общие экспериментальные закономерности распыления многокомпонентных мишеней в отношении и первичных, и вторичных эффектов, хотя для некоторого класса материалов можно говорить об определенных тенденциях. Отметим здесь лишь два наиболее важных с точки зрения ионной спектроскопии момента, которые связаны с распылением двухкомпонентных мишеней и наиболее обоснованы как в экспериментальном, так и в теоретическом отношении. Это, *во-первых, обогащение поверхности при длительном распылении более легкой компонентой при условии незначительного различия в величине энергии связи компонент, а также обогащение поверхности компонентой с большей энергией связи при условии примерного равенства масс компонент. Во-вторых, для формирования стационарного измененного слоя необходимо распылить слой толщиной не менее проективной длины пробега первичного иона.*

#### 4.3.6. Моделирование на ЭВМ процессов распыления<sup>1</sup>

Как уже отмечалось, в настоящее время интенсивно развиваются методы численного моделирования процессов распыления. Численное моделирование часто позволяет более реалистично, чем аналитические методы, рассчитать многие параметры распыления, в том числе ЭРВА. Особенно ярко это проявилось в работах последних лет, когда для изучения ЭРВА стали использовать более разнообразную, чем ранее, геометрию эксперимента. В результате в ЭРВА начали обнаруживаться особенности, связанные с разными механизмами распыления, которые оказалось невозможно описать аналитическими теориями. В настоящее время, чтобы свободно ориентироваться в экспериментальных данных по ЭРВА, необходимо знать принципы их численного моделирования, поскольку часто лишь моделирование дает возможность описать экспериментальные спектры. В связи с этим остановимся кратко на современных алгоритмах численных расчетов параметров распыления.

Современные программы численных расчетов на ЭВМ основаны на двух приближениях процессов атомных столкновений в твердом теле:

- 1) *многочастичном, или молекулярно-динамическом, приближении (МДП),*
- 2) *двухчастичном, или приближении парных столкновений (ППС).*

Оба типа приближений являются распространением на процесс распыления методов численного расчета радиационных повреждений, разработки которых относятся к началу 1960-х годов. И основы расчетов, и конкретные программы достаточно полно описаны в литературе, поэтому ограничимся лишь самыми общими замечаниями *относительно моделирования акта распыления* в МДП и ППС.

В МДП, область применения которого ограничена диапазоном низких энергий сталкивающихся частиц и большой плотностью столкновений (то есть в условиях отчасти соответствующих условиям теплового пика), рассматривается кристаллит твердого тела, включающий ограниченное число атомов (от сотен до тысяч). Каждый атом кристаллита взаимодействует с каждым из остальных посредством консервативных центральных сил, так что сила, действующая на выбранный атом, равна простой сумме парных сил. Если это силы отталкивания, то требуются силы типа упругих, чтобы удержать атомы кристаллита вместе, то есть

---

<sup>1</sup> Наиболее полно и доступно вопросы, относящиеся к настоящему разделу, изложены в обзорных статьях П. Зигмунда и Й.П. Бирзака в монографии «Фундаментальные и прикладные аспекты ионного распыления». М.: Мир, 1989, а также в монографии «Распыление твердых тел ионной бомбардировкой» / под ред. Р. Береша; пер. с англ. под ред. В.А. Молчанова. М.: Мир, 1980. 336 с.



необходимо задавать условия стабильности кристаллита. В конкретных программах применяются потенциалы отталкивания с особыми граничными условиями для кристаллита и притяжения со свободными или фиксированными граничными условиями, а также комбинации обеих типов сил и условий.

Моделирование акта распыления в алгоритмах МДП производится следующим образом. Выбранный атом кристаллита приводится в движение в заданном направлении с заданной кинетической энергией (то и другое задается условиями бомбардировки), и интегрируются классические уравнения движения для всех частиц кристаллита до тех пор, пока один атом не выйдет из твердого тела либо не станет ясно, что ни один атом не может выйти. Поскольку интегрировать приходится  $6N_a$  ( $N_a$  – число атомов в кристаллите) классических уравнений движения с малым шагом, то возникают большие трудности, связанные с объемом памяти ЭВМ и временем счета: это часто сводит к неприемлемому минимуму число поддающихся расчету каскадов. Чтобы избежать этих трудностей, исследователям приходится прибегать к упрощениям, одним из которых является отказ от требования стабильности численного кристаллита. В рамках метастабильных моделей для этого применяются так называемые эродированные межатомные потенциалы, а в рамках квазистабильных моделей численный кристаллит вообще не фиксируется, при этом нужные для интегрирования атомы решетки генерируются вдоль треков различных выбитых атомов.

Часто в литературе можно встретить лишь имя программы без указания ее специфики. Наиболее распространенными программами, в которых реализованы алгоритмы МДП, являются GRAPE, COMENT, ADDES.

Более экономичными, а потому нашедшими более широкое применение, являются алгоритмы, основанные на ППС. В этом приближении траектории первичного иона и атомов отдачи прослеживаются исходя из последовательностей парных столкновений между первичным ионом и неподвижными атомами мишени, между движущимися атомами отдачи любого поколения каскада и неподвижными атомами. Частица считается движущейся, если ее кинетическая энергия больше некоторой минимальной величины  $E^{\min}$ . Интегрирование классических уравнений движения сводится при таком рассмотрении к расчету интегралов рассеяния. Рассчитываются лишь те столкновения, параметры которых меньше величины  $p^c$ , соответствующей величине энергии  $E^c$ , ниже которой частица считается выбывшей из каскада. Конкретные реализации ППС существенно различаются в зависимости от применяемой в расчетах модели твердого тела. Для твердого тела с упорядоченным распо-

ложением атомов базовой реализацией ППС является программа MARLOWE. В случае аморфных твердых тел (неупорядоченная, газоподобная структура) наиболее развитыми вариантами реализации ППС являются, по-видимому, алгоритмы TRIM, TRIM SP. Основное отличие указанных реализаций ППС в плане моделирования каскада столкновений заключается в процедуре поиска последующего партнера столкновения после предыдущего акта рассеяния. В MARLOWE эта процедура заключается в выборе партнера из базовой группы атомов, представляющей все возможные пространственные отношения между атомами твердого тела и движущимся атомом. После выбора партнера столкновения геометрически определяются параметры столкновения, затем рассчитываются интегралы рассеяния, в том числе угол рассеяния. В TRIM параметры столкновений и интегралы рассеяния вычисляются с использованием понятия длины свободного пробега, определяемой как величина, обратная корню кубическому из средней плотности материала. Параметры столкновения и угол рассеяния оказываются при таком подходе случайными величинами, выбираемыми из конструируемых тем или иным способом распределений. Таким образом, алгоритмы TRIM, TRIM SP основаны на моделировании методом Монте-Карло, поэтому они наиболее близки по физической сути к аналитическим расчетам на основе уравнения Больцмана, точнее, к ЛКТР.

Возможность рассчитывать многие характеристики распыления в случае многокомпонентных металлов и сплавов следует, по-видимому, считать важнейшим достижением последних лет в области компьютерного моделирования процессов распыления. Хотя программы, позволяющие проводить эти расчеты, как и большинство аналитических теорий, не учитывают пока процессов переноса вещества в приповерхностном слое, они тем не менее представляют несомненную ценность в плане фундаментальных исследований важнейших характеристик распыления.

Основными трудностями при моделировании распыления многокомпонентных мишеней в сравнении с монокомпонентными являются: во-первых, необходимость учета различий результатов столкновений в комбинациях атомов «легкий–легкий», «легкий–тяжелый», «тяжелый–тяжелый»; во-вторых, необходимость учета различий концентраций; в-третьих, необходимость учета различий поверхностных энергий связи. Способы преодоления этих трудностей, а также общие описания программ для исследования распыления методом Монте-Карло и некоторые результаты этих исследований описаны в работах, приведенных в ссылке на предыдущей странице.

#### **4.4. Элементы теории ионизации и возбуждения атомов в ионной спектроскопии**

В атомной физике и физике атомных столкновений под термином «возбуждение» понимаются, как правило, любые энергетические состояния атома, отличные от основного, в том числе состояния ионизации. К настоящему времени установлено, что за ионизацию и возбуждение вторичных частиц ответственны одни и те же процессы. Поэтому используемые в настоящем разделе термины «возбуждение» и «ионизация», если в тексте нет указаний, следует рассматривать как синонимы. В то же время следует различать термины «ионизация» и «ионообразование». Под последним понимается совокупность процессов возбуждения (ионизации) и релаксации возбуждения (нейтрализации), приводящих к регистрации в эксперименте атомных частиц в ионизованном состоянии. Термины «девозбуждение», «релаксация возбуждения», «нейтрализация» следует понимать как синонимы, если в тексте нет конкретизации.

##### ***4.4.1. О классификации теоретических моделей ионообразования***

Итак, ионообразование – это суммарный результат действия на атом механизмов возбуждения и релаксации возбуждения в процессах его столкновений с другими атомами в твердом теле и при движении вблизи поверхности при распылении и рассеянии. Существующие классификации механизмов ионообразования рассматривают лишь случай распыления за счет линейных каскадов атомных столкновений, а это приводит к тому, что не принимается в расчет возможность ионообразования, например, в условиях тепловых пиков. Не учитываются также особенности возбуждения в условиях режима прямого выбивания и действия других механизмов распыления и рассеяния первичных ионов. Таким образом, полная классификация должна учитывать перечисленные моменты, а также все возможные микропроцессы при взаимодействии первичных и вторичных атомных частиц с приповерхностной областью анализируемого объема и с поверхностью. Для начала, однако, попытаемся систематизировать представления о процессах ионообразования в условиях действия каскадного механизма распыления.

#### 4.4.2. Микропроцессы, ответственные за ионообразование

Для упрощения изложения удобно принять следующую схематизацию (рис. 4.9).

Разобьем условно пространство, в котором протекают процессы, ответственные за ионообразование, на 4 области: А – приповерхностная область твердого тела, в которой развивается каскад столкновений; Б – поверхность (под термином «поверхность» в данном разделе будем подразумевать плоскость, проходящую через центры равновесия ядер внешнего атомного слоя); В – приповерхностная область вакуума ( $\sim 10 \text{ \AA}$ ); Г – вакуум.

Процесс ионообразования включает несколько стадий, каждая из которых состоит из микропроцессов, существенно различных в каждой из областей А–Г. Укажем существенные для микропроцессов особенности областей А–Г.

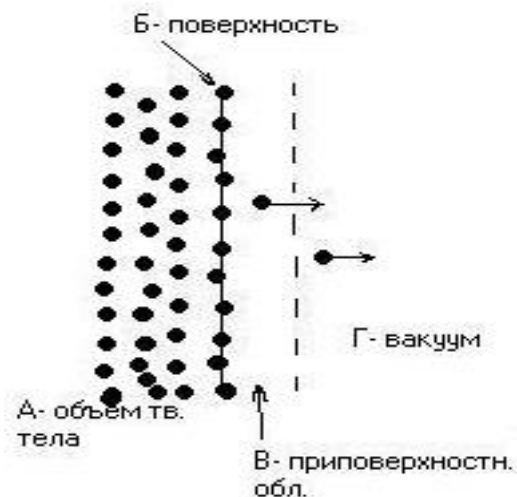


Рис. 4.9. Схема характерных областей протекания процессов ионообразования

молекулярных ионов с образованием моноатомных возбужденных и ионизированных частиц.

Очевидно, что каждая из областей А–Г имеет свою специфику в зависимости от характера связей в твердом теле (металл, полупроводник, диэлектрик). Рассматриваемые в настоящем разделе микропроцессы имеют отношение в основном к металлам. Разбиение сложного процесса ионообразования на микропроцессы и стадии – это лишь один из существующих подходов к описанию данного явления, который, в силу разложения процесса ионообразования на составные части, каждая из которых описывается своим формализмом, будем называть *дифференци-*

*Область А:* возможны возбуждения атомов в результате неупругих атом-атомных и электрон-атомных взаимодействий. *Область Б:* заканчивается каскад столкновений, возможно возбуждение в результате последнего парного взаимодействия. *Область В:* в результате электронного взаимодействия между поверхностью и отлетающей частицей возможно изменение состояния последней. *Область Г:* атом ни с чем не взаимодействует, однако возможен спонтанный распад возбужденных состояний атомов и многоатомных ионов, а также развал кластерных и

*альным*. При другом подходе, наоборот, задачу описания ионообразования пытаются решить в рамках единого формализма, учитывающего одновременное действие ряда микропроцессов. Поскольку при этом микропроцессы обобщаются (суммируются), будем называть данный подход *интегральным*.

При каскадном механизме распыления вторичные атомы движутся последовательно через области А–Г. Очевидно, что в каждой из областей они испытывают различные по конфигурации электромагнитные воздействия со стороны окружения. Эти воздействия могут приводить к изменению состояния, в котором атом находится в определенный момент времени. Возможные микропроцессы, приводящие к изменению состояния атома в каждой из выделенных областей, можно классифицировать следующим образом.

*Микропроцессы в области А  
(внутри твердого тела вблизи поверхности)*

К настоящему времени известны следующие возможные процессы в этой области:

**А1.** Образование дырки на внутренних электронных оболочках атомов. Считается, что данный микропроцесс служит началом так называемой *кинетической ионной эмиссии*. Суть ее в том, что атом с дыркой на внутренней оболочке может (при условии достаточно большого времени жизни) выйти за пределы твердого тела вместе с электроном проводимости, нейтрализующим его. После чего в области Г может произойти релаксация дырки с электроном проводимости. Таким образом, в области Г развивается процесс, ничем не отличающийся от оже-процесса в атоме твердого тела. Выделяющаяся при релаксации энергия может быть передана другому электрону атома, в результате чего происходит ионизация атома вне металла.

**А2.** Процессы возбуждения атомов в каскадах столкновений в результате неупругих *атом-атомных* и *электрон-атомных* взаимодействий. Имеется ряд серьезных теоретических аргументов против возможности наблюдения вклада таких процессов в возбуждение вторичных атомов. Основными из этих аргументов являются следующие: а) радиус возбужденного атома слишком велик, чтобы соответствовать внутрирешеточному радиусу; б) возбуждения (в т. ч. очень короткоживущие) быстро снимаются в результате оже-релаксации. Оба эти аргумента заставляют теоретиков либо переносить точку возбуждения на близкие расстояния к поверхности и на поверхность, либо рассматривать процесс переноса от первых поколений каскада (где в силу большей относительной энергии сталкивающихся атомов вероятность воз-

буждения выше, чем в последующих поколениях) к конечному столкновению. Такой перенос может осуществляться через цепочку квазимолекулярных состояний, возникающую в результате последовательности столкновений в отдельной ветви каскада.

*Микропроцессы в области В (на поверхности)*

Эта группа процессов обусловлена последовательностью бинарных или тройных столкновений между атомами поверхности, первичными ионами и атомами каскада столкновений в приповерхностной области.

**Б1.** В неупругом бинарном столкновении атома каскада с атомом поверхности последний получает импульс от атома каскада в направлении поверхность  $\rightarrow$  вакуум, в результате чего вылетает за пределы твердого тела в возбужденном состоянии. Описание самого процесса возбуждения при этом осложняется «двусмысленностью» положения поверхностного атома (и не в твердом теле, и не в вакууме), поэтому возбуждение описывается исходя из результатов рассмотрения вероятности возбуждения при неупругих столкновениях в газовой фазе. При этом исходят из посылки, что изменение внутреннего состояния сталкивающихся частиц является следствием электронного обмена между ними в процессе столкновения.

Существует также трактовка образования иона в результате рассматриваемого столкновения, согласно которой ион вылетает просто потому, что в соответствии с моделью твердого тела Зоммерфельда все атомы внутри твердого тела находятся в ионизованном состоянии. Образование же нейтральных частиц и очень малая доля ионов среди распыленных частиц объясняется близкой к единице вероятностью нейтрализации иона в области В (рис. 4.9), поскольку ион создает в этой области потенциальную яму без барьера для электронов проводимости металлов. Подробно вопрос о нейтрализации иона вблизи поверхности металлов рассмотрен в разделе 6.3.

**Б2.** Процесс, в котором импульс атома каскада передается одновременно двум соседним поверхностным атомам так, что они вылетают в вакуум в связанном состоянии. К настоящему времени данный процесс изучен недостаточно в плане образования в дальнейшем возбужденных и ионизованных атомов, хотя ясно, что описан он может быть, например, в приближении молекулярных орбиталей (как развал квазимолекулы в вакууме) либо в приближении парных столкновений в газовой фазе.

**Б3.** Процесс, при котором первично выбитый атом вылетает в вакуум, рассеиваясь на одном из соседних атомов мишени. Возбуждение этого атома возможно как в процессе взаимодействия с первичным

ионом, так и в процессе рассеяния. В последнем случае описание аналогично Б1.

*Взаимодействие атома с поверхностью и микропроцессы  
в области В (приповерхностная область вакуума)*

Атом каскада, вылетающий в вакуум из внутренних или поверхностного слоя твердого тела, при пересечении поверхности попадает в область, которая характеризуется совершенно особой конфигурацией электромагнитных полей. За конкретную конфигурацию полей ответственны силы взаимодействия между атомом (или ионом) и поверхностью, к ним относятся: а) силы зеркального изображения; б) силы Ван-дер-Ваальса (ориентационные, индукционные, дисперсионные); в) силы, обусловленные обменным и корреляционным взаимодействием электронов на таких расстояниях между ядром атома и поверхностью, когда еще не произошло полного разделения сложной системы «атом + поверхность» на две системы (атом и поверхность).

Для конкретного атома на разных расстояниях от поверхности относительное влияние указанных сил различно. Величины этих сил зависят как от деталей электронного строения поверхности, так и от электронного строения оболочек атома. Основная сложность построения теории возбуждения и ионизации кроется как раз в огромном разнообразии электронных строений поверхностей и атомов. Важную роль в возникновении большого многообразия моделей возбуждения и ионизации в области В играет и тот факт, что распыленные частицы имеют широкий энергетический спектр (от сотых долей до сотен и даже тысяч электрон-вольт). Эта роль определяется соотношением скорости распыленной частицы и «скорости» электронов на уровне Ферми твердого тела, то есть «адиабатичностью движения» распыленной частицы. Если скорость атома существенно ниже «скорости Ферми», то его электронная оболочка успевает полностью перестраиваться в соответствии с изменением расстояния от поверхности. Тогда электронную конфигурацию атома можно рассматривать как не зависящую от скорости атома, при этом говорят, что выполнены адиабатические условия движения. Широкий спектр кинетических энергий (скоростей) вторичных атомов приводит к тому, что необходимо учитывать и широкий спектр возможностей возбуждения в зависимости от адиабатичности движения атомов.

Теоретическое описание движения атома в области В логично начинать с рассмотрения электронной конфигурации атома, находящегося у поверхности твердого тела, точнее электронной конфигурации системы «поверхность + атом». Остановимся кратко на современном состоянии решения данной проблемы.

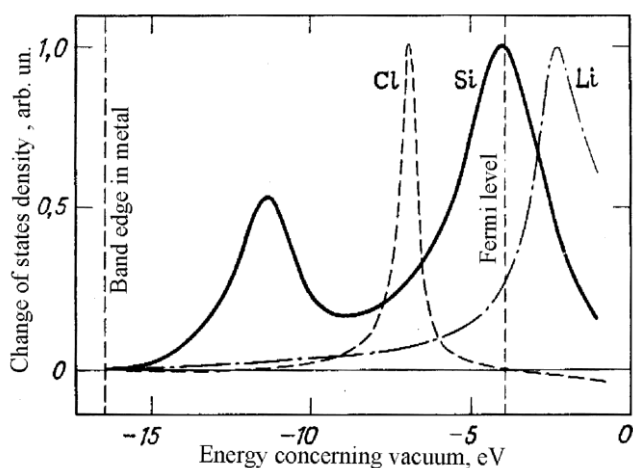


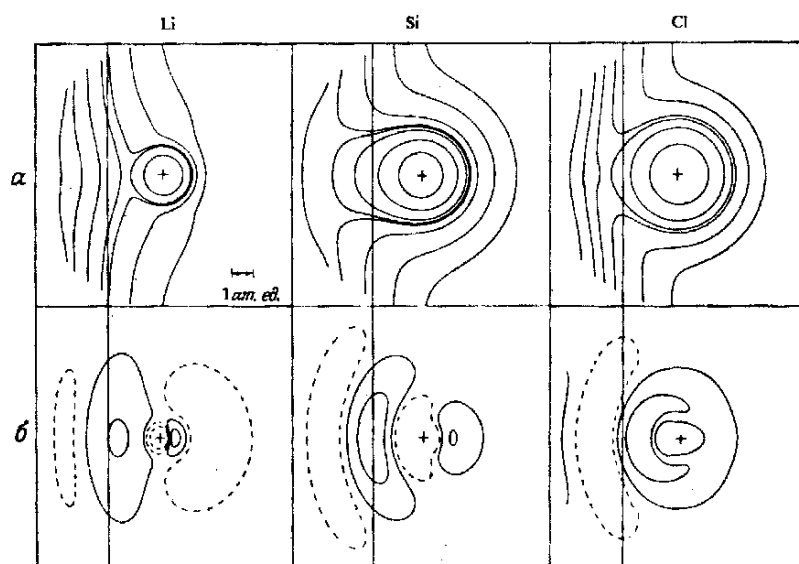
Рис. 4.10. Изменение плотности состояний для атомов Cl, Si и Li при их адсорбции на желе. На кривой для кремния видны резонансные уровни, порожденные как  $3s$ -, так и  $3p$ -состояниями

Основные свойства атома, взаимодействующего с поверхностью на фиксированном расстоянии от нее, рассчитаны методом функционала плотности, используемом в теории негомогенных электронных систем. Для поверхности принята хорошо известная модель желе, то есть считают, что атом взаимодействует с однородным бесконечным газом, плотность которого такая же, как в объеме твердого тела. Уравнения состояния системы, включающие как электростатические, так и обменные и корреляционные силы, решаются самосогласованно. Расчеты подтвердили известное раньше положение, что дискретные уровни атома, взаимодействующего с системой, электронные состояния которой представляют континуум, также вырождаются в континуум, уширяясь в резонансе. Форма континуума для трех различных в отношении электроотрицательности атомов представлена на рис. 4.10. Видно, что, например, состояния, соответствующие  $3p$ -резонансу хлора, располагаются ниже уровня Ферми и поэтому должны быть заняты, а состояния, соответствующие  $2s$ -резонансу Li должны быть пусты.  $3p$ -резонанс кремния близок к уровню Ферми, поэтому данный резонанс раскачивает уровень Ферми, что способствует формированию ковалентных связей кремния с металлом в большей степени, чем ионных, в отличие от хлора и лития, которые либо отталкивают (литий), либо притягивают (хлор) электрон металла.

На рис. 4.11 представлены контуры постоянной электронной плотности, проходящей перпендикулярно поверхности металла через равновесный центр ядер Li, Si, Cl, характеризующих три типа фундаментальных связей. В верхнем ряду – контуры электронной плотности для трех систем. Обращают на себя внимание отличия изгибов эквипотенциальных линий в случае Li и Cl. Литий, обладающий малой электроотрицательностью, «натягивает» на себя электроны, вследствие чего эквипо-



тенциали электронов металла прогибаются в сторону атома лития. С хлором все наоборот. В случае кремния характерно значительное, по сравнению с литием и хлором, проникновение эквипотенциалей, связанных с атомом, внутрь металла. Для всех трех случаев характерно, что контуры принимают свои чисто металлические черты на расстояниях, не превышающих размеры атомов.



*Рис. 4.11. Линии постоянной зарядовой плотности при адсорбции атомов Cl, Si и Li на желе: а – полный заряд; б – наведенный заряд. Сплошными (штриховыми) линиями обозначен избыток (недостаток) электронов*

Более детально зарядовая перестройка, связанная с взаимодействием «атом–поверхность», проявляется в нижнем ряду фигур, которые представляют собой контурные карты разности между электронной плотностью системы «металл–атом» и суперпозиции плотностей металла и атома (то есть иллюстрируются лишь те электроны атомов, которые перемещены со стороны вакуума в область между металлом и атомом). Контурные, показанные сплошными линиями, указывают области накопления заряда, штриховыми – области истощения заряда.

Приведенные иллюстрации делают очевидным, что детали микропроцессов электронного обмена между атомом и поверхностью должны существенно зависеть от конкретной комбинации «твердое тело – вторичный атом», что, в свою очередь, определяет детали теоретического описания процесса ионообразования (выражающиеся в пренебрежении одними микропроцессами по сравнению с другими). Среди микропроцессов электронного обмена особо выделяют нерадиационные оже- и

резонансные процессы. Эти процессы классифицированы в работах Хагструма. Предполагается, что интенсивность этих процессов в первом приближении не зависит от скорости атома ( $v$ ). Поэтому при их рассмотрении обычно считают, что атом покоится на некотором расстоянии  $l$  от поверхности. Если  $\varepsilon_0$  – основное состояние атома,  $\varepsilon_f$  – энергия Ферми металла,  $\varepsilon_i$  – энергия возбужденного состояния, то при условии  $\varepsilon_0 < \varepsilon_f < \varepsilon_i$  возможны следующие процессы:

- 1в) резонансная ионизация (RI) атома путем туннелирования электрона с возбужденного уровня  $\varepsilon_i$  частицы на вакантный уровень зоны проводимости металла;
- 2в) резонансная нейтрализация (RN) иона – туннелирование электрона с заполненного уровня металла на уровень  $\varepsilon_0$  основного состояния атома;
- 3в) оже-нейтрализация (AN) иона – переход электрона зоны проводимости металла на уровень  $\varepsilon_0$  атома с передачей выделившейся энергии другому электрону;
- 4в) оже-релаксация возбуждения атома (AD) с обменом – переход электрона зоны проводимости металла на уровень  $\varepsilon_0$  атома с передачей выделившейся энергии электрону, находящемуся на возбужденном уровне  $\varepsilon_i$ ;
- 5в) оже-релаксация возбуждения атома без обмена – безызлучательный переход атома с  $\varepsilon_i$  на  $\varepsilon_0$  и передача избытка энергии электрону зоны проводимости металла.

Для ионно-фотонной эмиссии могут быть также существенными следующие микропроцессы, протекающие на конечных расстояниях между атомом с поверхностью:

- 6в) переход электрона из зоны проводимости металла на возбуждающий уровень атома;
- 7в) переход электрона из основного состояния атома в возбужденное.

#### *Микропроцессы в области Г*

После прекращения электронного взаимодействия между атомом и поверхностью, то есть после перехода атома из области В в область Г (рис. 4.9), возможно протекание спонтанных процессов релаксации возбужденных состояний вторичных частиц, сопровождающееся электронной и фотонной эмиссией, развалом молекулярных и кластерных комплексов. Выделим здесь лишь микропроцессы, которые могут приводить к образованию ионизованных атомов:

- 1г) оже-релаксация перевозбужденного атома;
- 2г) ионная диссоциация диатомных и более сложных молекул и кластеров.

#### 4.4.3. Модели ионизации вторичных атомов в условиях распыления за счет каскадов атомных столкновений

В данном разделе рассматриваются способы построения моделей, которые призваны описать ионообразование при отлете атомов от поверхности за счет электронного обмена в условиях каскадного распыления. Такие модели объясняют многие хорошо исследованные закономерности ВИЭ металлов и полупроводников. В частности, зависимости вероятности ионообразования от работы выхода электрона из металла, от скорости и угла эмиссии атома.

Проблема ионообразования в таких моделях рассматривается в двух аспектах: во-первых, необходимо описать процесс зарядового обмена между атомом и поверхностью для определения вероятности ионообразования; во-вторых, необходимо учесть влияние возбуждения поверхности под действием первичных ионов на вероятность ионообразования. Эти аспекты взаимосвязаны, вследствие чего при решении задачи ионообразования возникают серьезные трудности. В понимании процессов зарядового обмена к настоящему времени достигнуты значительные успехи, а второй аспект учитывается пока лишь как простейшие поправки в виде возмущений поверхности. Остановимся более подробно на самом распространенном и, как представляется, наиболее общем для металлов и полупроводников подходе к описанию вероятности ионообразования как результата электронного обмена в системе «отлетающий атом – поверхность». В дальнейшем для краткости будем называть модели, построенные на таком подходе, моделями электронного обмена (МЭО). Основными предположениями при построении МЭО (без учета эффектов возбуждения поверхности первичными ионами) являются следующие:

**I.** Поверхность металла (полупроводника) предполагается гладкой без поперечных неоднородностей. Электронный газ (для описания твердого тела используется модель Зоммерфельда) характеризуется уровнем Ферми  $\varepsilon_f$  (для металлов) или значением энергии уровня, соответствующего дну зоны проводимости (для полупроводников). Работа выхода  $\Phi$  определяется как разность между  $\varepsilon_f$  и вакуумным уровнем. Все электронные возбуждения поверхности, генерируемые первичными ионами, предполагаются быстро диссипирующими так, что электронная температура равна нулю.

**II.** Распыляемый атом предполагается одноуровневым, с энергией уровня  $\varepsilon_a$ , который является ионизационным (или валентным) уровнем для положительного иона или уровнем электронного сродства для отрицательного иона. Из-за электронного металлического экранирования уровень

$\varepsilon_a$  смещен относительно своего положения в свободном атоме вверх или вниз в зависимости от электроотрицательности элемента и уширен.

**III.** Электронный обмен в системе «атом–поверхность» рассматривается с использованием различных модификаций зависящего от времени электронного гамильтониана, не учитывающего обменных и корреляционных сил. Отсутствие учета этих сил является слабым местом теории и не преодоленной в настоящее время трудностью. В представлении вторичного квантования электронный гамильтониан системы в простейшем случае можно записать в виде

$$H(t) = \sum_k \varepsilon_k n_k + \varepsilon_a(t) n_a + \sum_k [V_{ak}(t) c_a^+ c_k + \hat{e} \cdot \tilde{n}], \quad (4.42)$$

где первое и второе слагаемое представляют собой соответственно собственные энергии электронов в твердом теле и атоме, третье слагаемое – энергия взаимодействия между электронами атома и поверхности. Индексы  $k$  и  $a$  соответствуют уровням  $|k\rangle$  и  $|a\rangle$ ,  $n_k = c_k^+ c_k$ ,  $n_a = c_a^+ c_a$  – операторы числа электронов на уровнях  $|k\rangle$  и  $|a\rangle$ ,  $k. c.$  – комплексное сопряжение.

Вероятность формирования положительного иона ( $\alpha^+$ ) рассчитывается как единица минус вероятность заполнения уровня  $|a\rangle$  (то есть уровня ионизации) за время взаимодействия между атомом и поверхностью. Вероятность формирования отрицательного иона ( $\alpha^-$ ) рассчитывается как вероятность заполнения уровня электронного сродства атома за время взаимодействия.

**IV.** Электрон может переходить с уровня  $|k\rangle$  в твердом теле на уровень  $|a\rangle$  в атоме с вероятностью, определяемой величиной матричного элемента

$$V_{ak}(z) = \langle k|V|a\rangle, \quad (4.43)$$

где  $z$  – расстояние между атомом и поверхностью;  $V$  – потенциал взаимодействия. Величина уширения уровня  $|a\rangle$  определяется временем жизни ( $\tau$ ) электрона на этом уровне. В соответствии с принципом неопределенности полуширина уровня  $|a\rangle$  может быть определена как

$$\Delta(z) = \pi \sum_k |V_{ak}|^2 \delta(E_k - E_a(z)). \quad (4.44)$$

Хорошим приближением для  $\Delta(z)$  является зависимость

$$\Delta(z) = \Delta_0 e^{-(\gamma^\pm)z}, \quad (4.45)$$

поскольку волновая функция  $|k\rangle$  – состояния уменьшается экспоненциально с расстоянием. Здесь  $\gamma^\pm$  постоянная, характеризующая длину взаимодействия между атомом и поверхностью при формировании по-

ложительного (+) и отрицательного (-) ионов, порядок величины  $\gamma \sim 10^{-10}$  м.  $\Delta_0 \sim 1$  эВ – ширина уровня в десорбированном состоянии атома. Вероятность перехода  $|k\rangle \rightarrow |a\rangle$  является величиной обратной времени  $\tau(z)$  и рассчитывается следующим образом:

$$w(z) = 1/\tau(z) = 2\Delta(z)/\hbar. \quad (4.46)$$

**V.** В расчетах используется траекторный подход к рассмотрению движения атома вблизи поверхности. Однако введение вместо параметра  $z$  параметра  $t$  существенно облегчает расчеты. Переход от  $z$  к  $t$  осуществляется с помощью соотношения

$$z(t) = v_{\perp}t,$$

где  $v_{\perp}$  – компонента скорости атома, перпендикулярная поверхности. Это соотношение не учитывает влияния на траекторию атома реального отталкивающего потенциала поверхности. Учет этого потенциала приводит к следующей зависимости:

$$z(t) = vt + \frac{1}{\gamma^-} \ln \frac{[1 - k' \exp(-\gamma^- vt)]^2}{\ddot{A}}, \quad (4.47)$$

где

$$\ddot{A} = \frac{2k'mv^2}{\hat{O} - \dot{A} + \varepsilon_a(0)}, \quad (4.48)$$

$$k' = 1 - \frac{v(\sqrt{m^2v^2 + 2m(\hat{O} - \dot{A} + \varepsilon_a(0))} - mv)}{\hat{O} - \dot{A} - \varepsilon_a(0)}, \quad (4.49)$$

где  $A$  – энергия сродства к электрону для данного атома;  $\Phi$  – работа выхода электрона из поверхности.

**VI.** Зависимость потенциала взаимодействия между атомом и поверхностью от расстояния между ними представляется временной зависимостью, как правило, вида

$$V(t) = VU(t) \quad t \geq 0; \quad (4.50a)$$

$$V(t) = V \quad t < 0.$$

В случае использования в расчетах траектории (4.24)  $U(t)$  представляют экспонентой:

$$U(t) = \exp[-\gamma^{\pm}z(t)] = \exp(-\gamma^{\pm}v_{\perp}t). \quad (4.50б)$$

**VII.** Смещение энергии уровня  $|a\rangle$  в зависимости от расстояния атома до поверхности задается при рассмотрении формирования положительных ионов в виде линейной функции

$$\varepsilon_a(z) = \varepsilon_F + b(z - z_c) \quad (4.51)$$

либо в виде

$$\varepsilon_a(t) = \varepsilon_a(\infty) + [\varepsilon_a(0) - \varepsilon_a(\infty)]\exp(-2\gamma^+vt), \quad (4.52)$$

где  $b$  – константа, определяющая наклон траектории атома к оси  $z$ ;  $z_c$  – координата  $z$  точки пересечения уровня  $|a\rangle$  с уровнем Ферми. При рассмотрении формирования отрицательных ионов в ряде работ использовалась функция вида

$$\varepsilon_a(z) = -(\Phi - A + \varepsilon_a(0))\exp(-\gamma z) + (\Phi - A), \quad (4.53)$$

где  $A$  – энергия сродства электрона к атому.

Для расчета  $\alpha^\pm$ , с учетом указанных в пунктах 1–7 обстоятельств, используются различные полуклассические методы вычислений, аппарат нестационарной теории возмущений, аппарат вторичного квантования. Возможными процессами *на малых расстояниях* между атомом и поверхностью (то есть когда  $\varepsilon_a < \varepsilon_F$ ) являются резонансные переходы из состояний  $|k\rangle$ , лежащих ниже уровня Ферми, на уширенный уровень  $|a\rangle$  (поскольку все состояния  $|k\rangle$  заполнены). *На больших расстояниях* возможны туннельные переходы  $|a\rangle \rightarrow |k\rangle$ . На расстояниях  $z < z_c$  ( $\varepsilon_a > \varepsilon_F$ ) возможны неадиабатические переходы с уровней атома на пустые уровни  $\varepsilon_k > \varepsilon_F$ , при расстояниях  $z > z_c$  ( $\varepsilon_a < \varepsilon_F$ ) может происходить резонансное заполнение пустых уровней  $|\dot{a}\rangle$ . Налагая определенные условия на значения параметров  $\varepsilon_k$ ,  $\varepsilon_a$ ,  $V_{ak}$ ,  $\Delta$  в точке  $z = 0$  (или  $t = 0$ ), можно просчитывать вероятности формирования ионов при наличии некоторой комбинации части микропроцессов, описанных выше (см. «микропроцессы в области "В"»), в пренебрежении остальными. В рассматриваемых моделях, как правило, пренебрегают возможностью высокоэнергетичных возбуждений, то есть, по существу, оже-процессами. Такое пренебрежение в пользу резонансных процессов и с использованием зависимостей (4.44), (4.45), (4.50)–(4.52) приводит к следующему выражению для вероятности ионизации:

$$\alpha^\pm = \exp\left(-\frac{2\Delta(z_c)}{\gamma^\pm v_\perp}\right). \quad (4.54)$$

Центральную роль в (4.54) играет величина  $\Delta(z_c)$  – резонансная ширина уровня ионизации в момент пересечения  $\varepsilon_a(z)$  с уровнем Ферми.

Если распыленный атом имеет на бесконечности валентный уровень с энергией  $I$  ниже вакуумного и если при этом в невзаимодействующем состоянии  $I > \Phi$ , то

$$\varepsilon_a(\infty) - \varepsilon_F = I - \Phi. \quad (4.55)$$

Однако поскольку силы изображения в данном случае поднимают  $\varepsilon_a$  вблизи поверхности, справедливо соотношение (записанное в атомных единицах)

$$\varepsilon_a(z) - \varepsilon_F = \Phi - I + \frac{1}{z - z_{im}}, \quad (4.56)$$

где  $z_{im}$  – координата плоскости изображения.

С учетом (4.56) получено:

$$\alpha^+ = \begin{cases} 1 & \Phi \geq I \\ \exp[-D \exp(-\frac{\gamma}{4(I - \Phi)})], & \Phi < I \end{cases}, \quad (4.57)$$

где  $D = 2\Delta_0(\gamma v_{\perp})^{-1} \exp(-\gamma z_{im})$ . Выражение (4.57) является простым обобщением формул (4.44), (4.46), (4.50), (4.54), (4.55), (4.56).

Если параметры  $\Phi$ ,  $I$ ,  $A$ ,  $\varepsilon_F$  определены по отношению к вакуумному уровню, то в обобщенном виде вероятности приобретения заряда атомом приближенно могут быть записаны в следующем виде:

$$\alpha^+ = \exp[-(I - \Phi)/\varepsilon_0], \quad (4.58)$$

$$\alpha^- = \exp[-(\Phi - A)/\varepsilon_0], \quad (4.59)$$

где  $\varepsilon_0 \sim v(z_c) \cdot \cos \theta$ .

#### *Учет возмущений поверхности*

Эффекты возмущения поверхности при ионной бомбардировке включают перемещения атомов в поверхностных слоях, генерацию электронных возбуждений, а также физические и химические последствия того, что атом покидает поверхность. Электронные возбуждения, генерируемые ионной бомбардировкой в твердом теле, имеют место, *во-первых*, вследствие кулоновского взаимодействия первичного иона с электронной системой твердого тела, *во-вторых*, вследствие атомных столкновений в каскадах. К настоящему времени предприняты попытки учесть влияние электронных возбуждений и движения атомов на вероятность ионизации. В качестве примера приведем серию статей Шруббека. В данных работах для характеристики электронного газа поверхности введен дополнительный параметр, соответствующий температуре электронного газа –  $T_s$ . Для описания вероятности ионизации применен полуклассический подход, основанный на использовании потенциала взаимодействия того же вида, что и в (4.42), а для описания (в случае формирования положительного иона) временной зависимости величины заряда ( $p$ ) на атоме использовано релаксационное уравнение вида

$$\frac{dp}{dt} = \frac{[p(t) - p_0(t)]}{\tau(t)}, \quad (4.60)$$

где  $\tau(t)$  – время релаксации – идентично времени жизни в (4.23):

$$\tau(t) = (\hbar/2\Delta)\exp(2\gamma vt), \quad (4.61)$$

$$p_0 = \exp[-(\varepsilon_F - \varepsilon_a(t))/kT_s], \quad (4.62)$$

где  $p_0$  – величина равновесного положительного заряда в момент времени  $t$ . Решение уравнения (4.60) приводит к результату:

$$p(\infty) = \alpha^+ = \left(\frac{\hbar\gamma v}{\Delta}\right)^{\delta/kT_s} \exp\left[-\frac{\varepsilon_F - \varepsilon_a(0)}{kT_s}\right], \quad (4.63)$$

где  $\delta = \varepsilon_a(0) - \varepsilon_a(\infty)$ . Соотношение (4.63) получено в пренебрежении неадиабатическими переходами и при условии

$$\begin{aligned} \varepsilon_a(t) &= \varepsilon_a(0), & \text{если } t < 0, \\ \varepsilon_a(t) &= \varepsilon_a(0) - [\varepsilon_a(0) - \varepsilon_a(\infty)]at, & \text{если } 0 \leq t \leq 1/b, \\ \varepsilon_a(t) &= \varepsilon_a(\infty), & \text{если } t > 1/b. \end{aligned} \quad (4.64)$$

$$\text{При высоких } T_s: \quad \alpha^+ = \exp[-(\varepsilon_F - \varepsilon_a(\chi_0))/kT_s], \quad (4.65)$$

где

$$\chi_0 = \frac{1}{\gamma} \ln \left[ \frac{\Delta_0}{\hbar\gamma v} \right].$$

Отличия резонансно-обменной модели, описанной выше, от модели Шроубека заключаются в следующем:

*Во-первых*, зависимость  $\alpha^+$  от  $v$ , в соответствии с (4.65), дается как

$$\alpha^+ \approx v^{[\varepsilon_a(\infty) - \varepsilon_a(0)]\Gamma/\gamma kT}, \quad (4.66)$$

где  $\Gamma^{-1}$  – расстояние, на котором  $\varepsilon_a$  изменяется от  $\varepsilon_a(0)$  до  $\varepsilon_a(\infty)$ .

Таким образом, модель Шроубека дает степенную зависимость  $\alpha^+$  от  $v$ , что, в общем, при реальных скоростях  $v$  не хуже, чем экспоненциальная зависимость, соответствует эксперименту.

*Во-вторых*, в модели Шроубека поле адатомов трактуется как энергетическая ступенька. Если для изменения  $\Phi$  на некоторую величину  $\delta\Phi$  ввести слой адатомов толщиной  $(\Gamma')^{-1}$ , то  $\alpha^+$  от  $\delta\Phi$  будет изменяться следующим образом:

$$\alpha^+ \sim \exp\left[\frac{\delta\Phi\Gamma'}{\gamma kT_s} \ln\left(\frac{2\Delta_0}{\hbar\gamma v}\right)\right], \quad (4.67)$$

то есть так же, как и в резонансно-обменной модели.

*В-третьих*,  $\alpha^+$  в модели Шроубека зависит от размера распыленного атома аналогично резонансно-обменной модели (размер атома прямо связан с энергией электронного средства). Если принять, что в резонансно-обменной модели состояние  $\varepsilon_a$ , пересекающее  $\varepsilon_F$ , не занято, то при  $T_s = 0$  величины  $\alpha^+$  в обеих моделях совпадают. Таким образом, в этом случае резонансно-обменная модель выступает как предельный случай модели Шроубека при  $T_s = 0$ . В случае, когда  $\varepsilon_a$  занято, явную связь между этими моделями выявить не удастся. Модель Шроубека не согласуется с экспериментом (в отличие от резонансно-обменной моде-



ли) в той части, которая касается вероятности  $\alpha^-$ , поскольку формирование  $\alpha^-$  в этой модели полностью идентично формированию  $\alpha^+$ , если вместо возбуждения электронов рассматривать возбуждение дырок.

Прямым экспериментальным фактом, доказывающим влияние возбуждений поверхности на  $\alpha^\pm$ , является зависимость  $\alpha^\pm$  от энергии первичных ионов  $E_0$ . Сильная зависимость  $\alpha^+$  от  $E_0$  наблюдалась в ряде экспериментов для ионов  $Si^+$  из кремния и ионов  $Ga^+$ ,  $As^+$  из арсенида галлия. Для металлов эта зависимость слабая. Это может быть объяснено тем фактом, что электронно-дырочные возбуждения в полупроводниках имеют много большую энергию, чем в металлах.

Расчеты  $T_s$  на основании возбуждений в каскаде атомных столкновений дают для полупроводников большее значение, чем для металлов. Однако эти же расчеты практически не дают зависимости  $T_s$  от  $E_0$ , в соответствии с ними  $T_s$  не является однородной в области развития каскада. Таким образом, проблема влияния возмущения подложки на  $\alpha^\pm$  еще далека от решения.

Резюмируя сказанное в настоящем разделе, необходимо подчеркнуть, что теория формирования  $\alpha^\pm$  на основе представлений об электронном обмене между удаляющимся атомом и поверхностью требует для своего завершения, *во-первых*, учета обменных и корреляционных взаимодействий электронов, *во-вторых*, учета влияния на  $\alpha^\pm$  возмущений поверхности, вызванных ионной бомбардировкой. Вместе с тем, учитывая результаты многократных проверок рассмотренных моделей, можно констатировать, что эти модели дают верные зависимости вероятности ионизации от таких важных экспериментальных параметров, как скорость распыленного атома, работа выхода электрона из поверхности, потенциал ионизации атома.

#### **4.4.4. Модель разрыва связей**

В предыдущем разделе поверхность твердого тела рассматривалась как газ свободных электронов. Уже отсюда следует, что модели электронного обмена могут быть использованы лишь для анализа ионообразования в случае распыления металлов и полупроводников с малой степенью ионности связей. Для описания ионообразования в случае распыления соединений с преимущественно ионным типом связей в середине 1960-х годов была предложена модель, основанная на представлениях о разрыве связи между распыляемым атомом металла и его партнером по связи – электроотрицательным атомом, который расположен на поверхности таких соединений. Данная модель получила название «модель разрыва связей» (MPC). Первоначально MPC была выдвинута для опи-

сания химического эффекта во вторичной ионной эмиссии. Остановимся на последних достижениях в развитии этой модели.

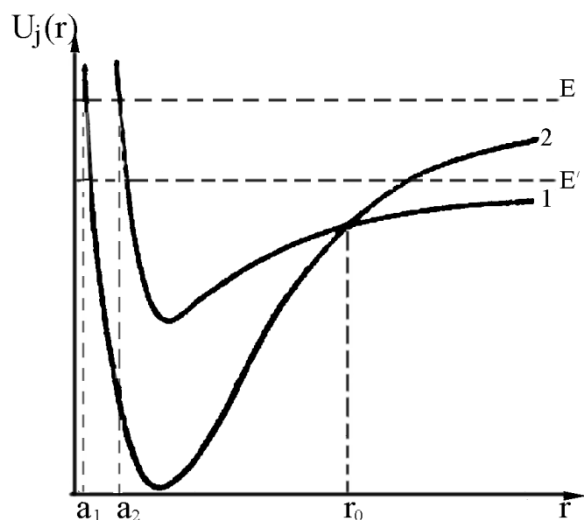


Рис. 4.12. Кривые потенциальной энергии для двух электронных термов молекулы

ниями (то есть вероятность диссоциации молекулы). Для наглядности используются картины пересечения кривых зависимостей потенциальной энергии от расстояний между ядрами для электронных термов молекул (рис. 4.12).

Вероятность перехода из состояния, характеризующегося одной из указанных кривых, в состояние, характеризующееся другой кривой, вычисляется в точке пересечения этих кривых (если таковая имеется) методами теории возмущений. Общая формула для данной вероятности дается как

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \int \chi_2^* V(r) \chi_1 dr \right|^2, \quad (4.68)$$

где  $\chi = r\chi_{яд}$  ( $\chi_{яд}$  – волновая функция радиального движения ядер);  $\chi_1, \chi_2$  зависят от скорости радиального относительного движения ядер атомов в молекуле в точке пересечения  $r = r_0$ , (см. рис. 4.12) термов 1 и 2;  $V(r)$  – возмущающая энергия. По аналогии со сказанным разрыв связи и ионизация распыленного атома с поверхностью рассматривается следующим образом. Пусть мы имеем распыленный нейтральный атом  $M^0$  и положительный ион  $M^+$ , покидающие поверхность  $X$ . Будем рассматривать зарядовый обмен между  $M^0$  (или  $M^+$ ) и  $X$  как происходящий в точке пересечения кривых потенциальной энергии систем  $M^0 + X^0$  (рис. 4.12, кри-

<sup>3</sup> Подробно с данной техникой можно ознакомиться по фундаментальному курсу: Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. М.: Наука, 1974. 752 с., гл. XI.

вая 1) и  $M^+X^-$  (рис. 4.12, кривая 2). Обозначение  $X^-$  соответствует вакансии на месте ушедшего распыленного атома, захватившей его (распыленного атома) электрон, вследствие чего произошла ионизация атома.  $X^0$  символизирует состояние поверхности, если ионизации распыленного атома не происходит. Другими словами, ионизацию распыленного атома можно описать как переход системы «атом–поверхность» из состояния  $|1\rangle$  в состояние  $|2\rangle$  под воздействием некоторого возмущения, которому, исходя из результатов теории возмущений, может быть сопоставлен матричный элемент перехода  $H_{12}$  такой, что вероятность указанного перехода (то есть вероятность ионизации распыленного атома) можно вычислить как

$$\alpha^+ = \exp(-2\pi H_{12}^2/v|\zeta|), \quad (4.69)$$

где  $v$  – скорость распыленного атома в точке  $r_0$ ;  $|\zeta|$  – разность первых производных  $U(r)$  по  $r$  в точке  $r_0$ . Дальнейший путь вычислений величины  $\alpha^+$  в принципе многовариантен. Обратимся для определенности к следующей логике. Поскольку ковалентные силы между нейтральным атомом и поверхностью короткодействующие, то для них в точке  $r_0$  можно принять  $U$ , не зависящим от  $r$  (рис. 4.12, кривая 1). Силы, обуславливающие кривую 2, являются силами кулоновского притяжения между  $M^+$  и отрицательно заряженной вакансией  $M^-$ . На бесконечности ионная кривая 2 лежит выше ковалентной кривой 1, причем энергетическая разность между ними равна величине  $I - A^v$ , где  $A^v$  – электронное сродство катионной вакансии. Данная энергетическая разность в точке  $r_0$  компенсирует кулоновский потенциал (то есть в точке  $r_0$  при условии независимости  $U$  от  $r$  для ковалентной кривой 1 существует очевидный баланс между  $I - A^v$ , с одной стороны, и энергией кулоновского притяжения между  $M^+$  и  $X^-$ , с другой). Следовательно, расстояние  $r_0$  в атомных единицах выражается как  $(I - A^v)^{-1}$ . Для распыленного атома с массой  $M_2$  и кинетической энергией  $E_k$   $v$  и  $|\zeta|$  имеют в точке  $r_0$  следующие значения (в атомных единицах):

$$v(r_0) = [2(E_k + I - A)/m]^{1/2}, \quad |\zeta| = r_0^{-2}. \quad (4.70)$$

С учетом сказанного матричный элемент перехода можно выбрать в виде

$$H_{12} = \frac{r_0}{8} \Psi_1\left(\frac{r_0}{2}\right) \Psi_2\left(\frac{r_0}{2}\right), \quad (4.71)$$

где  $\Psi_1, \Psi_2$  – нормированные волновые функции электрона в состояниях  $|1\rangle$  и  $|2\rangle$ , соответствующих кривым 1 и 2 рис. 4.12. Функция  $\Psi_1$  соответствует состоянию электрона в нейтральном атоме,  $\Psi_2$  – электрону в катионной вакансии. Если рассматривать в качестве распыленных частиц атомы металлов, то, поскольку внешними электронами атомов металлов

являются  $s$ -электроны, в качестве  $\Psi_1$  можно использовать водородоподобные волновые функции, выраженные в форме, которая допускает введение потенциала ионизации атома  $I$ :

$$\Psi_1(r) = 2a^3 e^{-ar}, \text{ где } a^2 = 2I. \quad (4.72)$$

Поскольку о вакансиях при распылении известно очень мало, то в качестве первого приближения для  $\Psi_2$  можно использовать комбинацию, составленную из пространственной зависимости волновой функции электрона, принадлежащего отрицательному иону, в поле положительного иона и амплитудного параметра  $C$ :

$$\Psi_2(r) = \left( \frac{R}{R-r} \right)^{1/\gamma_k} C \frac{(2\gamma_k)^{1/2}}{r} \exp\left( -\gamma_k r - \frac{r}{R\gamma_k} \right), \quad (4.73)$$

где  $R$  – расстояние между распыленным атомом и его вакансией,  $\gamma_k^2 = 2 \overset{\circ}{\text{A}}$ .

Легко видеть, что формулы (4.69)–(4.73) позволяют рассчитать  $\alpha^+$  при условии, что известны величины параметров  $C$  и  $A^v$ .

Формула (4.69) справедлива в случае, если состояния  $|1\rangle$ ,  $|2\rangle$  не вырождены, в противном случае эта формула должна быть записана в виде

$$\alpha^+ = G \exp\left( \frac{-2\pi H_{12}^2}{v|\xi|} \right)_{r_0}, \quad (4.74)$$

где  $G \approx g_+/g_0$ ;  $g_+$ ,  $g_0$  – степени вырождения состояний  $|2\rangle$  и  $|1\rangle$  соответственно.

При сравнении МРС с экспериментом можно отметить хорошее соответствие этой модели таким зависимостям, как  $\alpha^+(E)$  и  $\alpha^+(I)$ , а также закономерностям химического и изотопного эффектов во вторичной ионной эмиссии. Величины параметров  $C$  и  $A^v$ , определенные подгоночным путем, для таких элементов, как В, Mg, Al, Nb, Mo и элементов 4-го периода таблицы Менделеева с внешними  $4s$ -электронами, близки к значениям  $A = 1,463$  (значение электронного сродства кислорода),  $C = 0,25$ .

#### 4.4.5. Термодинамическое описание процессов ионизации и возбуждения

Вопрос о возбуждении и ионизации вторичных частиц в условиях тепловых пиков увязывается с термодинамическим подходом (ТДП) к возбуждению и ионизации во вторичной ионной и ионно-фотонной эмиссии, который начал развиваться ранее безотносительно к механизмам распыления.

К настоящему времени в работах фундаментального и прикладного характера, основанных на использовании ТДП, можно выделить 4 направления, различающихся деталями используемых представлений. Проанализируем их и покажем, что все они эксплуатируют идеи равновесной статистической физики.

##### Направление 1

Начало применения ТДП в проблематике вторичной ионной эмиссии связывают обычно с работами 1973 г., в которых на основании твердо установленной экспериментальной зависимости степени ионизации вторичных атомов ( $\alpha^+$ ) от их потенциала ионизации ( $I$ ), имеющей вид  $\alpha^+ \sim \exp(-I/K)$  ( $K$  – константа), было предложено использовать для описания выхода вторичных ионов уравнение Саха, описывающее ионное равновесие в горячей плазме,

$$\frac{N^+ N_e}{N_0} = \left( \frac{2\pi \cdot M^+ M_e}{h^2 \cdot M_0 kT} \right)^{3/2} \frac{B^+ B_e}{B_0} \exp\left(-\frac{I}{kT}\right), \quad (4.75)$$

или уравнение Саха–Эгерга, отличающееся от (4.75) заменой  $I \rightarrow I + \Delta I$  ( $\Delta I$  – нормировка Дебая–Хюнкеля). В (4.75)  $N^+$ ,  $M^+$ ,  $N_e$ ,  $M_e$ ,  $N_0$ ,  $M_0$  – концентрации и массы, соответственно, ионов, электронов и нейтральных атомов в плазме;  $h$ ,  $k$  – постоянные Планка и Больцмана;  $B^+$ ,  $B_e$ ,  $B_0$  – статистические суммы по состояниям ионов, электронов и нейтралей;  $T$  – температура плазмы. Использование (4.75) для объяснения величин  $\alpha^+$  и ряда закономерностей их изменения повлекло необходимость представления о формировании (в процессе взаимодействия первичного иона с поверхностью) плазмopodobного локального равновесного состояния в ограниченной приповерхностной области. При этом  $N_e$  и  $T$  оказалось необходимым рассматривать как подгоночные параметры, причем их величины оказались такими, что плазма эта должна быть плотной ( $N_e \sim 10^{23} \text{ см}^{-3}$ ) и горячей ( $T_0 \sim 10^4 \text{ К}$ ). Указанное представление в совокупности с (4.75) составило основу так называемой модели локального термодинамического равновесия (ЛТР) во вторичной ионной эмиссии. Эта модель была многократно и не без успеха проверена и использована

в проблематике вторичной ионной и ионно-фотонной эмиссии. Для ионно-фотонной эмиссии (4.75) легко преобразуется в соотношение

$$J_{qp} = A_{qp} \hbar \nu_{qp} N_b g_q Z^{-1} \exp\left(\frac{-E_q}{kT}\right), \quad (4.76)$$

где  $J_{qp}$  – интенсивность атомарной спектральной линии;  $A_{qp}$  – вероятность перехода с уровня  $q$  на более высокий уровень  $p$ ;  $h\nu_{qp} = E_p - E_q$ ;  $E_p, E_q$  – энергии уровней;  $N_b$  – плотность возбужденных атомов;  $g_q$  – вырождение уровня  $q$ ;  $Z$  – статистическая сумма по состояниям атома.

### *Направление 2*

Установленный еще в 1950-х годах факт зависимости  $\alpha^+$  от работы выхода электрона из поверхности ( $\varphi$ ) в виде  $\alpha^+ \sim \exp(\varphi/K_1)$  ( $K_1$  – константа) дал толчок к использованию вместо (4.75) формулы Саха–Ленгмюра, описывающей процесс поверхностной ионизации:

$$\alpha^+ = \frac{g_i}{g_a} \cdot \exp\left(\frac{\varphi - I}{kT_e}\right), \quad (4.77)$$

где  $g_i$  и  $g_a$  – полные статистические суммы по состояниям иона и атома. В некоторых вариантах в (4.77), как и в (4.75), делается замена  $I \rightarrow I + \Delta I$ , при этом  $\Delta I$  придают смысл поправки  $I$  на величину энергии сил изображения. Формула (4.77), в отличие от (4.75), не влечет представлений о горячей плазме, зато требует термодинамического равновесия между удаляющимся от поверхности атомом и поверхностью (точнее, между электронами удаляющегося атома, электронным газом твердого тела и матрицей твердого тела).

Данный вариант ТДП многократно подвергался критике, которая шла как с позиции доказательства невозможности существования указанного равновесия в условиях ионной бомбардировки поверхности, так и с позиции невозможности увеличения температуры ( $T_e$ ) до нескольких тысяч градусов. При этом под  $T_e$  понималась температура электронной подсистемы твердого тела в области проникновения первичного иона. Забегая вперед, заметим, что нельзя не согласиться с данной критикой в части невозможности существования указанного равновесия, но трудно согласиться с невозможностью величин  $T_e \sim (1-10) \cdot 10^3$  К. Последнее подтверждается рядом новейших работ, в которых указанные порядки величин  $T_e$  получены на основе строгого теоретического рассмотрения электронных процессов в каскадах атомных столкновений.

В ряде работ предприняты попытки развития направлений 1 и 2 путем конкретизации пространственной области существования плазмopodobного состояния вещества и процессов, ответственных за ЛТР этого состояния. Для этого вводится в рассмотрение приповерхностный

объем с линейными размерами 10–20 Å, в котором, по мнению авторов, протекают процессы, формирующие состояние вещества, информацию о котором несут параметры вторичной ионной и ионно-фотонной эмиссий. Обосновывается (с учетом процессов дефектообразования в диэлектриках) возможность существования в указанной области особой субстанции, которую называют «квазисвободной («густой») ионной плазмой». Ее равновесность (или «квазиравновесие») обеспечена конкуренцией между процессами генерации и рекомбинации дефектов в каскаде атомных столкновений. За время развития каскада процесс «прилипания» свободных каскадных атомов к разорванным связям и «отлипания» от них может повторяться несколько раз. При этом переходит из кинетического состояния в потенциальное – квант энергии, равный энергии связи атома в решетке ( $E_{ce}$ ), поэтому можно говорить о стационарности процесса. Энергию  $E_{ce}$ , по мнению авторов, можно рассматривать как характеристику процесса, аналогичную равновесной температуре в случае плазмы или газа, и использовать ее для описания степени ионизации, заменяя  $kT$  на  $E_{ce}$  в уравнении Саха–Эгерта. Числитель экспоненты в (4.77) модернизируется в соответствии с рассматриваемыми процессами так, что в конечном итоге  $\alpha^+$  оказывается выражена через электроотрицательность ( $X$ ) и энергию электронного сродства ( $\chi$ ) атома:

$$\beta^+ = \frac{\alpha^+}{\alpha^+ + 1} = \frac{g_i}{g_a} \exp \left[ -\frac{2(\chi - X)}{\alpha E_{ce}} \right], \quad (4.78)$$

где  $\alpha \sim 0,3-1$  – поправочный множитель на перенормировку химической связи. В другом варианте  $\alpha^+$  (или населенность уровней) определяется процессами неупругих электрон-атомных столкновений между «термической компонентой» электронно-ионной эмиссии (ЭИЭ) и распыляемыми атомами, поскольку выходы именно «термической компоненты ЭИЭ» и распыленных атомов при ионной бомбардировке совпадают во времени. Указанный в начале настоящего раздела объем помещается при поверхности со стороны вакуума, так что процессы возбуждения и ионизации в нем оказываются аналогичными тому, как если бы газ электронов с максвелловским распределением по скоростям пересекался пучком распыленных атомов (распределение атомов по скоростям при этом не конкретизируется).

### *Направление 3*

На основании известной эмпирической зависимости  $\alpha^+$  от  $I$  и  $D_0$  ( $D_0$  – энергия атомизации) была предложена лучшая из имеющихся формул в плане ее использования для количественного анализа методом

масс-спектрометрии вторичных ионов. Кроме того, она наиболее приемлема с точки зрения неравновесной статистической термодинамики. В соответствии с этой формулой

$$\alpha^+ = \frac{g_i}{g_a} \cdot \exp\left(-\frac{I}{\kappa T_e} + \frac{D_0}{\kappa T_a}\right), \quad (4.79)$$

где  $T_a$  и  $T_e$  – соответственно, температура атомизации распыляемого вещества и ионизации регистрируемого атома, введенные по аналогии с квазиравновесной моделью для описания ионизации в плазме искрового разряда и лазерного факела.

#### *Направление 4*

Данное направление основано на представлениях неравновесной статистической физики.

Будем далее говорить не об ионизации, а о возбуждении вторичных атомов, имея в виду, что ионизация – это возбуждение атома в непрерывный спектр. Тогда, переходя в (4.79) от вероятности ионизации  $\alpha^+$  к относительным населенностям уровней (т. е. к функции распределения электронов по энергетическим состояниям атомов), перепишем (4.79) в виде

$$f_n = f_0 \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{T_e} + \frac{D_0}{T_a}\right), \quad (4.80)$$

где  $\varepsilon_n$  – энергия уровня  $n$ ;  $f_0$  – нормировочный множитель, включающий статистические суммы по состояниям атомов. Постоянная Больцмана в (4.79) для краткости опущена.

Сопоставим (4.80) с неравновесной функцией распределения, широко используемой для описания населенностей колебательных уровней молекул в молекулярной кинетике, в частности в неравновесном газе молекул

$$f'_n = f'_0 \cdot \exp\left(-\frac{nE_1}{T_k} + \frac{nE_1 - E_n}{T_t}\right). \quad (4.81)$$

Распределение (4.81) известно как распределение Тринора.

Сравнение (4.80) и (4.81) выявляет совпадение функций распределения по форме, но, очевидно, не по смыслу параметров, в том числе температурных. Распределение (4.81) предполагает рассмотрение совокупности энергетических уровней молекул как самостоятельной подсистемы с температурой  $T_k$ , находящейся в термостате, в качестве которого выступает газ молекул, понимаемый как целое с температурой  $T_t$ . Параметры  $E_1$ ,  $E_n$  – энергии соответственно 1-го и  $n$ -го уровня



осциллятора, моделирующего молекулу;  $n$  – число квантов, заселяющих  $n$ -й уровень.

Воспользуемся отмеченным совпадением распределений (4.80) и (4.81) для построения неравновесной модели возбуждения и ионизации вторичных атомов с использованием метода аналогий, но сначала сделаем некоторые разъяснения.

Неравновесные распределения с двумя температурными параметрами в неравновесной химической кинетике были получены на основании решений кинетических уравнений для функции распределения в неравновесных условиях. Позже обнаружилось, что они могут быть получены также из канонических распределений Гиббса. Оба способа являются достаточно общими для того, чтобы эти функции можно было пытаться использовать для описания любых статистических систем, а не только газов. Попробуем, используя указанную общность функции распределения (4.81), построить на ее основе неравновесную статистическую модель возбуждения вторичных атомов.

Итак, будем рассматривать в качестве *статистической системы* совокупность атомов каскада атомных столкновений, инициированного первичным ионом, а в качестве *квазичастиц* – кванты возбуждения атомов каскада, возникающие при всякого рода столкновениях атомов. Таким образом, каскад атомных столкновений – термостат с температурой  $T_a$ , кванты возбуждений – подсистема квазичастиц с температурой  $T_e$ . В соответствии с большим каноническим распределением Гиббса вероятность обнаружить систему с  $n$  квазичастицами и энергией  $E_n$

$$W(n, E_n) \sim \exp\left(\frac{\mu n - \varepsilon_n}{T_a}\right), \quad (4.82)$$

где  $\mu$  – химический потенциал квазичастиц. Переходя к относительным населенностям уровней атомов, получим

$$f_n'' \sim f_0'' \exp\left(\frac{\mu n - \varepsilon_n}{T_a}\right). \quad (4.83)$$

Заметим далее, что, с одной стороны, мы имеем соотношение (4.82), полученное строго теоретически, с другой – формулу (4.80), полученную эмпирически. Нетрудно заметить, что (4.80) и (4.83) – суть одно и то же при условии, что

$$\mu = \frac{D_0 \cdot T_a}{n \cdot T_e}. \quad (4.84)$$

Аналог распределения Тринора из (4.83) получается, если

$$\mu = E_1 \left( 1 - \frac{T_a}{T_e} \right). \quad (4.85)$$

Приравнивая правые части (4.84) и (4.85), получим

$$D_0 = nE_1 \left( \frac{T_e}{T_a} - 1 \right). \quad (4.86)$$

То есть смысл параметра  $D_0$ , получаемого из теории, как показывает соотношение (4.86), совсем не тот, что в (4.79), (4.80). Полагая  $D_0$  подгоночным параметром и избавляясь от него путем подстановки (4.86) в (4.80), получим

$$f_n = f_0 \cdot \exp \left( -\frac{\varepsilon_n + nE_1}{kT_e} + \frac{nE_1}{kT_a} \right) = f_0 \exp \left[ -\frac{\varepsilon_n}{kT_e} + nE_1 \left( \frac{1}{kT_a} - \frac{1}{kT_e} \right) \right]. \quad (4.87)$$

При получении (4.87) неявно предполагалось, что температура атомизации совпадает с температурой каскада атомных столкновений, а температура ионизации (возбуждения) совпадает с температурой квантов возбуждений в каскаде (квазичастиц). Данное предположение оправдано на основании близости физических смыслов этих параметров.

Расчеты  $\alpha^+$  и вероятности возбуждения с использованием (4.87) проводились в предположении, что температура квазичастиц за время развития каскада совпадает с температурой электронной подсистемы  $T_e \sim (1-10) \cdot 10^3$  К. Температура каскада определялась в неравновесном смысле как  $T_a = dE/dS$ . Приращение свободной энергии  $dE$  полагалось равным энергии первичного иона  $E_0$ . Приращение энтропии  $dS$ , в соответствии с формулой Больцмана, рассчитывалось как  $dS = k \cdot \ln [N! / (N - n)! n!]$ , где  $N$  – общее число атомов в пределах объема с размерами порядка пробега первичного иона,  $n'$  – общее число атомов в каскаде. Число квазичастиц  $n$  полагалось равным числу столкновений в каскаде с энергией более 100 эВ. Параметры  $n$  и  $n'$  рассчитывались на основе каскадной теории распыления. Результаты расчетов соответствуют эксперименту.

## Вопросы для самопроверки

1. Укажите интервалы времени протекания быстрых столкновительных процессов распыления и существования тепловых пиков при ионном распылении.
2. Назовите допущения линейной каскадной теории распыления.
3. При каких экспериментальных условиях энергетические распределения вторичных атомов описываются линейной каскадной теорией распыления?
4. Какими параметрами мишени определяется наиболее вероятная энергия в энергетических распределениях вторичных атомов?
5. Какой закон (известный из курса общей физики) описывает распределения атомов по скоростям в равновесном тепловом пике?
6. Назовите методы ионной спектроскопии, в основе которых лежит ионное распыление.
7. Выпишите из раздела 4.1 основную формулу, лежащую в основе метода Резерфордского обратного рассеяния.
8. Дайте определение сечения столкновения.
9. Что такое прицельный параметр?
10. Какими линейными параметрами (длинами) характеризуется проникновение частицы в объем твердого тела?
11. Какие режимы ионного распыления вам известны?
12. Что такое порог ионного распыления? С какой характеристикой мишени он напрямую связан?
13. Классифицируйте процессы ионного распыления по времени их протекания.
14. Назовите основные допущения, принятые в линейной каскадной теории распыления.
15. Какие модели ионного распыления Вам известны?
16. Назовите основные процессы ионообразования в каждой из областей, выделенных на рис. 4.9.
17. Перечислите наиболее развитые представления, используемые для термодинамического описания ионообразования при ионном распылении.

## 5. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДОВ ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ПОВЕРХНОСТИ

В разделе 3.2.1 кратко описаны явления электронной эмиссии, на основе которых создано большинство методов электронной спектроскопии. Цель настоящего раздела – дать представления (описать насколько это возможно в рамках учебного пособия) о процессах, которые необходимо иметь ввиду при интерпретации результатов измерений методами электронной спектроскопии и микроскопии.

### 5.1. Глубина выхода электронов и исследуемый объем вещества

Для количественного анализа поверхности методами электронной спектроскопии важно определить *глубину выхода электронов*: расстояние от поверхности вглубь образца, которое электроны определенной энергии  $E$  могут пройти без потерь энергии (рис. 5.1). Энергия падающего излучения, используемого в методах электронной спектроскопии, будь то фотоны или электроны, достаточно высока для проникновения в твердое тело далеко за пределы области выхода анализируемых электронов с характеристическими энергиями. Электроны, которые испытывают неупругие столкновения и теряют энергию  $\delta E$  при движении от точки их возникновения (точки ионизации) к поверхности, покидают

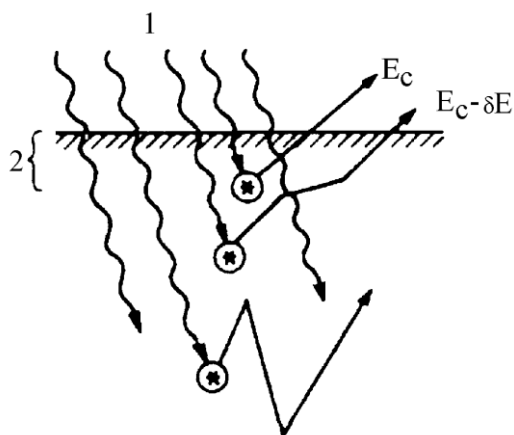


Рис. 5.1. Схема процессов возникновения и движения характеристических электронов в твердом теле при возбуждении их фотонами высокой энергии:

1 – налетающие фотоны;

2 – глубина выхода характеристических электронов

твердое тело с меньшей энергией и дают вклад в фон сигнала. Представим вещество как источник электронов с интенсивностью потока  $I_0$  и строго определенной энергией  $E_c$  и рассмотрим воображаемую тонкую поглощающую пленку на поверхности вещества, которую пересекает исходящий поток вторичных электронов. Любое неупругое столкновение в пленке выводит электроны из группы частиц с энергией  $E_c$ . Пусть сечение неупругого столкновения равно  $\sigma$  и в  $1 \text{ см}^3$  пленки содержится  $N'$  рассеивающих центров. Если интенсивность потока электронов в пленке обозначить через  $I$ , то начальную группу покидают  $\sigma I$  элек-

тронов в расчете на один рассеивающий центр, а убыль электронов  $dI$  на слое толщиной  $dx$  равна:

$$dI = -\sigma N' dx, \quad (5.1)$$

интегрирование (5.1) дает:

$$I = I_0 e^{-\sigma N' x}. \quad (5.2)$$

Средняя длина свободного пробега  $\lambda$  по определению связана с сечением рассеяния соотношением

$$1/\lambda = N'\sigma, \quad (5.3)$$

что позволяет переписать (5.1) в виде

$$I = I_0 e^{-x/\lambda}. \quad (5.4)$$

Таким образом, число электронов, которые могут выйти за пределы поглощающей пленки, экспоненциально убывает с толщиной пленки. Здесь средняя длина свободного пробега рассматривается как синоним глубины выхода, обе величины обозначены одним и тем же символом  $\lambda$ . Выход электронов с заданной энергией  $E_c$  из твердого тела, возбуждаемого равномерно по глубине, задается интегралом  $\int I(x) dx = I_0 \lambda$ .

Экспериментально для определения ослабления потока электронов производится мониторинг сигнала образовавшихся в подложке электронов как функции толщины нанесенных внешних слоев различных металлов. Результаты такого мониторинга хорошо согласуются со значениями средних длин свободного пробега и с результатами других измерений этих величин, которые представлены на рис. 5.2. Данные экспериментов свидетельствуют, что средняя длина свободного пробега зависит от энергии и имеет пологий минимум, расположенный вблизи 50–100 эВ. Средняя длина свободного пробега до некоторой степени нечувствительна к веществу, в котором движутся электроны. Такие графики зависимости средней длины свободного пробега получили название универсальных кривых.

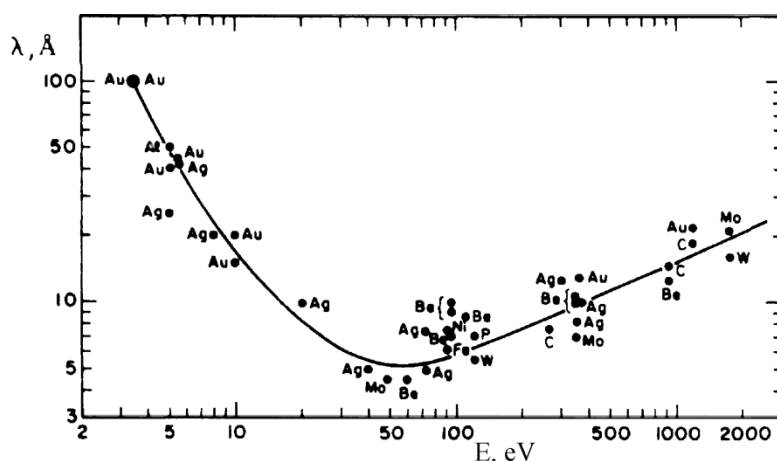


Рис. 5.2. Универсальная кривая зависимости длины свободного пробега электронов  $\lambda$  в твердых телах от начальной энергии  $E$

## 5.2. Сечение неупругих электрон-электронных столкновений

Сечение неупругого электрон-электронного столкновения может быть получено с помощью теории рассеяния заряженной частицы в поле центральной силы в импульсном приближении. В данном приближении для рассеяния на малые углы, для частиц с одинаковыми зарядами  $Z_1 = Z_2 = e$  и одинаковыми массами  $M_1 = M_2 = m$  движущийся со скоростью  $v$  электрон передает электрону мишени импульс<sup>4</sup>

$$\Delta p = \frac{2e^2}{bv}, \quad (5.5)$$

где  $b$  – прицельный параметр.

Обозначим  $T$  – энергию, переданную от электрона, движущегося с кинетической энергией  $E = mv^2/2$  к атому мишени, тогда

$$T = \frac{(\Delta p)^2}{2m} = \frac{e^2}{Eb^2}. \quad (5.6)$$

Дифференциальное сечение  $d\sigma(T)$  передачи энергии в интервале от  $T$  до  $T + dT$  определяется формулой

$$d\sigma(T) = -2\pi b db. \quad (5.7)$$

Из (5.7) следует:  $2bdb = -(e^4/ET^2)dT$ , так что

$$d\sigma(T) = \frac{\pi e^4}{E} \cdot \frac{dT}{T^2}. \quad (5.8)$$

Полное сечение передачи энергии от движущегося электрона в интервале от  $T_{\min}$  до  $T_{\max}$

$$\sigma_e = \int_{T_{\min}}^{T_{\max}} d\sigma(T), \quad (5.9)$$

$$\sigma_e = \pi \frac{e^4}{E} \left( \frac{1}{T_{\min}} - \frac{1}{T_{\max}} \right). \quad (5.10)$$

Для электронов с энергией  $E$  порядка нескольких сотен эВ и выше максимальная передача энергии ( $T_{\max} = E$  при  $M_1 = M_2$ ) намного больше величины  $T_{\min}$ . Поэтому

$$\sigma_e \cong \frac{\pi e^4}{E} \frac{1}{T_{\min}} = \frac{6,5 \cdot 10^{-14}}{ET_{\min}} \text{ см}^2, \quad (5.11)$$

где подставлено значение  $e^2 = 14,4 \text{ эВ} \cdot \text{Å}$ , а энергия  $E$  и  $T_{\min}$  должны измеряться в электронвольтах.

<sup>4</sup> Подробный вывод ключевой для данного подраздела формулы (5.5) см.: Фельдман Ф., Майер Д. Основы анализа поверхности и тонких пленок. М.: Мир, 1989.

### 5.3. Сечение ударной электронной ионизации

Можно оценить сечение ударной электронной ионизации  $\sigma_e$  по формуле (5.11), положив  $T_{\min} = E_B$  – энергия связи орбитального электрона:

$$\sigma_e = \frac{\pi e^4}{EE_B} = \frac{\pi e^4}{UE_B^2}, \quad (5.12)$$

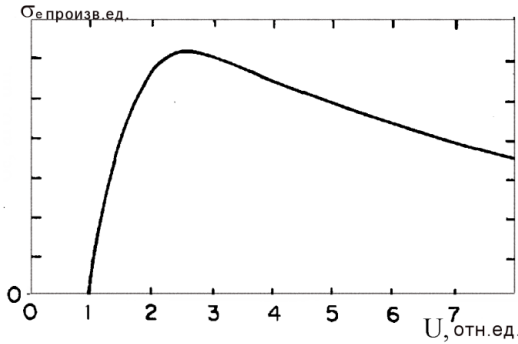


Рис. 5.3. Зависимость сечения ударной ионизации от приведенной энергии

где отношение  $U = E/E_B$  называют приведенной энергией. При энергиях налетающих частиц меньше  $E_B$ , то есть при  $U < 1$ , сечение ионизации должно быть равным нулю. Действительный вид сечения как функции  $U$  изображен на рис. 5.3. Сечение ионизации имеет максимум при значениях приведенной энергии  $U \sim 3-4$ . При  $E_B = 100$  эВ и  $U = 4$  сечение равно  $1,6 \cdot 10^{-180}$  см<sup>2</sup>. Эта величина хорошо согласуется с экспериментальными значениями максимума сечения ударной ионизации (измеренными около  $U = 4$ ).

### 5.4. Плазмоны

Плазмоны – кванты плазменных осцилляций электронов проводимости (электронного газа или электронного желе), они имеют энергию  $\hbar\omega_p$  около 15 эВ. Возбуждение плазмонов в твердом теле первичными электронами приводит к появлению дискретных пиков в потерях энергии электронов. Эти потери являются основной причиной появления структуры в энергетическом спектре вторичных электронов вблизи упруго отраженного пика (рис. 3.1).

С классической точки зрения плазменная частота определяется осцилляциями газа валентных электронов в металле по отношению к положительно заряженным остовным атомам (рис. 5.4). Если газ в результате флуктуации смещается наружу из равновесного положения  $r$  (т. е. из некоторого объема  $4\pi r^3/3$ ) на величину  $dr$ , то в сферической оболочке, содержащей  $\delta n = 4\pi r^2 \delta r$  электронов, возникает электрическое поле  $E_p$ :

$$E_p = \frac{e}{r^2} \cdot \delta n = 4\pi n e \delta r, \quad (5.13)$$

на электроны начинает действовать сила, возвращающая их в исходное положение:

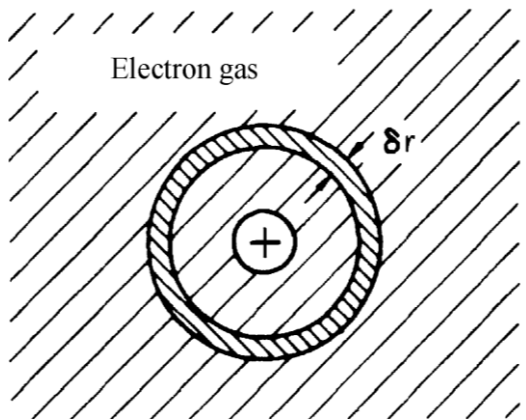


Рис. 5.4. Электронный газ из электронов вокруг положительного остова испытывает радиальное сжатие  $\delta r$

$$F = -eE_p = -4\pi e^2 \delta r n. \quad (5.14)$$

Таким образом, уравнение движения электрона под действием силы  $F$  на расстоянии  $r$  от ядра запишется в виде

$$m\ddot{r} = -4\pi n e^2 r \quad (5.15)$$

$$\ddot{r} = -\frac{4\pi e^2}{m} \cdot r.$$

Вводя обозначение  $\omega^2 = \frac{4\pi n e^2}{m}$ ,

(5.15) легко переписать в виде уравнения гармонических колебаний с частотой  $\omega$ .

$$\ddot{r} + \omega^2 r = 0. \quad (5.16)$$

Таким образом, частота собственных гармонических осцилляций электронного газа металла, или плазменная частота

$$\omega_p = \left( \frac{4\pi e^2 n}{m} \right)^{1/2}, \quad (5.17)$$

где  $m$  – масса электрона. Для металлов плотность электронного газа  $n \sim 10^{23} \text{ см}^{-3}$  приводит к частоте осцилляции  $\omega_p = 1,8 \cdot 10^{16} \text{ рад} \cdot \text{с}^{-1}$  и энергии  $\hbar\omega_p = 12 \text{ эВ}$ . Для простого и корректного вычисления частот по формуле (5.17) ее удобнее переписать в системе единиц СГСЭ (если нет навыка работы в системе атомных единиц):

$$\omega_p = \left( \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{4\pi e^2 n}{m} \right)^{1/2} = \left( \frac{e^2 n}{\epsilon_0 m} \right)^{1/2}. \quad (5.18)$$

Плазменную частоту можно рассматривать как «естественную» частоту электрон-ионной системы, возбуждаемой внешними заряженными частицами или другими факторами.

Понятно, что кроме рассмотренных осцилляций объемной плотности электронов должны существовать осцилляции поверхностных электронов, причем частоты объемных и поверхностных осцилляций должны быть взаимосвязаны. Теоретическое рассмотрение тех и других осцилляций с единой точки зрения<sup>5</sup> дает следующее соотношение между объемной  $\omega_p$  и поверхностной  $\omega_s$  частотами осцилляций:

<sup>5</sup>Киттель Ч. Квантовая теория твердых тел. М.: Наука, 1967. 491 с.



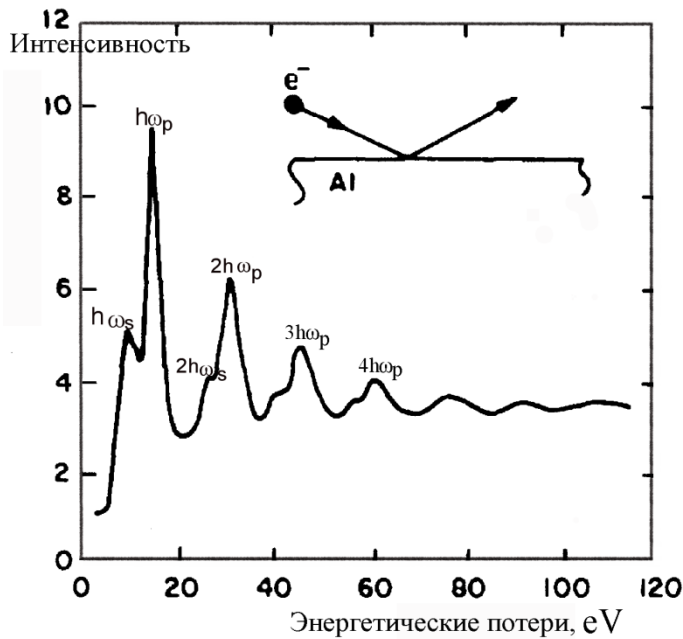


Рис. 5.5. Спектр потерь энергии электронов, отраженных от алюминия. Начальная энергия электронов равна 2 кэВ. Пики потерь соответствуют возбуждению комбинаций поверхностного и объемного плазмонов

термин «плазмон» вместо «осцилляция электронного газа металла». Хотя, если быть более точным, плазмон – это квант осцилляции, также как фотон – квант электромагнитного поля. В связи с этим о плазмонах говорят как о квазичастицах, распространяющихся в металлах.

Измеренные значения энергии объемного плазмона составляют 10,6 эВ – для Mg и 15,3 эВ – для Al. На рис. 5.5 показан спектр потерь энергии для электронов, отражаемых поверхностью алюминиевой пленки. Пики в спектре потерь соответствуют потерям на возбуждение объемных и поверхностных плазмонов и на возбуждение комбинаций тех и других плазмонов при энергии объемного плазмона ( $h\omega_p = 15,3$  эВ) и поверхностного ( $h\omega_s = 10,3$  эВ).

К настоящему времени изучение плазмонов привело ко многим выдающимся результатам (например, к созданию микроскопа на поверхностных плазмонах), и даже возникла самостоятельная отрасль физики, называемая «плазмоника».

$$\omega_s = \frac{1}{\sqrt{2}} \omega_p. \quad (5.19)$$

Установлено, что это соотношение выполняется для многих металлов и полупроводников.

До сих пор в этом подразделе говорилось о частоте осцилляций электронного газа, или плазмы (до сих пор нет однозначной терминологии для обозначения факта наличия в металлах самостоятельной электронной подсистемы – ее называют газом, плазмой, жидкостью, желе и пр.). В настоящее время чаще говорят об энергии этих осцилляций  $h\omega$  и в связи с этим употребляют

## 5.5. Средняя длина свободного пробега электронов

Можно оценить среднюю длину свободного пробега электронов в твердом теле, содержащем  $n$  электронов в единице объема, в рамках общей теории потерь энергии в твердых телах:

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi e^4 n}{mv^2} \ln B, \quad (5.20)$$

где  $B$  – отношение энергии частицы к энергии возбуждения. Преобладающая часть потерь энергии электронов в твердом теле приходится на возбуждение плазмонов посредством дальних столкновений. Потери энергии происходят дискретными порциями, равными величине кванта  $\hbar\omega_p$ . Таким образом, можно положить

$$B = \frac{2mv^2}{\hbar\omega_p} \quad (5.21)$$

и переписать (5.20) в виде

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{\omega_p^2 e^2}{v^2} \ln \frac{2mv^2}{\hbar\omega_p}. \quad (5.22)$$

Если плазмоны – главная причина потерь энергии при определении средней длины свободного пробега электронов  $\lambda$ , то можно записать

$$\frac{1}{\lambda} = \left( -\frac{dE}{dx} \right) \cdot \frac{1}{\hbar\omega_p}, \quad (5.23)$$

откуда

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\omega_p^2 e^2}{\hbar v^2} \ln \frac{2mv^2}{\hbar\omega_p}. \quad (5.24)$$

Например, вычисленное по формуле (5.24) значение  $\lambda$  в алюминии равно 9,2 Å для электронов с энергией 350 эВ ( $\hbar\nu = 15$  эВ,  $u^2 = 2E/m = 1,23 \cdot 10^{18}$ ). Полученное значение хорошо согласуется с данными, приведенными на рис. 5.5.

## 5.6. Оже-процесс и процесс эмиссии рентгеновского кванта

В спектре вторичных электронов (разд. 3.2.1, рис. 3.1) есть группы электронов, энергия которых не зависит от энергии первичных электронов, а определяется атомами, испустившими эти электроны. Это – оже-электроны, являющиеся основой широко известного метода – электронной оже-спектроскопии (ЭОС). На рис. 5.6 приведена обобщенная диаграмма уровней энергии электронов в твердом теле, включающая уров-

ни остовных атомов и зонную структуру обобществленных валентных электронов. С помощью данной диаграммы образование оже-электронов и рентгеновских квантов можно пояснить следующим образом.

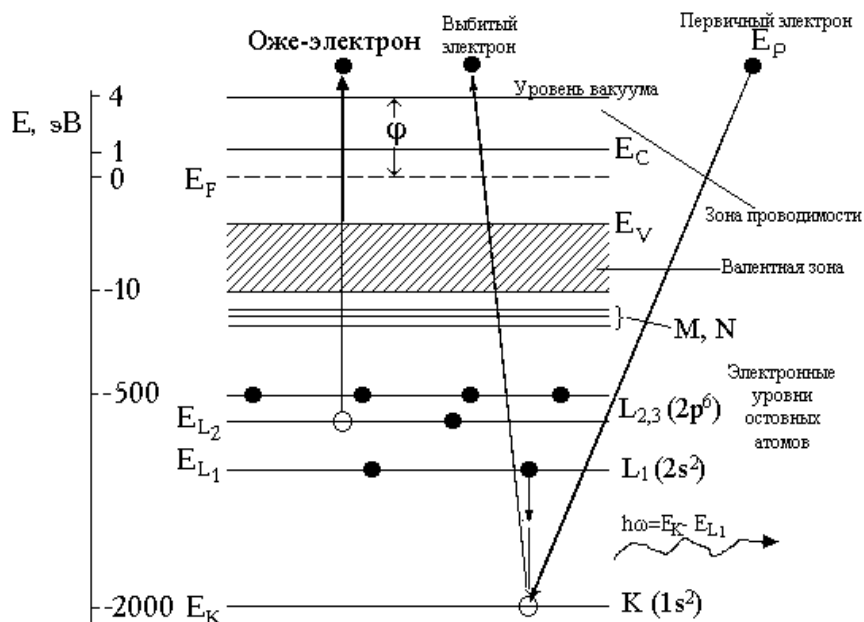


Рис. 5.6. Диаграмма уровней энергии электронов в твердом теле и схемы оже-процесса и образования рентгеновского кванта

Первичный электрон с энергией  $E_p$  создает вакансию на глубоком уровне К основного атома. Образовавшаяся вакансия через время  $t \sim 10^{-14} - 10^{-16}$  с заполняется электроном с какого-либо верхнего уровня (в приведенном на рис. 5.6 примере с уровня  $L_1$ ). Избыток энергии  $E_K - E_{L_1}$  может освободиться одним из двух путей: 1) излучения рентгеновского кванта с энергией  $\hbar\omega = E_K - E_{L_1}$  (волнистая линия внизу рисунка); 2) оже-процесса (стрелки между уровнями  $L_1 \rightarrow K$  и  $L_2 \rightarrow$  вверх). Первый процесс более вероятен при энергии связи электрона, превышающей 1 кэВ, второй – для легких атомов и энергии связи электрона, не превышающей 1 кэВ. В случае оже-процесса избыточная энергия передается третьему электрону, находящемуся, например, на уровне  $L_2$ . В результате в вакуум испускается оже-электрон с энергией

$$E_A = E_K - E_{L_1} - E_{L_2} - U(L_1, L_2). \quad (5.25)$$

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 ва-

кансии на уровне  $L_2$ . Для вычисления слагаемого  $U(L_1, L_2)$  используют эмпирическое соотношение, достаточно хорошо согласующееся с экспериментальными результатами:

$$U(L_1, L_2) = \frac{1}{2} (E_{L_2}^{Z+1} - E_{L_2}^Z + E_{L_1}^{Z+1} - E_{L_1}^Z), \quad (5.26)$$

где  $Z$  – атомный номер элемента.

Формулы (5.25) и (5.26) можно обобщить в виде

$$E_{\alpha\beta\gamma}^Z = E_{\alpha}^Z - E_{\beta}^Z - E_{\gamma}^Z - \frac{1}{2}(E_{\gamma}^{Z+1} - E_{\gamma}^Z + E_{\beta}^{Z+1} - E_{\beta}^Z), \quad (5.27)$$

где  $E_{\alpha\beta\gamma}^Z$  – энергия оже-перехода  $\alpha\beta\gamma$  элемента  $Z$ . Первые три члена в (5.27) соответствуют разности энергий связи оболочек  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  элемента с атомным номером  $Z$ . Поправочный член мал и включает среднее от возрастания энергии связи  $\gamma$ -электрона, когда  $\beta$ -электрон удален, и  $\beta$ -электрона, когда  $\gamma$ -электрон удален. Измеренные величины оже-переходов наряду с величинами энергий связи табулированы. Численная проверка приближения, отраженного формулой (5.27), для переходов  $KLL$  выявляет хорошее согласие между теорией и экспериментом.

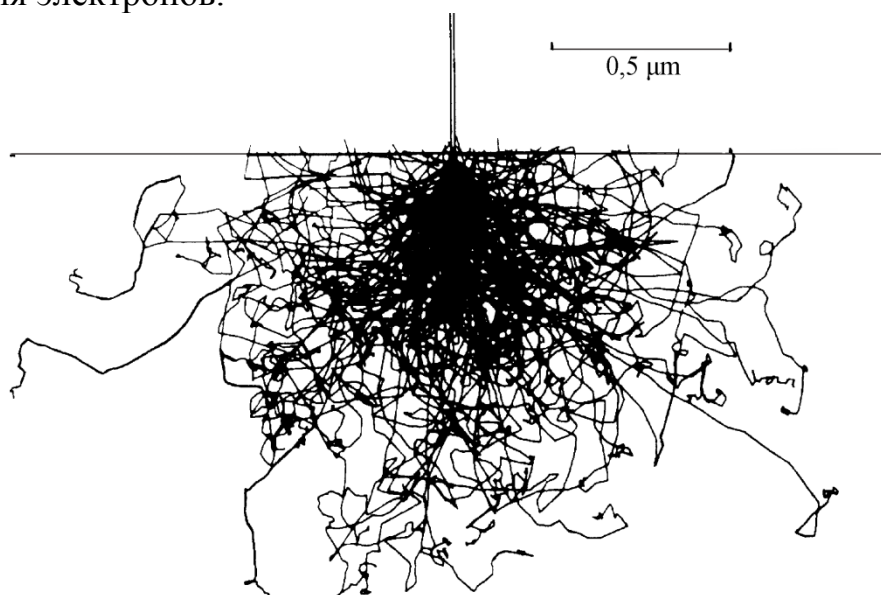
На рис. 5.7 показан оже-переход в атоме, который, по понятным из рисунка причинам, обозначают  $KL_1L_2$ . Если в оже-процессе задействованы электроны валентной зоны, оже-процесс обозначается, например, так  $L_{23}V_1V_2$  (или  $LVV$ ), где  $V_1$  и  $V_2$  расположены в областях максимума плотности состояний валентной зоны. Конечное состояние обычно описывается с использованием спектроскопических обозначений для орбиталей. Например, переход  $KL_1L_1$  оставляет пустой оболочку  $2s$  (две вакансии) и оболочку  $2p$  с шестью электронами; переход обозначается как  $KL_1L_1 (2s^0 2p^6)$ . Переход  $KL_2L_3$  оставляет вакансии в оболочке  $2p$  и обозначается как  $KL_2L_3 (2s^2 2p^4)$ . Даже при сравнительно простом переходе  $KLL$  существует большое разнообразие конечных состояний, которые могут иметь слегка различающиеся энергии и поэтому отвечать слегка различающимся оже-линиям.

Процесс эмиссии рентгеновского кванта более подробно рассмотрен в разделе 5.8.

## 5.7. Пробег первичных электронов в твердых телах

Ускоренные первичные электроны в электронной спектроскопии используются как для создания на внутренних оболочках атома твердого тела вакансий, заполнение которых сопровождается эмиссией оже-электронов или рентгеновским излучением, так и для получения изоб-

ражений поверхности (исследований топографии поверхности, фазового анализа). В случае детектирования характеристического рентгеновского излучения (электронный микроанализ) имеют дело с толщиной приповерхностного слоя, в пределах которого генерируется рентгеновское излучение. Основное отличие траекторий зондирующих электронов с энергией от 1 до 50 кэВ от траекторий ионов с теми же энергиями состоит в том, что траектория ионов является относительно прямой на протяжении большей части пробега, тогда как электроны значительно отклоняются от направления падения вследствие упругого рассеяния. На рис. 5.7 схематически показаны результаты расчетов траекторий первичных электронов в железе ( $E_0 = 20$  кэВ) методом Монте-Карло. Упругое рассеяние включает в себя как столкновения с большими углами отклонения, так и многократные столкновения с малыми углами отклонения, приводящие также к значительным изменениям направления движения электронов.



*Рис. 5.7. Результаты моделирования методом Монте-Карло траектории электронов с энергией 20 кэВ при нормальном падении на поверхность железа*

Пробег электрона  $R$  определяется как полное расстояние, которое электрон проходит в образце вдоль своей траектории, и может быть записано следующим образом:

$$R = \int_{E_0}^0 \frac{dE}{dE/dx}, \quad (5.28)$$

здесь потери энергии

$$\frac{dE}{dx} \sim \frac{NZ_2}{E} \ln \frac{E}{I}, \text{ или } \sim \frac{\rho}{E} \ln \frac{E}{I}, \quad (5.29)$$

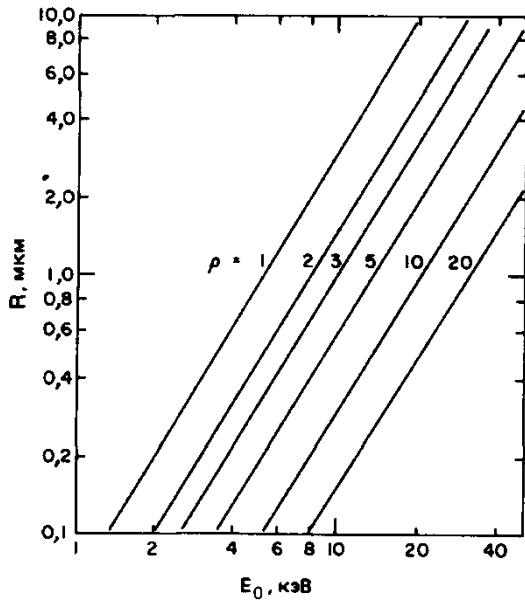


Рис. 5.8. Зависимость пробега  $R$  от начальной энергии электрона для различной плотности  $\rho$  вещества

где  $N$  – концентрация атомов, так что величина  $NZ_2$  пропорциональна  $\rho$ ;  $I$  – средняя энергия ионизации:  $I \sim 10Z_2$  (эВ). Экспериментальная зависимость пробега от начальной энергии имеет вид

$$R \cong \frac{K}{\rho} E_0^\gamma, \quad (5.30)$$

где  $\rho$  – плотность, в г/см<sup>3</sup>;  $K$  – не зависящая от вещества константа, показатель  $\gamma$  имеет значение между 1,2 и 1,7. Удобно ввести массовый пробег  $\rho R$ , который в первом приближении оказывается не зависящим от вещества мишени. Пробег электрона  $R$  как функция энергии представлен графически на рис. 5.8 для  $K = 0,064$  и  $\gamma = 1,68$ .

Массовый пробег электронов  $\rho R_x$  относительно генерации характеристического рентгеновского излучения имеет меньшую величину, чем массовый пробег  $\rho R$ , так как характеристическое рентгеновское излучение может возбуждаться только при энергиях электрона выше критической энергии возбуждения или энергии связи  $E_B$  орбитального электрона. Массовый пробег относительно генерации характеристического рентгеновского излучения определяется формулой

$$\rho R_x = K(E_0^\gamma - E_B^\gamma). \quad (5.31)$$

Экспериментальная аппроксимация параметров  $K$  и  $\gamma$  дает:  $\rho R_x = 0,064(E_0^{1,68} - E_B^{1,68})$ , где  $E_0$  и  $E_B$  – в кэВ,  $\rho$  – в г/см<sup>3</sup>,  $R_x$  – в мкм. На рис. 5.9 показаны пробеги электронов  $R$  в алюминии, пробег  $R_x$  относительно возбуждения линий  $AlK_\alpha$  и  $CuK_\alpha$  в содержащем медь алюминии и пробег  $R_x$  относительно возбуждения линий  $CuK_\alpha$  и  $CuL_\alpha$  в чистой меди. Пробеги относительно возбуждения рентгеновского излучения зависят, естественно, от плотности матрицы ( $\rho_{Al} = 2,7$  г/см<sup>3</sup>,  $\rho_{Cu} = 8,9$  г/см<sup>3</sup>) и от значения энергии связи  $E_B$  ( $E_B = 8,98$  кэВ для  $CuK_\alpha$ ;  $E_B = 0,93$  кэВ для  $CuL_\alpha$ ).

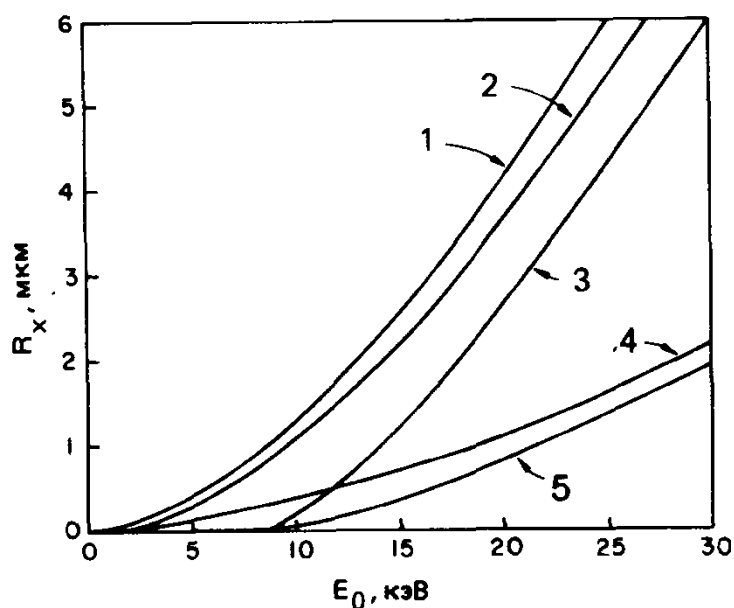


Рис. 5.9. Эффективный пробег электронов в Си и Al относительно генерации рентгеновского излучения.

Пробеги указывают конечную точку проникновения электронов при генерации характеристических излучений: 1 – пробег в Al; 2 – пробег в Al относительно генерации линии AlK $\alpha$ ; 3 – пробег в Al с примесью меди относительно генерации линии CuK $\alpha$ ; 4 – пробег в Си относительно генерации линии CuL $\alpha$ ; 5 – пробег в Си относительно генерации линии CuK $\alpha$ .

## 5.8. Рентгеновское излучение

Рентгеновское излучение широко используется для широкого круга исследований в различных отраслях, в том числе для анализа структуры кристаллов и других веществ, определения физических констант, изучения структуры внутренних электронных оболочек атомов, в физике твердого тела – для структурного анализа, в медицине – для диагностики и терапии, в пищевой промышленности – для стерилизации, в живописи – при анализе живописных полотен и для других целей.

В методах исследования поверхности рентгеновское излучение важно как с точки зрения его использования в качестве фактора зондирования (рентгеноструктурный анализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, рентгенофлуоресцентный анализ и др.), так и с точки зрения побочного излучения при использовании пучков ускоренных заряженных частиц как зондирующих. Простейшие устройства для получения рентгеновских лучей (рентгеновская трубка) описаны в разделе 2.3.3. Еще в 1905 г. (опыт Баркла и др.) было показано, что при соударении электронов с атомами вещества возникает два типа рентгеновского излучения: тормозное и характеристическое.

### 5.8.1. Тормозное излучение

Излучение, возникающее в результате торможения электронов с энергией

$$eV < E_{njl} \quad (5.32)$$

на поверхности металла, называется *тормозным рентгеновским излучением*. Здесь  $V$  – разность потенциалов, пройденная электроном с зарядом  $e$ ;  $E_{njl}$  – энергия атома металла в состоянии с квантовыми числами  $n, j, l$ . Тормозное излучение не зависит от вида металла, на котором происходит торможение электронов, и характеризуется сплошным спектром, ограниченным со стороны коротких волн величиной

$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{eV} = \frac{1,24}{V}, \quad (5.33)$$

где  $\lambda_{\min}$  выражено в нанометрах;  $V$  – в киловольтах. На рис. 5.10 показана характерная для данного излучения зависимость спектра от величины начальной энергии возбуждающих его электронов. Распределение энергии по спектру длин волн описывается выражением

$$I = \frac{B}{\lambda_{\min} \lambda^3} (\lambda - \lambda_{\min}), \quad (5.34)$$

где  $I$  – интенсивность излучения;  $B$  – константа.

Классическая физика учит, что движущийся с ускорением (торможение – это ускорение со знаком минус) заряд является источником электромагнитного излучения. Энергия  $dE_{\text{изл}}$ , излучаемая движущейся с ускорением заряженной частицей за время  $dt$  и равная потере энергии на излучение  $-dE_{\text{ном}}$  за это же время, в нерелятивистском приближении описывается формулой Лармора:

$$-\frac{dE_{\text{ном}}}{dt} = \frac{e^2 a^2(t)}{6\pi\epsilon_0 c^3}. \quad (5.35)$$

Ускорение  $a$ , приобретаемое заряженной частицей в поле ядра атома металла  $F = Ze/r^2$  ( $Ze$  – заряд ядра;  $r$  – модуль радиус-вектора, проведенный от центра ядра к частице), определяется формулой

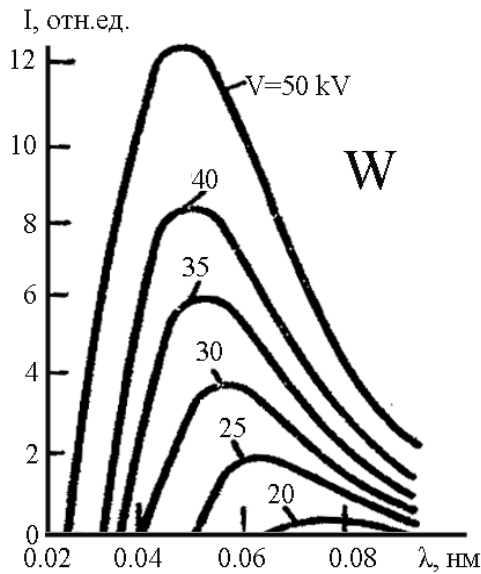


Рис. 5.10. Характерный спектр тормозного излучения при разных начальных энергиях электронов



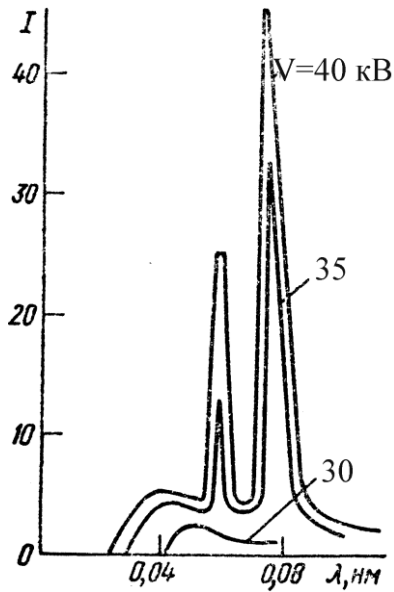


Рис. 5.11. Характеристические линии в спектре рентгеновского излучения

$$a = -\frac{eF}{m_e} = -\frac{Ze^2}{m_e r^3} \vec{r}, \quad (5.36)$$

знак минус отражает тот факт, что заряженная частица с массой  $m_e$  тормозится полем ядра. Подстановка  $u$  в (5.36) в (5.35) приводит к следующему выражению для энергии излучения:

$$dE_{\text{ном}} = \frac{2}{3} \cdot \frac{Z^2 e^6}{m_e^2 c^3 r^4} dt. \quad (5.37)$$

Согласно (5.37) потери на излучение с увеличением заряда ядер атомов металла увеличиваются и сильно зависят от массы заряженной частицы  $m_e$ , генерирующей излучение. Для электронов они много больше, чем для протонов. Эти закономерности тормозного излучения подтверждаются на опыте. Сплошной характер наблюдаемого спектра объясняется тем, что при торможении электрон (или другая заряженная частица) с энергией  $eV$  может отдать атомам металла любую долю своей кинетической энергии.

### 5.8.2. Характеристическое рентгеновское излучение

Если энергия налетающего на металл первичного электрона достаточна для того, чтобы выбить атомные электроны, находящиеся в состоянии с квантовыми числами  $n, l, j$ , то есть если

$$eV \geq E_{njl}, \quad (5.38)$$

то возникает рентгеновское излучение, которое называется *характеристическим*.

Это излучение имеет линейчатый спектр, который зависит от вида металла (химического элемента). Каждый элемент дает только ему присущий спектр, который не зависит от того, находится элемент в свободном состоянии или входит в состав химического соединения. При облучении элементов электронами возникает характеристическое излучение, которое накладывается на сплошной спектр (рис. 5.11). С повышением разности потенциалов  $V$  положение пиков в спектре излучения не изменяется, а интенсивность возрастает. При облучении элементов  $\alpha$ -частицами (ядрами атома гелия) или протонами возбуждается только характеристическое излучение (без сплошного спектра).

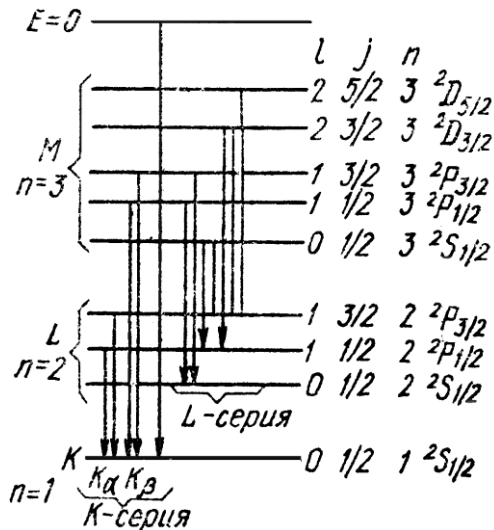


Рис. 5.12. Схема возникновения линий и серий характеристического рентгеновского излучения

Согласно квантовой механике каждая линия рентгеновского характеристического излучения возникает в результате перехода атома облучаемого заряженными частицами элемента с одного энергетического уровня на другой. Частота  $\omega$  излучения определяется правилом частот Бора:  $h\omega = E_2 - E_1$ . При переходе от одного элемента к другому структура внутренних электронных оболочек атома изменяется очень мало, этим объясняется простота и однотипность рентгеновских линейчатых спектров. В опытах Мозли (1913 г.) было установлено, что при возрастании атомного номера  $Z$  на единицу характеристический спектр, сохраняя свой вид, лишь

незначительно смещается как целое в сторону более коротких волн. Линии спектра группируются в серии, которые обозначают  $K, L, M, N$ , и т. д. Обозначению  $K$  соответствует самая коротковолновая серия, затем по мере увеличения  $X$  идут спектры  $L, M$  и т. д. Каждая серия насчитывает несколько линий, обозначаемых в порядке возрастания частоты индексами  $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ , то есть  $K_\alpha, K_\beta, K_\gamma, \dots, L_\alpha, L_\beta, L_\gamma, \dots, M_\alpha, \dots$  и т. д. Число серий в спектре растет с увеличением атомного номера  $Z$  элемента. Физическое объяснение возникновения характеристического рентгеновского излучения состоит в том, что заряженная частица, например первичный электрон, падающий на металл, может передать свою энергию одному из электронов в состоянии  $n, j, l$  внутренних оболочек атома металла, если его энергия удовлетворяет условию (5.38), и выбить его из атома. Происходит ионизация атома заряженной частицей с образованием вакансии (дырки) в одной из ее внутренних оболочек. Эта вакансия заполняется одним из электронов, находящимся на более удаленной от ядра оболочке (см. рис. 5.12) и, следовательно, в состоянии с большей энергией. Разность этих энергий определяет частоту испущенного атомом фотона, соответствующую одной из линий характеристического излучения. Если под воздействием заряженной частицы выбивается один из двух электронов самой глубокой ( $K$ ) оболочки, то возникшая вакансия может быть заполнена электроном из любой внутренней оболочки  $L, M, N$  и т. д. Переходу  $L \rightarrow K$  соответствует линия  $K_\alpha$ , переходу  $M \rightarrow K$  – линия  $K_\beta$ , переходу  $N \rightarrow K$  – линия  $K_\gamma$  (рис. 5.12) и т. д. Так образуется  $K$ -серия. Границе этой серии соответствует переход свободного

покоящегося вне атома электрона ( $E = 0$ ) на вакантное место в  $K$ -оболочке. К границе  $K$ -серии примыкает сплошной спектр, поскольку свободные электроны обладают отличной от нуля кинетической энергией ( $E > 0$ ). На вакантное место в  $L$ -оболочке ( $n = 2$ ) могут переходить электроны с любых вышележащих оболочек. Эти переходы сопровождаются испусканием фотонов  $L$ -серии. Аналогично линии  $L$ -серии образуются при переходах электронов на вакантное место в  $L$ -оболочке и т. д.  $K$ -серия обязательно сопровождается остальными сериями, так как при испускании линий  $K$ -серии освобождаются уровни в оболочках  $L$ ,  $M$  и т. д., которые в свою очередь заполняются электронами из более высоких оболочек. Чем ближе данный уровень находится от оболочки с вакансией, тем выше вероятность перехода электрона с этого уровня на вакантное место. Поэтому в  $K$ -серии наиболее интенсивной является линия  $K_{\alpha}$ , а менее интенсивными – линии  $K_{\beta}$ ,  $K_{\gamma}$  и т. д. Интенсивность линий в серии убывает от первой линии к границе серии. Характеристический спектр имеет мультиплетную структуру (рис. 5.12), которая обусловлена мультиплетностью внутренних энергетических уровней атома. Уровень рентгеновского излучения соответствует состоянию атома, в котором в одной из замкнутых оболочек отсутствует один электрон. В случае ионизации  $K$ -оболочки возможно одно состояние  $1^2S_{1/2}$ . Если в  $L$ -оболочке удален один из двух  $s$ -электронов, то возможно состояние  $2^2S_{1/2}$ . Если удален один из шести  $p$ -электронов этой оболочки, то атом будет находиться в одном из двух состояний:  $2^2P_{1/2}$  либо  $2^2P_{3/2}$ . При ионизации  $M$ -оболочки возможны пять уровней:  $3^2S_{1/2}$ ,  $3^2P_{1/2}$ ,  $3^2P_{3/2}$ ,  $3^2D_{3/2}$ ,  $3^2D_{5/2}$ , а  $N$ -оболочки – семь различных уровней:  $4^2S_{1/2}$ ,  $4^2P_{1/2}$ ,  $4^2P_{3/2}$ ,  $4^2D_{3/2}$ ,  $4^2D_{5/2}$ ,  $4^2F_{5/2}$ ,  $4^2F_{7/2}$  и т. д. При переходах между этими уровнями должны выполняться правила отбора:

$$\Delta l = \pm 1, \Delta J = 0, \pm 1. \quad (5.39)$$

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

$$\sqrt{\nu} = C(Z - \sigma), \quad (5.40)$$

где  $C$  и  $\sigma$  – постоянные величины для данной линии любой серии. Для разных серий  $C$  и  $\sigma$  имеют различные числовые значения. Закон Мозли определяет смещение характеристических спектров при переходе от одного элемента к другому и позволяет по измеренной длине волны  $\lambda$  рентгеновских линий точно установить атомный номер  $Z$  данного элемента. Закон Мозли можно переписать в следующей форме:

$$\nu = R(Z - \sigma)^2 \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad (5.41)$$

где  $R = 3,288051 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$  – постоянная Ридберга. (Если нужно рассчитать не частоту  $\nu$ , а длину волны  $\lambda$ , то в (5.41) вместо  $R$  используется  $R_H = 109677,58 \text{ см}^{-1}$ ), постоянные  $\sigma$ ,  $n_1$  и  $n_2$  различны для разных линий.

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

Величина  $\sigma$  в (5.41) называется *константой экранирования*. Она слабо зависит от  $Z$  и постоянна в пределах одной серии.

### 5.8.3. Вероятности процессов, ширины атомных уровней и времена жизни

В разделе 5.6 при обсуждении рис. 5.6 указывалось, что при заполнении вакансии на глубоком уровне, созданной внешним воздействием возможны два процесса: эмиссия рентгеновского кванта или оже-процесс. Какой из них будет протекать на самом деле, зависит от многих факторов, которые здесь подробно не обсуждаются. Укажем только, что скорости оже-переходов и испускания рентгеновского кванта поддаются строгому расчету методами квантовой механики<sup>6</sup>. В табл. 5.1 сравниваются величины этих скоростей в зависимости от атомного номера атомов, в котором они протекают. Видно, что увеличением атомного номера скорости (вероятности) этих процессов увеличиваются, но для вероятности испускания рентгеновских квантов это увеличение намного круче, чем для оже-процесса. Так, что если а. е. м. меньше 30, выше вероятность оже-процесса; если а. е. м. больше 30, выше вероятность эмиссии рентгеновского кванта. В соответствии с квантово-механическими расчетами ширина линии энергетического спектра в оже-спектроскопии и линии в фотоэлектронной рентгеновской спектроскопии (обозначаемая в спектроскопии как  $\Gamma$ ) при испускании электронов связана (на основании соотношения неопределенностей) со средним временем жизни  $\tau$  состояния, с которого осуществляется испускание, соотношением  $\Gamma \cdot \tau = \hbar$ . Вероятность релаксации состояния в единицу времени равна сумме вероятностей переходов, так что полная энергетическая ширина состояния дается выражением

$$\Gamma = \Gamma_{\text{изл}} + \Gamma_{\text{неизл}} \quad (5.42)$$

<sup>6</sup> Подробно см.: Фелдман Л., Майер Д. Основы анализа поверхности и твердых пленок. М.: Мир, 1989. 342 с.

Таблица 5.1

*Сравнение скоростей оже-переходов и скоростей испускания  
рентгеновского излучения K-линии в единицах эВ/ħ*

Атомный номер	Элемент	Оже-переход	Рентгеновская K-линия
10	Ne	0,23	0,005
11	Na	0,29	0,007
12	Mg	0,36	0,010
13	Al	0,40	0,014
14	Si	0,44	0,02
15	P	0,48	0,03
16	S	0,51	0,04
17	Cl	0,54	0,05
18	Ar	0,58	0,07
20	Ca	0,65	0,12
22	Ti	0,69	0,19
24	Cr	0,72	0,28
26	Fe	0,75	0,40
28	Ni	0,78	0,55
32	Ge	0,83	1,00
36	Kr	0,89	1,69
40	Zr	0,94	2,69
46	Pd	0,99	4,94
52	Te	1,04	8,40
58	Ce	1,07	11,60
65	Tb	1,10	21,80
70	Yb	1,13	29,60

Существует определенная вероятность для каждого атомного процесса, но время жизни дырки (электронной вакансии на уровне атома) – единственно. Естественная ширина линии каждого процесса определяется полным временем жизни. При  $Z < 30$ , когда преобладает испускание оже-электронов, скорости оже-переходов изменяются от 0,23 до 0,80 эВ/ħ. Полная ширина атомных переходов тогда равна 0,23–0,80 эВ. При  $Z > 30$  скорости испускания рентгеновского излучения K-линии достигают 30 эВ/ħ с соответствующим возрастанием ширины атомного уровня. Полное время жизни  $\tau = \hbar/\Gamma$ , где  $\hbar = 6,6 \cdot 10^{-16}$  с·эВ, будет изменяться от  $10^{-17}$  до  $10^{-15}$  с. Следовательно, измеренные рентгеновские спектры будут показывать большее уширение линий при больших  $Z$ , чем при малых  $Z$ . Вот почему в качестве рентгеновских источников для РФЭС используются алюминий или магний. Рентгеновский спектр, измеренный с высоким разрешением, будет иметь форму лоренциана с центром в точке  $E_x$ :

$$Y(E) = \frac{A}{(E - E_x)^2 + \Gamma^2/4}. \quad (5.43)$$

## 5.9. Особенности детектируемого энергетического спектра электронов при разных факторах возбуждения

Если на поверхность кристалла падает электронный пучок и измеряется распределение эмитируемых электронов по энергии, то это распределение имеет вид, представленный схематически на рис. 3.1. Обычно электроны разбиваются на группы, возникновение и различия которых уже кратко обсуждались в разд. 3.2.1.

Остановимся более подробно на некоторых моментах, важных для спектроскопии.

Пик, расположенный при энергии, равной энергии первичного падающего пучка (см. рис. 3.1), соответствует упруго рассеянными электронами и дает сигнал, детектируемый при дифракционных экспериментах. Обычно принимается, что этот пик включает в себя электроны, которые могли рассеяться на фонах, поскольку в большинстве приборов столь малые переданные энергии не могут быть зафиксированы. Под неупруго рассеянными электронами подразумевают те, которые потеряли энергию по крайней мере в одном акте рассеяния. Электроны, претерпевшие более 2-х актов рассеяния, дают вклад в бесструктурный спектр, простирающийся от самых низких энергий до упругого пика. С другой стороны, те электроны, которые в единичном акте теряют энергию на возбуждение дискретного квантового состояния, в спектре распределения электронов по энергии образуют слабые пики, которые отстоят от упругого пика на эту дискретную величину энергии. Кроме того, в континууме электронно-дырочных возбуждений (межзонные переходы) при наличии четкой структуры начальной (заполненной) и конечной (пустой) плотностей состояний могут возникнуть дополнительные пики. Такие межзонные переходы обычно приводят к потерям энергии порядка нескольких эВ, тогда как потери на плазмонах составляют  $\sim 10\text{--}30$  эВ, ионизационные потери – от нескольких десятков до 1000 эВ и более. Потери на возбуждение фононов составляют менее 1 эВ.

Большинство *истинных вторичных электронов* приводит к возникновению очень интенсивного пика в энергетическом спектре при энергии  $\sim 50$  эВ и менее (рис. 3.1). Предполагается, что эти электроны возникают в результате «каскадных» процессов потери энергии первичными высокоэнергетическими электронами. В дополнение к этому могут возникать слабые пики, обусловленные эмиссией электронов, связанной с релаксацией некоторых типов возбужденных состояний, которые инициируются в области поверхности падающим первичным пучком. Хотя такие особенности могут проявляться при энергиях мень-

ше 20 эВ, отвечающих межзонным электронным переходам и из верхних зон в континуум (выше уровня вакуума), или в результате релаксации плазмонов через одночастичные возбуждения, среди процессов этого типа доминирует испускание оже-электронов.

Если электронная эмиссия возбуждается не электронным пучком, а любым другим способом (ионами, фотонами), в спектре энергий должны проявляться те же основные составляющие, что и при возбуждении электронами.

Наиболее известный альтернативный (электронному) метод возбуждения состоит в использовании пучка фотонов. При таком способе возбуждения протекают те же неупругие вторичные процессы. Однако в зависимости от природы возбуждающего пучка может радикально меняться отношение сигнал/шум, так что в целом измеряемый энергетический спектр оказывается другим. Действительно, с одной стороны, в случае электронного зондирования все электроны, которые детектируются в конечном счете, испытывали упругое отражение в обратном направлении (обычно с эффективностью меньше 1 %) либо упругое и неупругое соударения, либо они возникали в результате некоторого вторичного процесса. В результате получается плохое отношение сигнал/шум для дискретных потерь и процессов вторичной эмиссии, по крайней мере при энергиях, меньших энергии упругого пика. С другой стороны, при фотонном зондировании фотоионизация сопровождается эмиссией электронов, при которой обычно 50 % эмиссии направлено к поверхности, не испытывая упругого рассеяния с изменением направления на обратное. Таким образом, в случае зондирования фотонами отношение сигнал/шум обычно значительно лучше, чем при зондировании электронами. Действительно, если энергия падающих фотонов достаточно мала (например, 21,2 эВ в УФЭС), то даже низкоэнергетический пик вторичных электронов не полностью доминирует в спектре, как это имеет место в случае возбуждения электронным пучком. В РФЭС, однако, при более высоких энергиях фотонов (например, 1253 эВ) большой низкоэнергетический пик истинных вторичных электронов все же приводит к серьезным потерям в отношении сигнал/шум при низких кинетических энергиях.

На рис. 5.13 показан типичный спектр РФЭС, в котором присутствуют оже-электроны тех же энергий, что и под воздействием зондирующего электронного пучка. Однако в случае возбуждения рентгеном эти оже-электроны не столь хорошо проявляются из-за худшего отношения сигнал/шум. Каждый пик с дискретной энергией сопровождается заметным неупругим электронным хвостом. Это придает спектру РФЭС вид ломанной спадающей кривой. Этому способствует также то, что

каждый новый акт дискретной эмиссии из атома открывает канал возникновения первичных электронов с высокой энергией, которые затем неупруго рассеиваются. Такие индивидуальные неупругие хвосты могут, вероятно, быть отнесены первоначально к фотоионизационным актам, происходящим на расстояниях от поверхности, значительно превышающих среднюю длину свободного пробега для неупругого рассеяния электронов. Таким образом, только неупруго рассеянные электроны, являющиеся следствием этих актов ионизации, могут детектироваться вне поверхности. Этот эффект особенно ярко выражен в фотоэмиссии из-за большего (по сравнению с глубиной выхода электронов) проникновения падающего пучка фотонов.

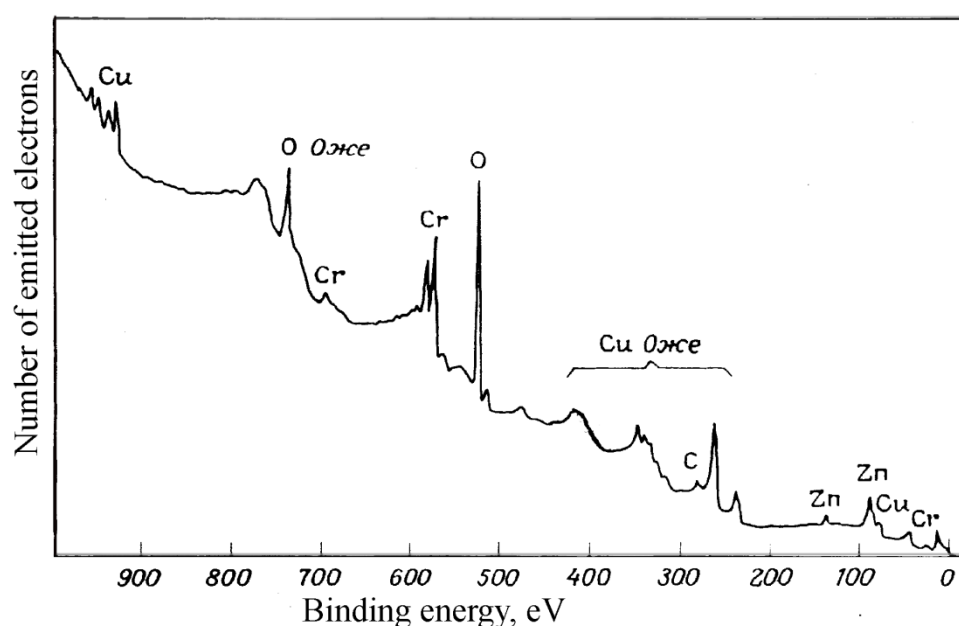


Рис. 5.13. Типичный спектр РФЭС, полученный с использованием фотонов с энергией 1253 эВ ( $MgK_{\alpha}$ ), не показана очень интенсивная эмиссия вторичных низкоэнергетических электронов

В заключение настоящего раздела подчеркнем важнейшие моменты, относящиеся к физике электронной спектроскопии.

Большое число методов электронной спектроскопии поверхности включает в себя детектирование электронов с энергией в интервале 5–2000 эВ, которые испускаются поверхностью или рассеиваются на ней при известных способах возбуждения электронной эмиссии (разд. 3.2). Для многих из этих методов характерна общность ряда свойств. В частности, высокая поверхностная чувствительность всех методов вытекает из того факта, что электроны в этой области энергий обладают высокой вероятностью неупругого рассеивания. Следовательно-



но, если оказывается, что энергия детектируемых электронов не изменилась в процессе выхода за пределы поверхности, то можно быть уверенным, что электроны эмитированы из очень тонкого поверхностного слоя (то есть в этом случае метод является поверхностно-чувствительным).

Электрон с энергией порядка 5–2000 эВ, проходящий через твердое тело, может терять энергию разными путями. Рассмотрение процессов рассеяния электрона с такими энергиями при его движении в твердом теле приводит к заключению, что основными процессами, приводящими к потере энергии, являются:

- а) рассеяние на плазмонах;
- б) одночастичные электронные возбуждения, включающие валентные электроны;
- с) ионизация остовных атомов.

Последний из перечисленных процессов лежит в основе нескольких методов спектроскопии остовных уровней атомов. Однако связанные с ним сечения малы по сравнению с сечениями для других (а и б) процессов, и средняя длина свободного пробега для ионизации остовных атомов по крайней мере на два порядка больше величины средних свободных пробегов для других двух процессов.

Результаты расчетов и экспериментального измерения средней длины свободного пробега электронов однозначно доказывают, что средняя длина свободного пробега электронов во всей рассматриваемой области энергий порядка нескольких десятков ангстрем (или меньше), а в оптимальном энергетическом интервале (50–200 эВ) обычно меньше, чем  $10 \text{ \AA}$ . Таким образом, любой метод, использующий анализ электронов с дискретной энергией в этой области энергий, испускаемых или рассеянных твердым телом, чрезвычайно чувствителен к поверхности и *позволяет зондировать только несколько первых атомных слоев*. Эту важную роль неупругого рассеяния электронов при определении поверхностной чувствительности можно по-настоящему понять при рассмотрении возможных аналитических методов, основанных на детектировании имитируемых электронов или фотонов при возбуждении эмиссии падающими электронами или фотонами.

## Вопросы для самопроверки

1. Что называют глубиной выхода электронов? Как соотносятся длина свободного пробега электронов и глубина выхода вторичных электронов?
2. Как средняя длина свободного пробега электрона зависит от типа металла?
3. Как частота плазменных колебаний свободных электронов в твердом теле связана с их плотностью? Как связаны энергии объемных и поверхностных плазмонов?
4. Что такое приведенная энергия, в каких единицах она измеряется?
5. Расскажите о следующих оже-процессах: KLL, KLM, KLV,  $KV_1V_2$ .
6. Какие типы рентгеновского излучения Вам известны? Чем они принципиально отличаются?
7. Какими факторами воздействия на поверхность может возбуждаться оже-электронная эмиссия?
8. Что называют массовым пробегом электрона?
9. Какой пробег называют пробегом электронов относительно возбуждения плазмонов? Относительно других возбуждений (каких?)?
10. За что А. Эйнштейн получил Нобелевскую премию?

## 6. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДОВ СТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА ПОВЕРХНОСТИ

Современные методы структурного анализа поверхности по методу получения информации можно разбить на 2 типа: *дифракционные и зондовые*. Дифракционные основаны на анализе картин дифракции рентгеновских лучей и (или) электронных пучков на кристаллической структуре поверхности. Зондовые методы основаны на принципе измерения межатомного взаимодействия (атомный силовой микроскоп) или на принципе измерения туннельного тока (сканирующий туннельный микроскоп).

### 6.1. Дифракция

Современный этап изучения явления дифракции начался с наступлением XIX в. (с работ Т. Юнга и О. Френеля, давших ее волновую трактовку), хотя известно это явление с XVI в., как проникновение света в область геометрической тени. В начале XX в. были открыты дифракция электронов (в экспериментах Дэвиссона и Джермера, 1927 г.) и корпускулярно-волновой дуализм (гипотеза де Бройля, 1924 г.). К настоящему времени дифракция излучений и частиц послужила основой для создания множества методов и исследования кристаллической структуры твердого тела и, в частности, его поверхности.

Для исследования кристаллической структуры поверхности используются электроны как в диапазонах энергий от  $\sim 30$  до  $\sim 200$  эВ – соответствующие методы исследования получили названия: дифракция электронов низкой энергии (ДЭНЭ) или дифракция медленных электронов (ДМЭ), так и электроны высоких энергий (от 5 до 100 кэВ) при скользящем угле падения анализирующего пучка на образец, соответственно, метод называется дифракцией быстрых электронов (ДБЭ).

#### 6.1.1. Дифракция электронов

В соответствии с квантово-механическими представлениями движение электрона с массой  $m$  и импульсом  $p = mv$  ( $v$  – его скорость) описывается плоской монохроматической волной, длина которой определяется соотношением де Бройля:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}. \quad (6.1)$$

В ускоряющем электрическом поле кинетическая энергия  $mv^2/2$  равна приобретенной электроном энергии  $eU$ , где  $U$  – пройденная раз-

ность потенциалов, то есть  $eU = mv^2/2$ . Учитывая данное равенство и значения констант, из (6.1) в нерелятивистском приближении легко получить

$$\lambda \approx \frac{1,226}{\sqrt{E}} \text{ (нм)}. \quad (6.2)$$

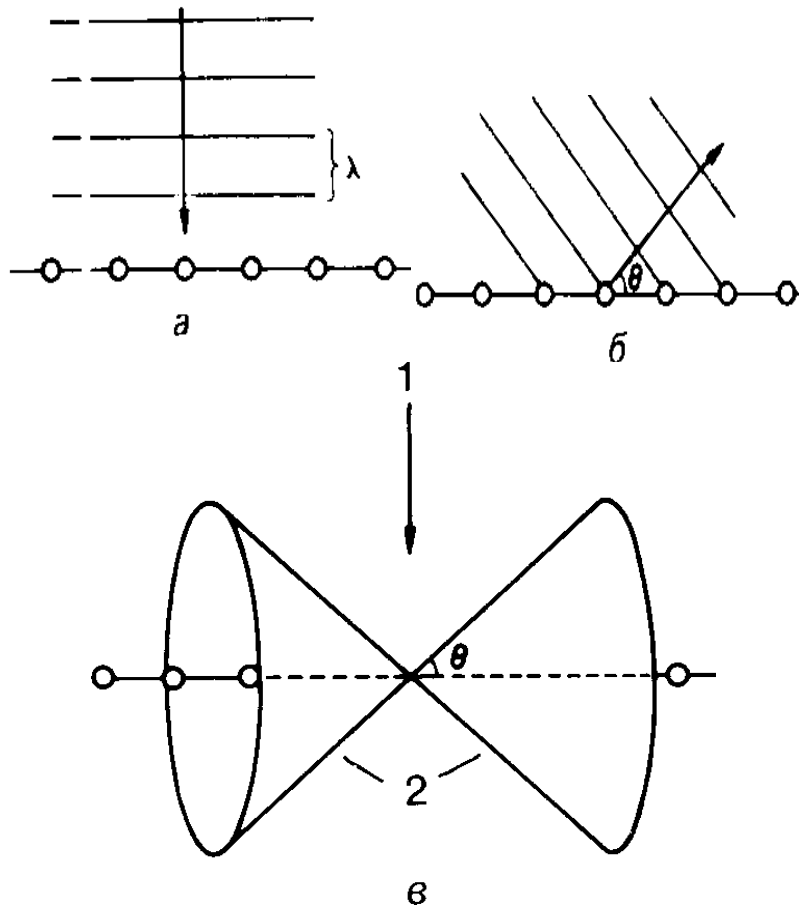


Рис. 6.1. Дифракция электронов на ряде рассеивающих центров (атомов):  
*a* – плоская падающая волна; *б* – волновой фронт рассеянной волны;  
*в* – конус, на котором интерференция приводит к усилению волны;  
 1 – падающий пучок; 2 – дифрагированный пучок

Рассмотрим электрон с длиной волны  $\lambda$ , падающий перпендикулярно на ряд атомов с межатомным расстоянием  $a$  (рис. 6.1). Волны малой амплитуды при рассеянии электрона на одном атоме будут интерферировать с волнами на соседних атомах. В случае взаимного усиления волн возникают новые волновые фронты. Для получения максимума в интерференционной картине необходимо, чтобы эти слабые волны складывались, а не погашались. Для этого они должны быть в фазе, то есть вдоль данного направления должно укладываться целое число длин волн между волновым фронтом и различными атомами. Это условие усиления рассеяния в результате интерференции записывается в виде

$$n\lambda = a \cdot \sin\theta, \quad (6.3)$$

где  $n\lambda$  – целое число длин волн;  $a \cdot \sin\theta$  – проекция межатомного расстояния вдоль нового направления распространения и, следовательно, расстояние между волнами, рассеянными на соседних атомах. Если это условие усиления при интерференции выполняется для волн, возникающих на соседних атомах, то оно будет выполняться и для волн, возникающих на любых атомах ряда вследствие периодичности кристалла. В зависимости от величины  $a$  и  $\lambda$  максимумы интерференции могут иметь место при нескольких значениях углов  $\theta$ . Поскольку этот ряд атомов имеет одномерную симметрию, максимумы интерференции будут наблюдаться на конусах с осью, совпадающей с атомным рядом, то есть вероятность обнаружения электрона будет максимальной на образующих этих конусов.

Двумерное периодическое расположение атомов с константами примитивной решетки  $a$  и  $b$  будет давать два набора дифракционных условий:

$$n_a \lambda_a = a \sin\theta_a \quad (6.4)$$

и

$$n_b \lambda_b = b \sin\theta_b. \quad (6.5)$$

Условия (6.4)–(6.5) представляют собой по существу условия Вульфа–Брегга (для дифракции рентгеновских лучей), записанное для электронных пучков.

Новый набор конусов также задает единственно возможное расположение областей максимума интерференции. Поскольку оба условия должны выполняться одновременно, единственными областями, где мы можем обнаружить электрон, являются пересечения конусов. Поскольку пересечение двух конусов с общим началом и непараллельными осями дает прямые линии, то когда электрон дифрагирует на периодическом двумерном ряде атомов, он может быть рассеян вдоль линий или стержней, простирающихся от поверхности. Если мы установим детектор поперек набора этих стержней, например чувствительную к электронам фотопластинку, то на ней они будут представлены как точки или пятна. Во многих экспериментах по дифракции электронов низких энергий эти дифракционные стержни пересекаются флюоресцентным экраном, и дифракционные пятна могут наблюдаться визуально (см. также рис. 6.2, 6.3 и пояснения к нему, на котором эти стержни появляются при построении Эвальда как вспомогательные).

Из изложенного понятно, что распределение максимумов дифракции электронов (как и рентгеновских лучей) однозначно связано с положением атомов в кристаллической решетке. В общем, при анализе кристаллов оказалось, что интенсивность дифракционных пучков со-

держит информацию о расположении атомов внутри элементарной ячейки, а распределение дифракционных пучков в пространстве дает информацию о решетке кристалла. Решетка прямо определяется из картины дифракции, так как эта картина однозначно связана с обратной решеткой кристалла (см. разд. 1, формулы (1.3)–(1.5), рис. 1.5) соотношением

$$\vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{G}_{hkl}, \quad (6.6)$$

где  $\vec{k}_0$ ,  $\vec{k}$  – векторы падающей и рассеянной волны соответственно;  $\vec{G}_{hkl}$  – вектор обратной решетки. Так как рассеяние упругое, то

$$|\vec{k}_0| = |\vec{k}|. \quad (6.7)$$

### 6.1.2. Построение Эвальда

Графически дифракцию можно представить с помощью построения Эвальда, которое проводится следующим образом (рис. 6.2).

1. Построить обратную решетку кристалла.
2. Изобразить вектор падающей волны  $\vec{k}_0$  так, чтобы конец этого вектора упирался в узел обратной решетки.
3. Провести сферу радиуса  $k_0 = 2\pi/\lambda$  с центром в начале вектора  $k_0$  (точка O на рис. 6.2).
4. Для любой точки, в которой эта сфера проходит через точку обратной решетки, линия, соединяющая эту точку с центром сферы, представляет собой дифрагированный пучок  $\vec{k}$ .

Таким образом, по существу, находятся узлы обратной решетки, отвечающие максимумам дифракции рассеянной волны.

Легко видеть, что векторы рассеянных волн  $\vec{k}$ , полученные таким способом, удовлетворяют условиям (6.6) и (6.7).

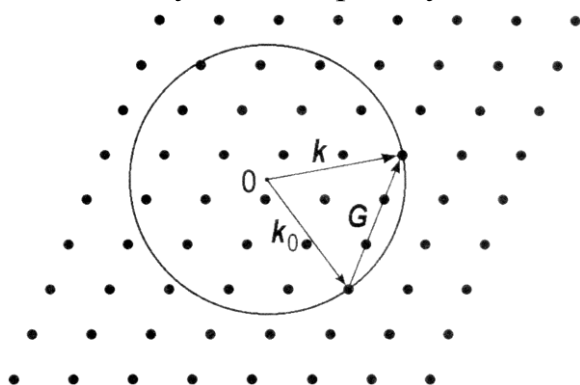


Рис. 6.2. Построение сферы Эвальда для дифракции на трехмерной решетке

Для процессов дифракции, происходящих только на поверхности, ситуация с построением Эвальда похожа на описанную для трехмерного случая. Необходимо только учесть, что в данном случае система, на которой происходит рассеяние, двумерно-периодична (параллельно поверхности), поэтому сохраняется только параллель-

ная поверхности компонента волнового вектора. При этом подразумевается случай дифракции электронов низких энергий (ДЭНЭ), так как средняя длина пробега таких электронов мала и составляет несколько атомных слоев. Таким образом, большинство упругих рассеяний происходит в самых верхних атомных слоях образца, в результате ДЭНЭ дает информацию в основном о двумерной структуре поверхности образца.

В случае дифракции на двумерной поверхности периодичность кристалла в направлении, нормальном поверхности, отсутствует, и (6.6) превращается в

$$\vec{k}_{\parallel} - \vec{k}_{0\parallel} = \vec{G}_{hk}. \quad (6.8)$$

То есть закон сохранения импульса касается только компонент волновых векторов, параллельных поверхности, а именно компоненты волнового вектора рассеяния, параллельные поверхности ( $\vec{k}_{\parallel} - \vec{k}_{0\parallel}$ ) должны быть равны вектору двумерной обратной решетки поверхности  $\vec{G}_{hk}$ . Отметим, что нормальная составляющая волнового вектора в этом процессе не сохраняется.

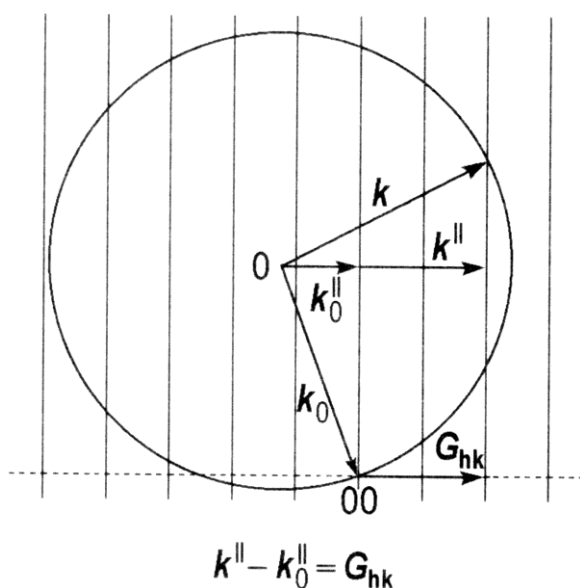


Рис. 6.3. Построение сферы Эвальда для дифракции на двумерной решетке

Построение Эвальда для случая дифракции на двумерной решетке показано на рис. 6.3. В данном случае иметь дело необходимо не с узлами трехмерной обратной решетки, а со стержнями обратной решетки, которые проведены перпендикулярно поверхности через каждую точку двумерной обратной решетки. Данные стержни возникают в связи с возможностью представить себе двумерную решетку как трехмерную, у которой период в направлении, нормальном поверхности, равен бесконечности. Следствием этого будет то, что узлы обратной решетки в этом направлении будут на бесконечно малом расстоянии друг от друга, то есть образуют стержни. Далее выбираем волновой вектор  $\vec{k}_0$  так, чтобы его конец упирался в стержень обратной решетки, и строим сферу радиуса  $k_0 = 2\pi/\lambda$ . Пересечения стержней со сферой Эвальда определяют волновые векторы дифракционных пучков  $\vec{k}$ .

### 6.1.3. Тепловые колебания решетки и фактор Дебая–Валлера

В русской транскрипции часто встречается не «Дебая–Валлера», а «Дебая–Уоллера», но суть от этого не изменяется. При интерпретации результатов по определению положений, занимаемых атомами в кристалле, необходимо учитывать их тепловые колебания около равновесных положений, нарушающих совершенство решетки. Эти тепловые колебания уменьшают когерентность волн рассеяния так, что при этом их амплитуда ослабляется на множитель  $\exp(-W)$ , где величину называют фактором Дебая–Валлера.

Мерой смещения атомов при тепловых колебаниях служит среднеквадратичная амплитуда смещений  $u^2$ . В гармоническом приближении распределение по амплитудам является гауссовым:

$$P(u) = (2\pi\langle u^2 \rangle)^{-3/2} \exp(-u^2/2\langle u^2 \rangle), \quad (6.9)$$

где  $\langle u^2 \rangle$  – среднее значение  $u^2$  для этого распределения. Во многих случаях можно пользоваться одномерной компонентой  $\langle u_x^2 \rangle$ , для которой

$$P(u_x) = (2\pi\langle u_x^2 \rangle)^{-1/2} \exp(-u_x^2/2\langle u_x^2 \rangle). \quad (6.10)$$

Для кубических систем  $\langle u_x^2 \rangle = \langle u_y^2 \rangle = \langle u_z^2 \rangle = \langle u^2 \rangle/3$ . Можно определить двумерную среднеквадратичную амплитуду тепловых колебаний:  $p^2 = \langle u_x^2 \rangle + \langle u_y^2 \rangle$ . Дебаевская температура  $\theta_D$  приближенно определяется соотношением

$$\hbar\omega_D = k\theta_D, \quad (6.11)$$

где  $\hbar$ ,  $k$  – постоянные Планка и Больцмана;  $\omega_D$  – дебаевское обрезание по частоте, соответствующее максимальной частоте фонона в твердом теле. Методами статистической физики получено:

$$\langle u^2 \rangle = \frac{3h^2 T}{MK\theta_D^2} \left[ \Phi\left(\frac{\theta_D}{T}\right) + \frac{\theta_D}{4T} \right], \quad (6.12)$$

где  $\Phi(x) = \frac{1}{x} \int_0^x \frac{y dy}{\exp(y) - 1}$  – функция Дебая (табулирована);  $M$  – масса

атома в твердом теле, состоящем из атомов одного сорта. Зависимость  $\langle u^2 \rangle$  от температуры выражается формулой

$$\langle u^2 \rangle = \frac{439,2}{M\theta_D} \left[ \frac{\Phi(x)}{x} + \frac{1}{4} \right] (\text{Å})^2, \quad (6.13)$$

где  $x = \theta_D/T$ . Эта зависимость схематически изображена на рис. 6.4. При высоких температурах  $T \gg \theta_D$  величина  $\langle u^2 \rangle$  пропорциональна абсолютной температуре; при низких температурах  $\langle u^2 \rangle$  стремится к постоянному конечному значению, соответствующему нулевым колебаниям в твердом теле.



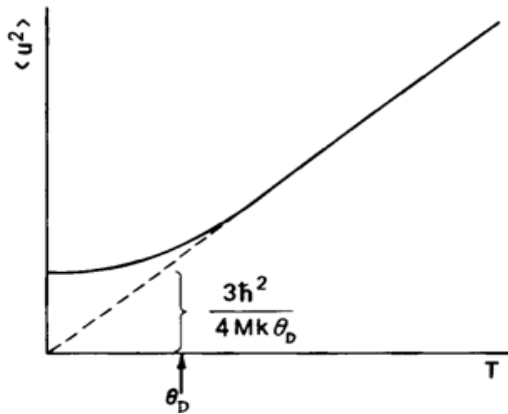


Рис. 6.4. Среднеквадратичное отклонение  $\langle u^2 \rangle$  как функция температуры  $T$  в приближении Дебая. Величина наклона асимптотики функции к началу координат равна  $3\hbar^2/Mk\theta_D^2$ ; амплитуда колебаний при  $T=0$  (нулевые колебания)  $\langle u^2 \rangle = 3\hbar^2/4Mk\theta_D$

Тепловые колебания ответственны за температурную зависимость интенсивности дифрагированного излучения. Интенсивность дифракционных пятен убывает с ростом температуры по закону

$$I = I_0 \cdot \exp(-2W), \quad (6.14)$$

где  $W$  – фактор Дебая–Валлера.

В случае рентгеновской дифракции

$$2W = (1/3)\langle u^2 \rangle (\Delta k)^2,$$

где  $\Delta k$  – передача импульса при рассеянии рентгеновского кванта, то есть  $\Delta k = (4\pi/\lambda)\sin\theta$ . Здесь  $\lambda$  – длина волны падающего излучения,  $2\theta$  – угол рассеяния.

## 6.2. Сканирующая зондовая микроскопия<sup>7</sup>

Сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ) – один из самых мощных, новых и современных методов исследования топографии и локальных свойств поверхности твердого тела с высоким пространственным разрешением. За последние 10 лет сканирующая зондовая микроскопия превратилась из редкой методики, доступной небольшому числу исследовательских групп, в широко распространенный и успешно применяемый инструмент для исследования свойств поверхности.

К СЗМ относят целое семейство микроскопов: сканирующий туннельный микроскоп (СТМ), атомно-силовой микроскоп (АСМ), магнитно-силовой микроскоп (МСМ), электросиловой микроскоп (ЭСМ), ближнепольный оптический микроскоп (БОМ) и другие приборы.

В настоящем разделе коротко рассмотрим два типа СЗМ, конструктивно практически одинаковых, но основанных на разных физических принципах, по которым организуется управление сканированием (в частности обратная связь).

<sup>7</sup>Более расширенный материал данного раздела можно найти в книге: Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А., Зотов А.В., Катаяма М. Введение в физику поверхности. Москва: Наука, 2006, 490 с. Для подробного изучения СЗМ можно рекомендовать пособие: Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. Нижний Новгород, 2004. 110 с.

Первым был изобретен СТМ в 1981 г. швейцарскими учеными Гердом Биннигом и Генрихом Рорером, в 1986 г. за создание туннельного микроскопа им была присуждена Нобелевская премия по физике. Вслед за туннельным микроскопом в течение короткого времени был создан атомно-силовой микроскоп (АСМ). В настоящее время зондовая микроскопия – это бурно развивающаяся область техники и научных исследований.

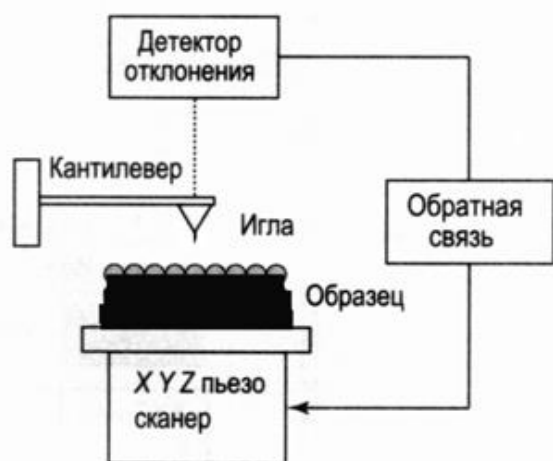


Рис. 6.5. Схема зондового микроскопа

Острая игла длиной в несколько мкм (и радиусом закругления на конце от 10 нм) закреплена на свободном конце кантилевера (кронштейна, размеры которого  $\approx 1,5 \times 3,5 \times 0,5$  мм). Если СТМ работает как АСМ, межатомные силы между иглой и атомами поверхности образца заставляют кантилевер изгибаться. Смещение кантилевера детектируется с помощью датчика. Для измерения малых смещений кантилевера используются несколько методик. Наибольшее распространение получили методики измерения отклонений в вертикальном направлении по смещению отраженного от задней стороны кантилевера лазерного луча и по измерению электрической емкости между кантилевером и электродом, расположенным вплотную к задней стороне кантилевера. Датчики позволяют детектировать отклонения на  $10^{-2}$  А. Измеряя отклонение кантилевера в ходе сканирования иглой по поверхности образца, получают картину топографии поверхности. Сканирование иглы кантилевера осуществляется перемещением столика, на котором крепится образец, в 3-х направлениях с помощью пьезоэлектрических преобразователей (на рис. 6.5 – XYZ пьезосканер), игла при этом неподвижна.

Обратная связь в СТМ основана на измерении величины туннельного тока, в АСМ – на измерении сил межатомного взаимодействия.

Величина туннельного тока в зависимости от расстояния  $d$  между иглой и поверхностью и напряжения  $V$  между иглой и образцом дается зависимостью:

$$j = \frac{D(V) \cdot V}{d} \cdot \exp(-A \hat{\delta}_B^{1/2} d), \quad (6.15)$$

где  $\phi_B$  – высота туннельного барьера;  $A$  – константа;  $D(V)$  прямо связана с плотностью электронных состояний. Экстремально высокое разрешение СТМ по высоте при исследовании топографии поверхности обусловлено экспоненциальной зависимостью  $j(d)$  (6.15). Благодаря такой зависимости изменение  $d$  на  $1 \text{ \AA}$  приводит к изменению  $j$  на порядок величины. Что касается горизонтального разрешения, оно определяется тем, что 90 % туннельного тока между иглой и поверхностью протекает в промежутке между ближайшими атомами иглы с одной стороны и атомами поверхности с другой стороны.



Рис. 6.6. Схема характера поведения сил Ван-дер-Ваальса и режимов работы АСМ

Величина сил межатомного взаимодействия зависит от расстояния между ближайшими атомами иглы и поверхности по закону, показанному кривой на рис. 6.6 (эти силы называют силами Ван-дер-Ваальса). На этом же рисунке стрелками «притяжение», «отталкивание» обозначены области кривой Ван-дер-Ваальса, которым соответствует характер сил, обозначенных стрелками. Кроме того, на рисунке условно показаны области расстояний между иглой и поверхностью, соответствующие разным режимам работы АСМ.

Пересечение кривой с горизонтальной осью соответствует расстоянию между кантилевером и поверхностью, при котором силы притяжения и отталкивания равны. Это расстояние соответствует длине химической связи, составляющей несколько ангстрем. Если расстояния между кантилевером и образцом меньше указанного, превалируют силы отталкивания, если больше – силы притяжения.

Преимуществом АСМ перед СТМ является то, что она применима для исследования любых типов поверхностей: и проводящих, и полупроводниковых, и диэлектрических.

Важным преимуществом СЗМ перед другими методами микроскопии, например электронной, является отсутствие необходимости использования высоковакуумной техники. Это стало возможным благодаря очень малым расстояниям (ангстремы) между зондом и поверхностью в рабочем режиме микроскопа.

## Вопросы для самопроверки

1. Выведите формулу (6.2).
2. Сравните условия дифракционных максимумов света на дифракционной решетке и электронов на кристаллической решетке. Чем они принципиально отличаются?
3. Постройте двумерную решетку, обратную гексагональной.
4. Объясните смысл построений Эвальда.
5. Что такое фактор Дебая–Валлера? Зачем и когда его необходимо учитывать?
6. Как зависит амплитуда рассеянных волн и интенсивность дифракционных пятен от фактора Дебая–Валлера?
7. По каким физическим параметрам организована обратная связь в СТМ и АСМ?
8. В чем состоят преимущества АСМ перед СТМ? Почему?

## Задачи

1. Какое максимальное давление должно быть в вакуумной камере, чтобы поддерживать поверхность динамически чистой путем ее бомбардировки пучком ионов аргона с плотностью тока  $10^{-5}$  А/см<sup>2</sup>. Обоснуйте ответ. Коэффициенты распыления и прилипания положить равными единице.
2. Какой плотности тока нужен пучок ионов  $\text{Ar}^+$ , чтобы соблюдалось условие динамической чистоты поверхности в вакууме с давлением  $10^{-4}$  мм рт. ст.? Обоснуйте ответ. Коэффициенты распыления и прилипания положить равными единице.
3. Вычислите плотность атомов  $N$  в газе, если давление его  $P = 10^{-7}$  мм рт. ст. и температура равна 300 К. Оцените время, за которое в таком вакууме на свежесколотой поверхности образуется монослой адсорбированных газов.
4. Используя определение вакуума  $\lambda \gg d$  ( $\lambda$  – средняя длина свободного пробега частиц,  $d$  – характерный размер вакуумного объема), ответьте на вопросы: 1) вакуумный объем  $d \sim 1$  м откачали так, что плотность частиц в нем  $n \sim 10^{10}$  см<sup>-3</sup>, есть ли вакуум в данном объеме? 2) межзвездное галактическое пространство  $d \sim 200$  пс,  $n \sim 1$  см<sup>-3</sup>, является ли оно вакуумом (1 парсек  $\approx 3 \cdot 10^{12}$  м)?
5. Определить максимальную энергию  $E_{\text{max}}$  фотоэлектронов, вылетающих из металла при облучении  $\gamma$ -квантами с энергией  $E = 1,53$  МэВ.
6. С помощью линейной каскадной теории распыления рассчитайте коэффициент распыления поверхности серебра ионами аргона с энергией 1 кэВ ( $M_{\text{Ar}} = 40$  а.е.м.,  $M_{\text{Ag}} = 107$  а.е.м., энергия связи атомов серебра на поверхности – 5 эВ).
7. Найдите коротковолновую границу непрерывного рентгеновского спектра для случаев, когда к рентгеновской трубке приложена разность потенциалов: 1) 30 кВ, 2) 40 кВ и 3) 50 кВ.
8. При переходе электрона в атоме с  $L$ -слоя на  $K$ -слой испускаются рентгеновские лучи с длиной волны  $\lambda = 0,788$  Å. Какой это атом? Для  $K$ -серии постоянная экранирования равна единице.
9. Определите скорость электронов, падающих на антикатод рентгеновской трубки, если минимальная длина волны  $\lambda_{\text{min}}$  в сплошном спектре рентгеновского излучения равна 1 нм.
10. Определите энергию  $E$  фотона, соответствующего линии  $K_{\alpha}$  в характеристическом спектре марганца ( $Z = 25$ ).

11. Электрон движется со скоростью  $v = 200$  Мм/с. Определите длину волны де Бройля  $\lambda$ , учитывая изменение массы электрона в зависимости от скорости.
12. Какую ускоряющую разность потенциалов  $U$  должен пройти электрон, чтобы длина волны де Бройля  $\lambda$  была равна  $0,1$  нм?
13. С помощью теории каскадного распыления П. Зигмунда рассчитайте коэффициент распыления поверхности железа ионами аргона с энергией  $1,5$  кэВ ( $M_{Ar} = 40$  а.е.м.,  $M_{Fe} = 107$  а.е.м., энергия связи атомов железа на поверхности –  $3$  эВ).
14. За какое время образуется монослой азота на поверхности с коэффициентом прилипания, равным  $1$ , при давлении в камере  $10^{-7}$  мм рт. ст., при комнатной температуре ( $300$  К)?
15. Рассчитайте энергию оже-электрона для процесса  $KL_1L_3$  в атоме железа.
16. Выполняется ли условие динамической чистоты поверхности при ее бомбардировке пучком ионов аргона с плотностью тока  $10^{-7}$  А/см<sup>2</sup> в вакууме при давлении  $10^{-6}$  мм рт. ст. при температуре  $300$  К? Остаточная атмосфера в камере – молекулы азота. Коэффициенты распыления и прилипания положить равными единице.
17. Пучок ионов гелия с энергией  $2$  МэВ падает на серебряную фольгу толщиной  $10^{-6}$  см и испытывает *кулоновское рассеяние* в соответствии с формулой Резерфорда.
  - а) Каково расстояние наибольшего сближения?
  - б) Чему равен прицельный параметр для ионов гелия, рассеянных под углом  $90^\circ$ ?
  - в) Какая часть падающих ионов рассеивается назад (т. е.  $\theta > 90^\circ$ )? Плотность серебра  $10,50$  г/см<sup>3</sup>, атомный вес  $107,88$  г·моль.
18. Найдите отношение скорости иона  ${}^4\text{He}^+$  с энергией  $1$  МэВ к боровской скорости оставшегося у гелия электрона.
19. Вычислите отношение мощности термоэлектронного тока к мощности теплового излучения, используя выражения для зависимости  $J(T)$  Ричардсона–Дэшмана и Стефана–Больцмана  $W(T)$  (с поправкой на лучеиспускательную способность  $\varepsilon$ ). Найдите величину  $kT/e\phi$ , при которой это отношение максимально.
20. Вычислите плотность тока термоэлектронной эмиссии (при равном нулю электрическом поле) для вольфрама при температуре  $2500$  К.
21. Определите время, необходимое для распыления слоя кремния толщиной  $500 \text{ \AA}$  ионным пучком неона (коэффициент распыления  $S = 0,9$ ), криптона ( $S = 3$ ) и ксенона ( $S = 4$ ) с плотностью тока  $j = 10$  мкА·см<sup>-2</sup>.

22. Оцените плотность электронов в металле, если энергия их поверхностных плазмонов равна 12 эВ.
23. Для возбуждения полевой электронной эмиссии требуется электрическое поле напряженностью  $10^9$  В/м. Устройство для изучения эмиссии представляет собой 2 концентрические сферы с разностью потенциалов между ними 4000 В. Если радиус внешней сферы равен 3 см, то каким должен быть радиус внутренней сферы, чтобы имела место полевая эмиссия?
24. Ионы  ${}^4\text{He}^{++}$  с энергией  $E_0 = 2$  кэВ сталкиваются с мишенью из неизвестного металла. После упругого прямого соударения ( $\theta_1 = 180^\circ$ ) ионы отражаются с энергией  $E_1 = 1,1$  МэВ. Каков атомный вес неизвестного металла? Что это за элемент?

## Часто использованные обозначения и аббревиатуры

$A$	– энергия связи атома на поверхности.
$a$	– радиус экранирования заряда атомного ядра.
$\alpha^{\pm}$	– степень ионизации положительных (+) или отрицательных (–) атомов.
$d\sigma/d\Omega$	– дифференциальное сечение рассеяния в элемент телесного угла $d\Omega$ .
$E_1$	– энергия налетающего иона после столкновения с атомом мишени.
$E_2$	– энергия, переданная первичным ионом атому мишени после столкновения.
$E_u$	– энергия ионизации.
$E_0$	– энергия налетающей частицы (первичного иона).
$E_m$	– наиболее вероятная энергия в энергетическом спектре.
$\Delta E_{1/2}$	– ширина энергетического спектра на половине высоты (полуширина).
$\Phi$	– работа выхода электрона.
$\varphi$	– азимутальный угол эмиссии вторичной частицы.
$\varphi_0, \varphi_1$	– волновые функции стационарных состояний атома.
$I$	– потенциал ионизации вторичного атома.
$K^+$	– коэффициент вторичной ионной эмиссии.
$M_2$	– масса атомов мишени.
$\theta_1$	– угол отклонения налетающего иона от первоначального направления после столкновения с атомом мишени.
$\theta_2$	– угол между первоначальным направлением налетающего иона и направлением движения атома мишени (атома отдачи) после столкновения.
$\theta_0$	– угол падения первичных ионов на мишень по отношению нормали к поверхности мишени.
$\theta$	– полярный угол эмиссии вторичной частицы.
$\sigma$	– сечение столкновения.
$\sigma_i$	– распыляемые площади поверхностей компонент гетерогенной мишени в момент получения суммарного ЭСВИ.
$F_D$	– энергия первичного иона, поглощенная мишенью на единице глубины распыляемого слоя.
$(dE_0/dx)_n$	– средняя энергия, теряемая первичным ионом на единице пути в мишени.
$U_0$	– поверхностный потенциальный барьер.
$N$	– плотность атомов мишени.
$m$ и $C_m$	– параметры сечения торможения.



$Z_1 \cdot e, Z_2 \cdot e$	– заряды ядер сталкивающихся атомов.
$R, R_p$	– соответственно длина пути и проективный пробег первичной частицы в веществе.
$S$	– коэффициент распыления поверхности ускоренными ионами.
$J_p$	– плотность тока первичного ионного пучка.
АЗП	– анализатор с задерживающим полем.
АЦЗ	– анализатор типа «цилиндрическое зеркало».
ВИЭ	– вторичная ионная эмиссия.
ВИМС	– вторичная ионная масс-спектрометрия.
ГКР	– гигантское комбинационное рассеяние.
ДМЭ	– дифракция медленных электронов.
ДОБЭ	– дифракция отраженных быстрых электронов.
ДЭНЭ	– дифракция электронов низкой энергии.
ИП	– ионная пушка.
КПО	– коллективные поверхностные осцилляции (электронов).
КОЧ	– коэффициент относительной чувствительности.
КЭЧ	– коэффициент элементной чувствительности.
ЛКТР	– линейная каскадная теория распыления.
МА	– масс-анализатор (масс анализ).
МДП	– молекулярно-динамическое приближение.
МРС	– модель разрыва связей.
МЭО	– модели электронного обмена.
НИИЯФ ТПУ	– научно-исследовательский институт ядерной физики при Томском политехническом университете.
ИНС	– ионно-нейтрализационная спектроскопия.
ИС	– изотопическое смещение.
ИЭ	– изотопический эффект.
ИЭ ВИЭ	– изотопический эффект во вторичной ионной эмиссии.
ОДЗ	– область допустимых значений.
ОП	– объемные плазмоны.
ПВА	– первично выбитые атомы.
ПИМ	– полевой ионный микроскоп.
ПП	– поверхностные плазмоны.
ППС	– приближение парных столкновений.
ПСА	– полусферический анализатор.
ПЭМ	– полевой электронный микроскоп.
РФА	– рентгеновский фазовый анализ.
РФЭС	– рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.
РМИ	– рассеяние медленных электронов.

РОР	– резерфордское обратное рассеяние.
РЭМ	– растровая электронная микроскопия.
СБИС	– сверхбольшие интегральные схемы.
СВВ	– сверхвысокий вакуум.
СМВИ	– спектр масс вторичных ионов.
СИР	– спектроскопия ионного рассеяния.
СТС	– сверхтонкая структура.
СЭИ	– силы электрического изображения.
СЯО	– спектроскопия ядер отдачи.
ТДС	– термодесорбционная спектроскопия.
ТДП	– термодинамический подход.
ТПС	– тонкопленочная система.
ТС	– тонкая структура.
ТСД	– термостимулированная десорбция.
ТСГВ	– термостимулированное газовыделение.
ТЭМ	– туннельный электронный микроскоп.
ТЭЭ	– термоэлектронная эмиссия.
УФЭС	– ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия.
ЭГО	– электронография на отражение.
ЭМСВИ	– энерго-масс-спектрометрия вторичных ионов.
ЭМСВИ УР	– энерго-масс-спектрометрия вторичных ионов с угловым разрешением.
ЭОС	– электронная оже-спектроскопия.
ЭСВА	– энергетические спектры вторичных атомов (синоним ЭРВА – энергетические распределения вторичных атомов).
ЭСВИ	– энергетические спектры вторичных ионов (синоним ЭРВИ – энергетические распределения вторичных ионов).
ЭА	– энергоанализатор.
ЭГО	– электронография на отражение.
ЭП	– электронная пушка.
ЯО	– ядра отдачи.
ЭЭМ	– электронно-эмиссионная микроскопия.

Учебное издание

НИКИТЕНКОВ Николай Николаевич

# ОСНОВЫ АНАЛИЗА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ МЕТОДАМИ АТОМНОЙ ФИЗИКИ

Учебное пособие


Редактор *Д.В. Заремба*  
Компьютерная верстка и дизайн обложки  
*О.Ю. Аршинова*

Подписано к печати хх.хх.2012. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».  
Печать XEROX. Усл.печ.л. 11,86. Уч.-изд.л. 10,73.  
Заказ хххх-12. Тираж 100 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
Система менеджмента качества  
Издательства Томского политехнического университета сертифицирована  
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту BS EN ISO 9001:2008



**ИЗДАТЕЛЬСТВО**  **ТПУ**. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30  
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, [www.tpu.ru](http://www.tpu.ru)