

## 6.2. Спектроскопические методы

С помощью спектроскопических методов получают сведения о химическом составе, структуре поверхности, и распределении заполненных и незаполненных энергетических поверхностных уровней, степени окисления поверхностных молекул и химической активности поверхности или молекул, расположенных на поверхности, о характеристике связей системы твердое тело – адсорбат. Глубина анализа обычно определяется тем сортом частиц, которые используются в конкретном эксперименте, и меняется от десятых долей нанометра до  $10^3$  нм.

Существует множество методов, которые можно отнести к классу спектроскопических. Представление об этом дает «диаграмма Пропста», представленная на рис. 6.3.

Стрелки на этой диаграмме, направленные к твердому телу, соответствуют первичным частицам. Стрелки, направленные наружу, соответствуют вторичным частицам, по которым можно судить о состоянии твердого тела. Каждому сочетанию падающей и отраженной частицы соответствует экспериментальный метод. Таких сочетаний 36. Однако число возможных экспериментальных методов значительно больше, т.к. каждому данному сочетанию стрелки, направленной внутрь, со стрелкой, направленной наружу, могут соответствовать несколько спектрометрических методов в зависимости от того, какие свойства падающих и вылетающих частиц исследуются.

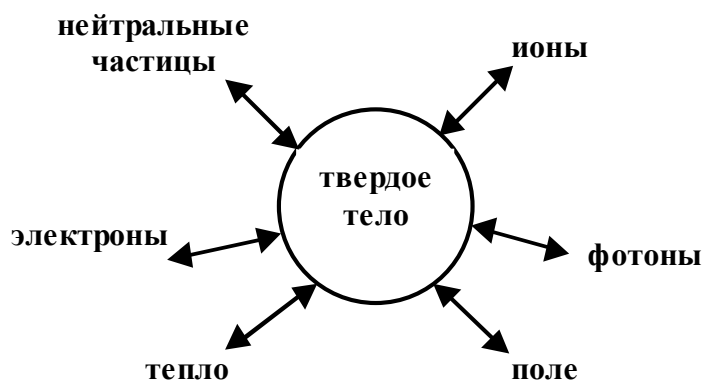


Рис. 6.3. Диаграмма Пропста

Широкое распространение в настоящее время получила электронная спектроскопия, основанная на анализе электронов, рассеянных или эмитированных поверхностью твердого тела [3,8,9]. Электронная спектроскопия лишь сравнительно недавно нашла применение для исследования поверхностей твердых тел, хотя электронно-спектроскопические исследования молекул газов весьма активно проводятся в течении последних десятков лет.

В электронной спектроскопии реализуется три основных подхода: 1) применение рентгеновских лучей для возбуждения электронов внутренних оболочек, или метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС); 2) использование более мягкого ультрафиолетового излучения, позволяющего исследовать валентные уровни, или ультрафиолетовая электронная

спектроскопия (УФС); 3) исследование оже-электронов или электронная оже-спектроскопия (ЭОС).

Процессы, характерные для электронной спектроскопии, можно проиллюстрировать с помощью схем, представленных на рис. 6.4.

При облучении поверхности фотонами баланс энергии в упрощенном виде может быть записан следующим образом:

$$E_{кин} = h\nu - \epsilon_{св}, \quad (6.7)$$

где  $E_{кин}$  - кинетическая энергия электронов, испускаемых из молекулы под действием фотона с энергией  $h\nu$ ,  $\epsilon_{св}$  - энергия связи электрона.

Зная энергию первичного излучения  $h\nu$  и определяя экспериментально кинетическую энергию эмитированных электронов  $E_{кин}$ , можно найти энергию связи данного атома или молекулы с поверхностью.

Принципиальная схема электронного спектрометра представлена на рис. 6.5.

Спектроскопические методы можно условно разделить на группы: методы исследования структурных и энергетических характеристик поверхности, методы анализа химического состава поверхности и методы исследования кинетики поверхностных реакций. Прежде всего, рассмотрим методы исследования структурных и энергетических характеристик поверхности.

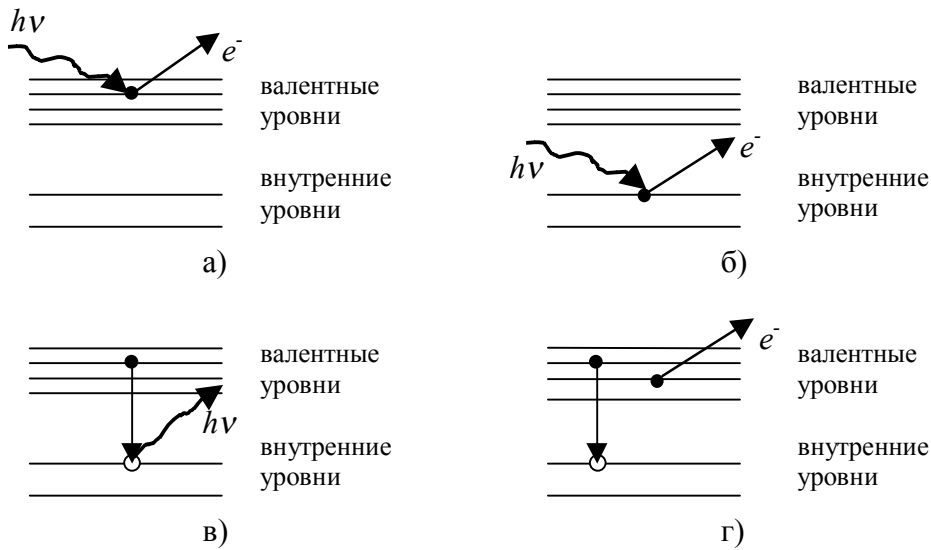


Рис. 6.4. Процессы, характерные для электронной спектроскопии: а) УФС; б) РФС; в) рентгеновская флуоресценция; г) оже-процесс

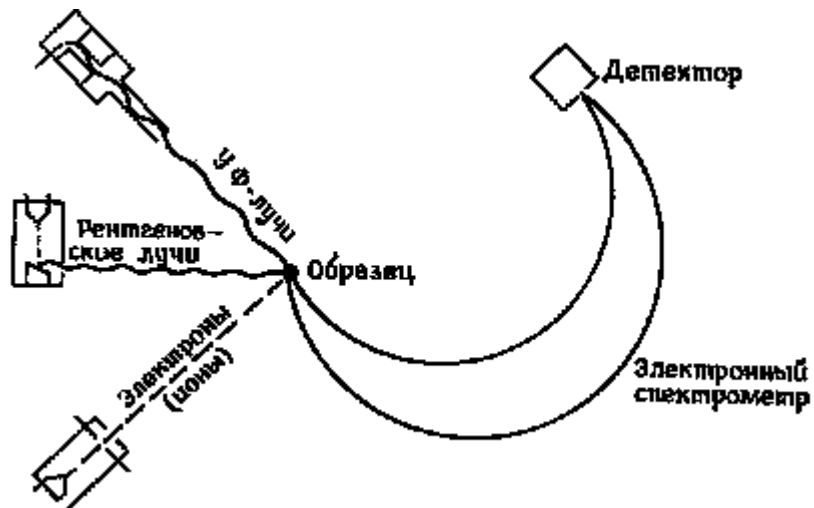


Рис. 6.5. Принципиальная схема спектрометра

Ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия (УФС). В этом методе на поверхность падает ультрафиолетовое излучение, и исследуются эмитированные фотоэлектроны. Основной переменной является длина волны ультрафиолетового излучения, две другие переменные – угол падения и поляризация света. В процессе измерений регистрируется энергетический спектр эмитированных фотоэлектронов, а в некоторых экспериментах также их угловое распределение.

Для появления фотоэлектронов должна быть обеспечена возможность электронного перехода с некоторого заполненного энергетического уровня на уровень, находящийся выше уровня свободного электрона (рис. 6.4а). При этом измеренное распределение фотоэлектронов по энергиям отражает плотность заполненных энергетических уровней как объемных, так и поверхностных.

Метод УФС применяется при исследовании поверхностных состояний, связанных с взаимодействием в системе адсорбат – твердое тело, и позволяет получить ценную информацию о хемосорбции. Важным преимуществом метода является малое возмущение поверхности (практически неразрушающий метод диагностики).

Приблизительная глубина составляет 5 нм.

Спектроскопия потерь энергии (СПЭ). С помощью этого метода можно дополнить информацию о плотности электронных состояний, измеряя энергии переходов из этих заполненных состояний в незаполненные. Экспериментальная реализация метода заключается в том, что организуется бомбардировка поверхности медленными электронами ( $E_0 \approx 100$  эВ) и проводится анализ рассеянных электронов. Большинство этих электронов испытывает только одно неупругое столкновение, при этом они теряют определенную энергию  $\Delta E$  на возбуждение основного перехода в твердом теле. Тогда в энергетическом распределении вылетающих электронов появится пик, соответствующий энергии  $E_0 - \Delta E$ . Пики в наблюдаемом спектре при различных энергиях объясняются наиболее вероятными электронными переходами в твердом теле. Глубина разрешения метода СПЭ примерно составляет 1 нм.

Спектроскопия потенциала появления мягких рентгеновских лучей. В этом методе поверхность твердого тела также бомбардируется электронами. В процессе эксперимента определяют энергию электронов, необходимую для возбуждения какого-либо характеристического излучения, и наблюдают зависимость интенсивности этого излучения от энергии падающих электронов.

Энергия возбуждения, необходимая для появления рентгеновских лучей, должна быть равна энергии, которая требуется для возбуждения электрона с какого-нибудь внутреннего уровня на незаполненный уровень.

Метод можно применять для определения состава поверхности, т.к. испускаемая рентгеновская линия характеризует тот атом, из внутренней оболочки которого возбуждается атом. Однако чувствительность, достигаемая при этом, недостаточна и поэтому более эффективно применять специальные методы анализа химсостава поверхности, например, электронную оже-спектроскопию.

Глубина анализа в этом методе составляет около 3 нм.

Автоэлектронная микроскопия. Метод является одним из наиболее старых методов диагностики поверхности. Используется для анализа зон поверхностных состояний системы твердое тело – адсорбат.

Образец для исследования этим методом изготавливается в виде тонкого острия, чтобы можно было создать сильное электрическое поле у поверхности, приложив к острию большое отрицательное напряжение. При этих условиях возможно туннелирование электрона в вакуум из заполненных состояний, расположенных ниже энергии Ферми.

Использование термина «микроскопия» связано с тем, что разные грани испускают электроны с разной интенсивностью и по различным направлениям. Благодаря этому пучки электронов от разных граней можно опознать на флуоресцентном экране. Изменение электронной эмиссии дает информацию о взаимодействии адсорбированных молекул с твердым телом.

Разрешение по глубине в этом методе достигает  $\sim 0,5$  нм.

Автоионная микроскопия. Как и в методе автоэлектронной микроскопии образцы изготавливаются в форме тонкого острия, чтобы создать сильное электрическое поле вблизи поверхности. На острие подается положительный потенциал, благодаря чему создаются условия для проникновения электронов атомов газовой фазы в твердое тело. Метод позволяет получать данные о незаполненных энергетических уровнях твердого тела, тогда как с помощью метода электронной спектроскопии можно исследовать заполненные уровни.

В методе автоионной микроскопии используются атомы газа при низком давлении. Вблизи положительно заряженного острия происходит ионизация этих атомов, когда их высокоэнергетические электроны туннелируют через потенциальный барьер в твердое тело. В свою очередь ионы по мере удаления от острия ускоряются электрическим полем. Возникающий при этом пучок ионов наблюдают на флуоресцентном экране. Интенсивность пучка зависит от плотности незаполненных электронных состояний.

Метод также позволяет получать информацию о кристаллической структуре твердого тела. Разрешение при этом составляет до 0,3 нм.

Одним из ограничений метода является то, что нельзя сильно увеличивать поля для повышения чувствительности, поскольку при больших значениях потенциалов начинается испарение металла полем.

Спектроскопия нейтрализации ионов. В основе метода лежит сложное явление, вызываемое бомбардировкой ионами поверхности твердого тела. Обычно в качестве бомбардирующих ионов используют ионы гелия. Бомбардировка влечет за собой два процесса: а) электроны заполненного поверхностного уровня нейтрализуют падающие ионы гелия, высвобождая при этом энергию; б) избыток энергии передается другим электронам поверхности, которые становятся оже-электронами (оже-электрон – это электрон, который поглотил энергию, выделившуюся при переходе другого электрона на нижележащий не занятый энергетический уровень).

Таким образом, в процессе спектроскопии нейтрализации ионов участвуют два электрона. Распределение оже-электронов по энергии является единственным измеряемым параметром. Исследование возможно благодаря тому факту, что изменения энергии обоих электронов связаны друг с другом. Предполагается, что энергия, теряемая одним электроном, полностью передается другому электрону.

Однако при анализе такого сложного процесса необходимо сделать ряд

допущений. Например, что потенциал ионизации падающего иона не зависит от положения, а оба электрона, участвующие во взаимодействии, относятся к приповерхностному слою. Следует также предположить, что нет потерь энергии за счет неупругих столкновений и, следовательно, все эмитированные электроны являются истинными оже-электронами. При всех этих предположениях очень трудно определить разрешение метода по энергиям поверхностных состояний. Глубина анализа при использовании этого метода составляет  $\sim 0,5$  нм.

Диагностика поверхности методом дифракции электронов. Данный метод дает информацию о структуре поверхности твердого тела и структуре адсорбата.

Под дифракцией в оптике понимается явление огибания препятствий световой волной. При этом в процессе дифракции волны, испытывающие дифракцию, несут информацию о структуре препятствия. Аналогичные явления можно наблюдать (с применением более чувствительной аппаратуры) для электронных волн и рентгеновских лучей.

Для исследования объектов очень малого размера необходимо использовать коротковолновые излучения, а для объектов атомных размеров (несколько десятков долей нанометров) можно использовать только рентгеновские лучи и электроны. Действительно, рентгеновское излучение, например, соответствующее  $K_{\alpha}$ -линии меди, имеет длину волны  $\lambda = 0,154$  нм, а электрон в зависимости от энергии имеет длину волны

$$\lambda_{(нм)} = (1,5/V)^{1/2}, \quad (6.8)$$

где  $V$  - разность потенциалов в вольтах.

Если  $V = 20$  В, то  $\lambda \approx 0,27$  нм, а если  $V = 100$  кэВ, то  $\lambda \approx 0,004$  нм. Однако при использовании таких излучений возникает трудность создания подходящих линз. Для рентгеновских лучей создание таких линз вообще невозможно. Электроны, как известно, можно фокусировать с помощью электрических и магнитных полей.

Быстрые электроны проникают вглубь твердого тела на значительную глубину. Так, например, в просвечивающем микроскопе, в котором используются электроны с энергией 100 кэВ, можно исследовать твердые тела толщиной 100 нм. Однако при этом поверхностные атомы, дающие информацию о структуре поверхности, вносят лишь малый вклад в общую картину. Поэтому для исследования структуры поверхности используют два подхода. Первый – это дифракция отраженных быстрых электронов с энергией 30 – 50 кэВ. Поскольку в этом методе электроны падают на твердое тело под углом скольжения, они рассеиваются преимущественно в поверхностном слое. Второй подход – дифракция медленных электронов (ДМЭ). Энергия электронов в этом методе лежит в интервале 10 – 300 эВ. Амплитуда рассеяния таких электронов атомами твердого тела велика. Поэтому даже при нормальном падении эти медленные электроны полностью рассеиваются в нескольких первых атомных слоях вблизи поверхности.

Схема прибора для наблюдения дифракции медленных электронов представлена на рис. 6.6. Электронная пушка эмитирует на поверхность первичные электроны с энергией 10 – 300 эВ и длиной волны 0,388 – 0,071 нм. Сила тока в электронном пучке луча составляет  $\sim 1$ –2 мкА, а диаметр пучка  $\sim 1$  мм. Плотность тока при этом оказывается достаточно большой, чтобы вызвать изменения в адсорбированных поверхностных слоях, и это необходимо

учитывать при интерпретации экспериментальных данных.

Для детектирования рассеянных электронов используется либо цилиндр Фарадея, либо флуоресцентный экран, на котором наблюдается и фотографируется вся дифракционная картина одновременно.

ДМЭ позволяет получить данные о периоде кристаллической решетки. Поскольку используются очень медленные электроны, которые не проникают глубоко в твердое тело, полученная информация относится главным образом к одному или двум верхним слоям поверхностных атомов.

ДМЭ используется:

а) при очистке поверхности для качественного наблюдения за устранением остаточных слоев чужеродных атомов (критерием служит появление достаточно четкой структуры, связанной с кристаллической решеткой основного материала);

б) для получения данных о реконструкции поверхности;

в) для получения информации о порядке величины расстояний между адсорбированными частицами;

г) для получения информации о регулярных ступеньках на поверхности (например, вследствие разрезания образца).

Недавно было показано, что ДМЭ можно также использовать для определения амплитуды колебаний поверхностных атомов чистого кристалла по размытию дифракционных пятен.

Качественная интерпретация дифракционной картины достаточно проста. Однако полное описание процессов дифракции представляет собой чрезвычайно сложную проблему, которая требует рассмотрения взаимодействия поля падающей волны со всей дифракционной решеткой.

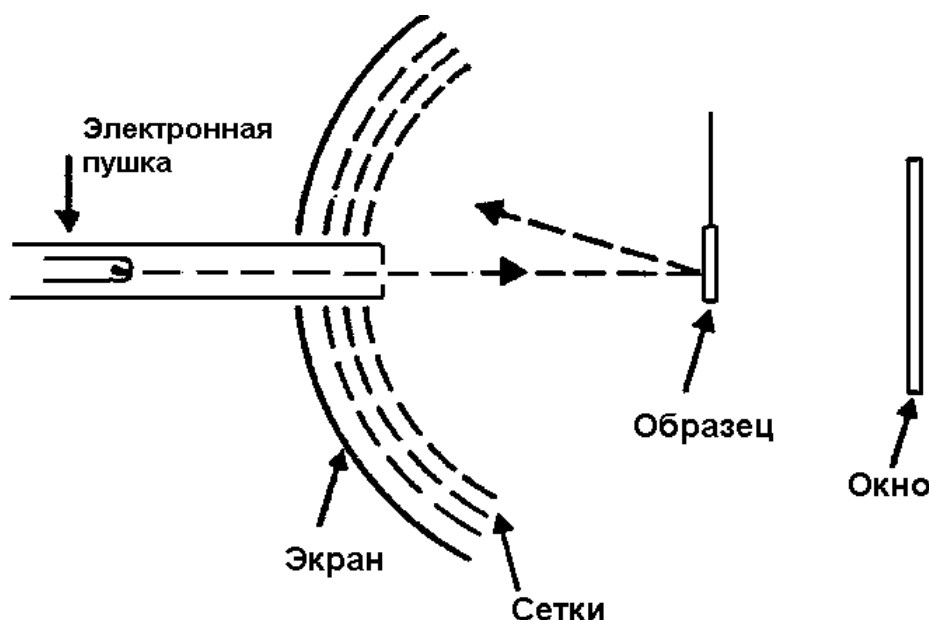


Рис. 6.6. Схема прибора для ДМЭ

Придем к рассмотрению группы спектроскопических методов, применяемых для анализа химического состава поверхности.

Метод электронного микронзонда [10]. Основная идея метода заключается в следующем. Формируется узкий электронный пучок диаметром

около 1 мкм, который используется для возбуждения характеристического рентгеновского излучения в исследуемом образце. Длина волны линии рентгеновского спектра (обычно 0,1 – 1,2 нм) однозначно зависит от атомного номера элемента. Количественный анализ основан на измерении отношения интенсивности одной и той же линии в образце и в эталоне. В качестве эталона используют чистый элемент или соединение известного состава. Относительная точность количественных определений не хуже  $\pm 2\%$ . Предел чувствительности при прецизионном анализе  $\sim 0,01\%$ , но в отдельных благоприятных случаях может достигать  $\sim 0,001\%$ . Абсолютная локальная чувствительность метода составляет  $\sim 10^{-15}$  г.

В качестве зондирующего пучка используются электроны с энергией 10 – 30 эВ. При такой энергии электроны проникают в твердое тело на глубину около 1 мкм и могут отклоняться от первоначального направления также на  $\sim 1$  мкм. Этим определяется наименьший анализируемый объем ( $\sim 1$  мкм<sup>3</sup>).

Принципиальная схема электронно-зондового микроанализатора представлена на рис. 6.7.

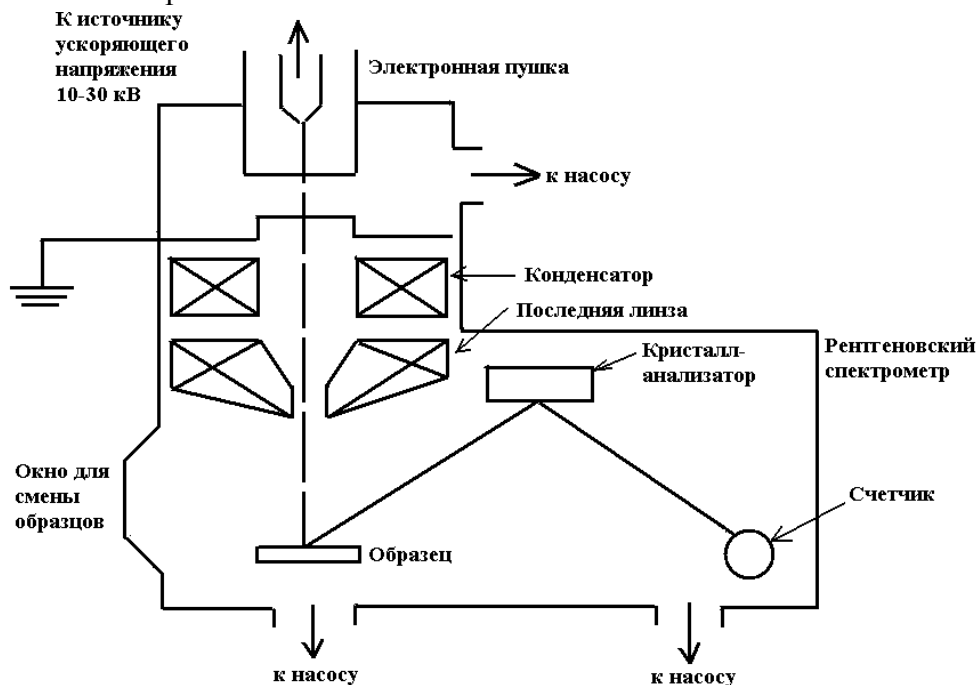


Рис. 6.7. Электронно-зондовый микроанализатор

V-образная вольфрамовая нить нагревается до температуры 2700 К. К нити прикладывается отрицательный потенциал 10 – 30 кВ. эффективный диаметр источника электронов обычно составляет  $\sim 100$  мкм. Электронная оптика формирует уменьшенное изображение источника на поверхности образца. Для микроанализатора типичны токи 1 – 100 нА при диаметре зонда 0,2 – 1 мкм. Для анализа рентгеновского излучения применяется «брэгговский спектрометр» с кристаллом. Кристалл используется в качестве монохроматора, выделяющего одновременно одну длину волны в спектре. Длина волны является функцией угла падения лучей. Из геометрических условий фокусировки следует, что детектор излучения, в качестве которого используется пропорциональный счетчик, должен находиться на таком же расстоянии, что и кристалл от образца. При измерении угла падения кристалл и

счетчик должны иметь возможность перемещения. Конструкция столика, как правило, такова, что позволяет монтировать несколько образцов и менять анализируемый образец путем поворота столика.

Образцы для исследования требуют специальной подготовки путем полировки и предварительной очистки. На неполированных образцах точность анализа снижается. Поверхность образцов должна иметь электрический контакт с корпусом прибора для обеспечения стекания заряда, приносимого электронами.

Возможности метода были существенно расширены благодаря разработке системы со сканированием [11,12]. Схема получения растрового изображения объекта в электронных и рентгеновских лучах представлена на рис. 6.8.

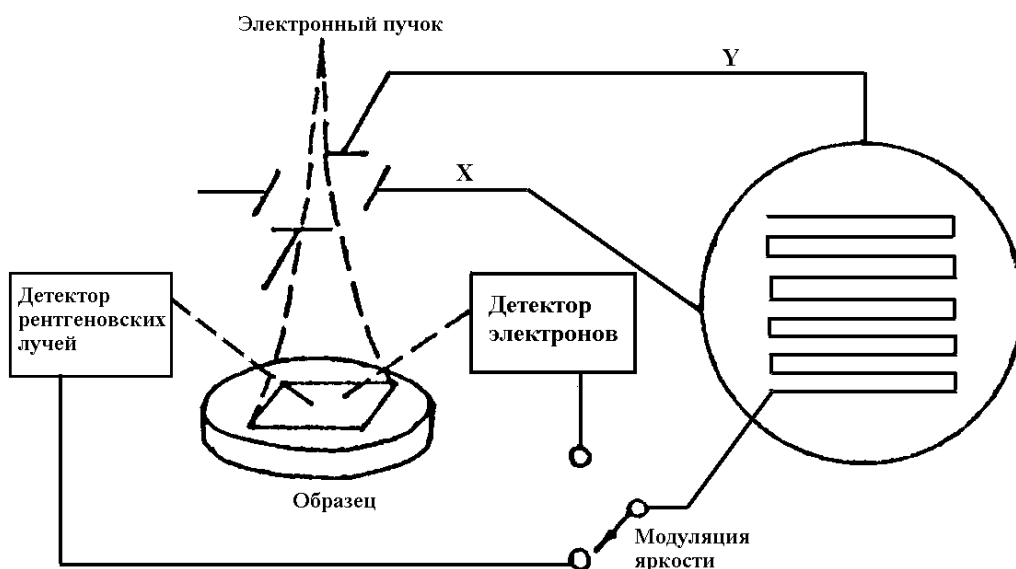


Рис. 6.8. Схема построения растрового изображения

Сканирование, необходимое для построения растрового изображения объекта, организуется за счет того, что электронный зонд отклоняется с помощью электромагнитных катушек, питаемых от генератора пилообразных колебаний. Изображение может быть получено в рентгеновских лучах или в электронах. При этом на экране электронно-лучевой трубки модулируется яркость изображения в зависимости от химического состава и характера рельефа поверхности.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФС) [8,9]. При облучении поверхности вещества фотонами могут протекать различные процессы, в том числе образование фотоэлектронов, рассеяние фотонов, фотодесорбция атомов и молекул с поверхности (рис. 6.9).

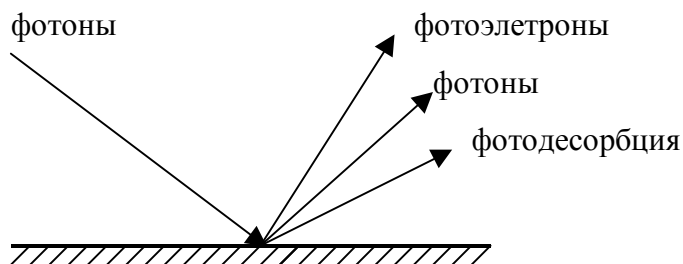


Рис.6.9. Процессы на поверхности при облучении ее фотонами

Суть метода РФС состоит в получении фотоэлектронных спектров, т.е. измерении кинетической энергии внутреннего или валентного электрона, выбитого квантом известной энергии электромагнитного излучения. Теория метода основана на уравнении для фотоэффекта, которое А. Эйнштейн вывел в 1905 г. В 1914 г. Робинсон в Англии сформулировал основные идеи метода РФС и провел первые работы по измерению спектров рентгеновских фотоэлектронов. В 1921 г. де Бройль провел аналогичные работы во Франции. Однако технические возможности того времени не позволили создать прибор с хорошим разрешением, а точность измерений не соответствовала требованиям диагностики поверхности.

В 1954 г. группа шведских ученых во главе с К. Зигбаном создала рентгеновский фотоэлектронный спектрометр, с которого и началось развитие метода РФС. В 1958 г. была опубликована классическая работа К. Зигбана и его коллег, которая показала, что с помощью РФС можно отличить медь от ее окислов. Поскольку метод позволял наблюдать химические эффекты, шведские ученые назвали его «электронной спектроскопией для химического анализа» (ЭСХА). В настоящее время этот термин принято употреблять только в отношении метода РФС, хотя первоначально под ЭСХА понималась вся фотоэлектронная спектроскопия (УФС и РФС).

В 1966 г. было показано, что РФС характеризует поверхностный слой образца толщиной до 10 нм. Глубина анализа определяется длиной свободного пробега электронов относительно неупругих столкновений и составляет 0,5 – 2,5 нм для металлов и 4 – 10 нм для органических и некоторых полимерных материалов.

Физические принципы метода основаны на явлении фотоэффекта. В спектрометре монохроматический пучок рентгеновских лучей с энергией фотонов  $h\nu$  падает на исследуемое вещество, атомы которого поглощают фотоны. Связанный электрон переходит в свободное состояние и вылетает за пределы образца с энергией, которая в идеальном случае должна удовлетворять уравнению (6.7). Однако на практике при работе с твердыми образцами необходимо еще учитывать работу выхода спектрометра  $\varphi_S$ , поэтому уравнение (6.7) примет вид

$$\mathcal{E}_{св.} = h\nu - E_{кин.} + \varphi_S. \quad (6.9)$$

Электроны возбуждаются со всех уровней атома, на которых  $\mathcal{E}_{св.} < h\nu$ . Зная величину  $h\nu$  и  $E_{кин.}$ , которую измеряют с помощью электронного спектрометра, можно определить энергию связи электрона на том или ином уровне атома. Для каждого элемента периодической системы Менделеева характерно свое строение атома, поэтому по спектрам фотоэлектронов можно провести соответствующую классификацию. Энергетическая диаграмма РФС при выбивании электрона с  $K$ -оболочки атома представлена на рис. 6.10.

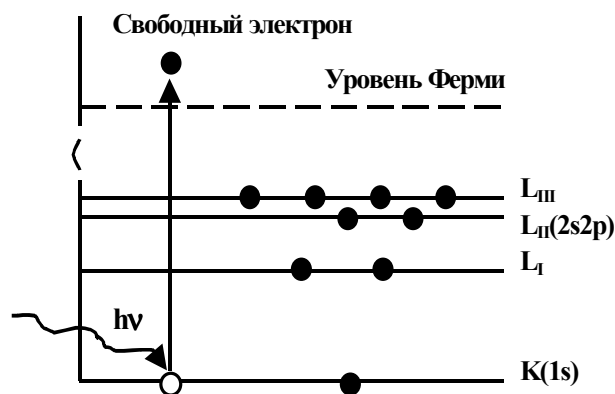


Рис. 6.10. Энергетическая диаграмма РФС

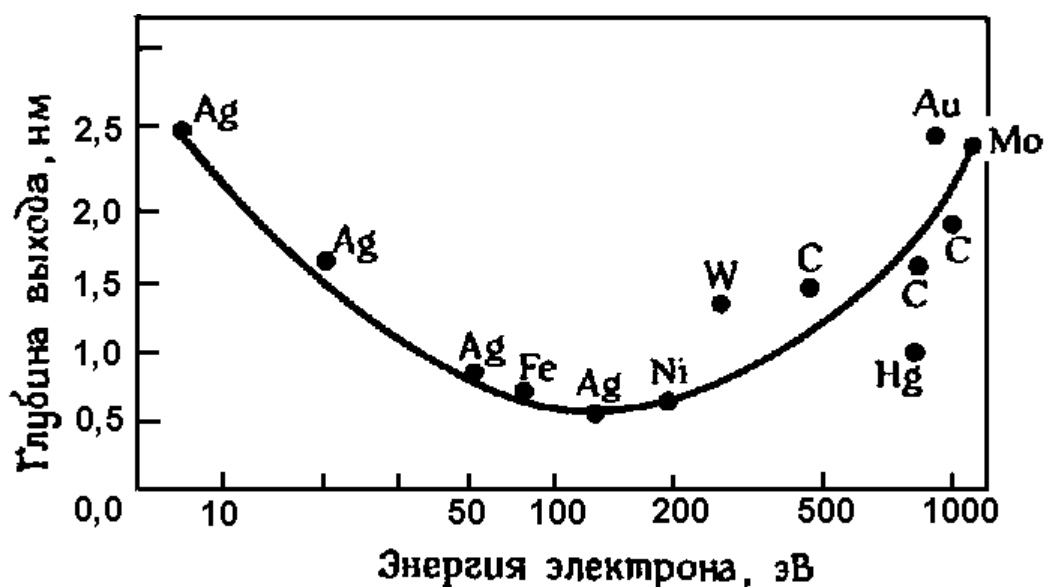


Рис. 6.11. Зависимость средней длины свободного пробега электронов от их кинетической энергии

Глубина выхода выбитых электронов из образца определяется длиной свободного пробега электрона относительно неупругих столкновений и составляет 1 – 10 нм (рис. 6.11). Источником излучения в спектрометре является рентгеновская трубка, которая генерирует рентгеновское излучение, состоящее из тормозного и характеризующего излучений (рис. 6.12). Идеальный рентгеновский источник для РФС должен давать монохроматическое излучение с энергией, достаточной для ионизации внутренних электронов всех химических элементов периодической системы. Монохроматичность необходима, поскольку ширина линии рентгеновского излучения, падающего на образец, влияет на ширину фотоэлектронной линии, от которой зависит разрешающая способность спектрометра.



Рис. 6.12. Спектральное распределение интенсивности излучения рентгеновской трубки (алюминиевый или магниевый анод при 10 кВ)

В РФС обычно применяют  $K_{\alpha}$  - рентгеновское излучение *Al* или *Mg*. Оно дает самые узкие линии. В табл. 6.1 приведены данные по некоторым источникам, используемым в РФС. Для поглощения тормозного излучения рентгеновские лучи направляют на образец через алюминиевый или магниевый экран. Применяют также монохромацию излучения. Дополнительная монохромация излучения позволяет уменьшить полуширину линии до 0,2 эВ.

Таблица 6.1

Рентгеновские источники РФС

Рентгеновские лучи	Энергия, эВ	Ширина линии, эВ
<i>Cu K_{\alpha}</i>	8048	2,5
<i>Ti K_{\alpha}</i>	4511	1,4
<i>Al K_{\alpha}</i>	1487	0,9
<i>Mg K_{\alpha}</i>	1254	0,8

Исследуемые образцы могут находиться в твердом или жидком состоянии (жидкость требует особой методики измерений). Образец должен быть установлен достаточно близко к оптической системе анализатора, чтобы испущенные электроны попадали в анализатор с большой эффективностью. Вещество образцов не должно разлагаться в вакууме и под действием рентгеновского излучения. При исследовании адсорбированных процессов требования по вакууму достаточно высокие, до  $10^{-8}$  Па.

Для выделения и фокусировки фотоэлектронов определенной энергии используются магнитные или электростатические энергоанализаторы. С целью уменьшения рассеяния электронов на молекулах остаточных газов в анализаторе требуется поддерживать вакуум не хуже  $10^{-3}$  Па. Необходима также компенсация рассеянных магнитных полей применяют катушки Гельмгольца или магнитные экраны.

Энергоанализаторы подразделяются на два типа: с задерживающим потенциалом (с тормозящей сеткой) и дисперсионные. В спектрометре с тормозящей сеткой анализ кинетической энергии электрона проводится методом задерживающего потенциала, согласно которому электроны до их регистрации проходят через тормозящее поле. В случае дисперсионных анализаторов электроны могут быть диспергированы или сепарированы по энергиям в магнитном или электростатическом поле. Большинство современных спектрометров являются дисперсионными приборами с электростатическим полем. В них используются анализаторы различной геометрии: отклоняющий сферический секторный конденсатор, отклоняющее цилиндрическое зеркало и бездисперсионный энергетический фильтр. Схематическое изображение анализаторов первых двух типов представлены на рис. 6.13 и 6.14.

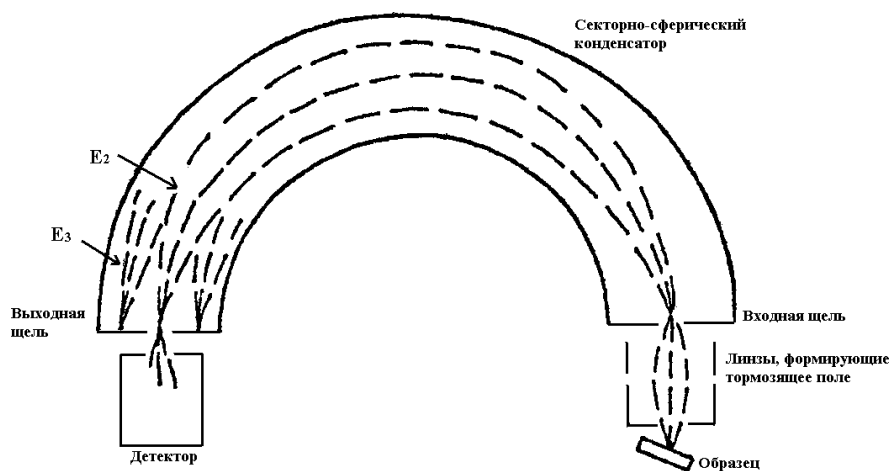


Рис. 6.13. Схема секторного сферического анализатора

В качестве детекторов фотоэлектронов применяют различные электрометры и электронные умножители.

С помощью ЭСХА (РФС) по спектру фотоэлектронов можно проводить качественный и количественный анализ состава поверхности. Спектр фотоэлектронов представляет собой зависимость числа фотоэлектронов, попадающих в детектор, от величины их кинетической энергии. По кинетической энергии, учитывая поправку на работу выхода спектрометра, находят энергию связи. Окончательный анализ химического состава образца проводится по спектру интенсивности фотоэлектронов от энергии связи. На рис. 6.15 в качестве примера представлен спектр золотой фольги, на которой адсорбировано некоторое количество ртути. С помощью ЭСХА – спектрометра можно определить менее, чем 0,1% монослоя  $Hg$  на поверхности  $Au$ .

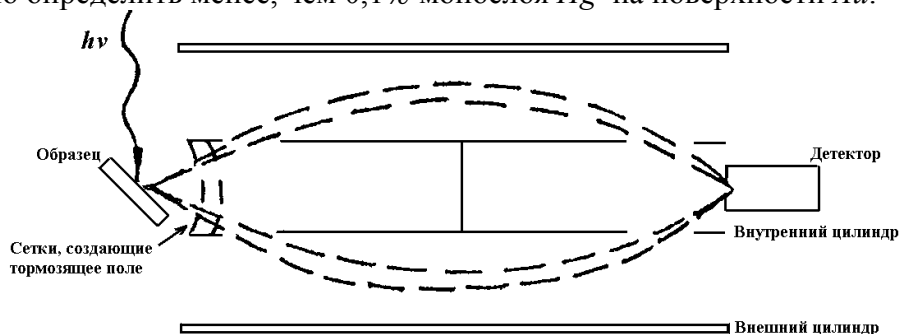


Рис. 6.14. Анализатор типа цилиндрического зеркала

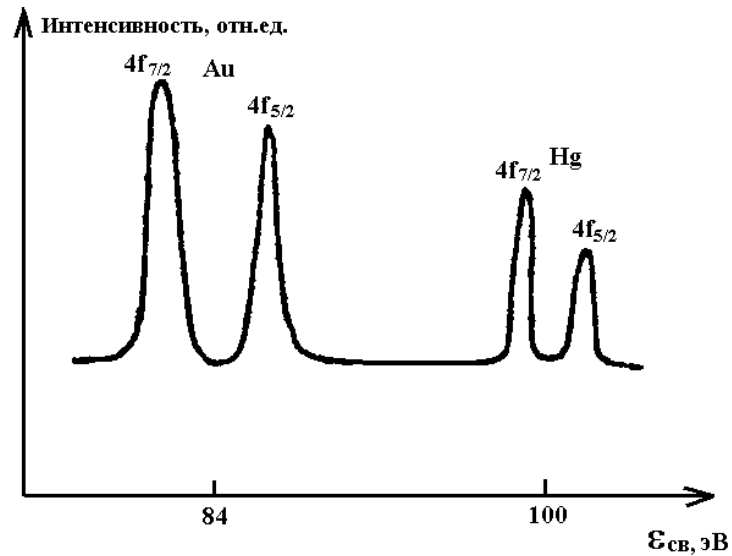


Рис. 6.15. Спектр фотоэлектронов золотой фольги

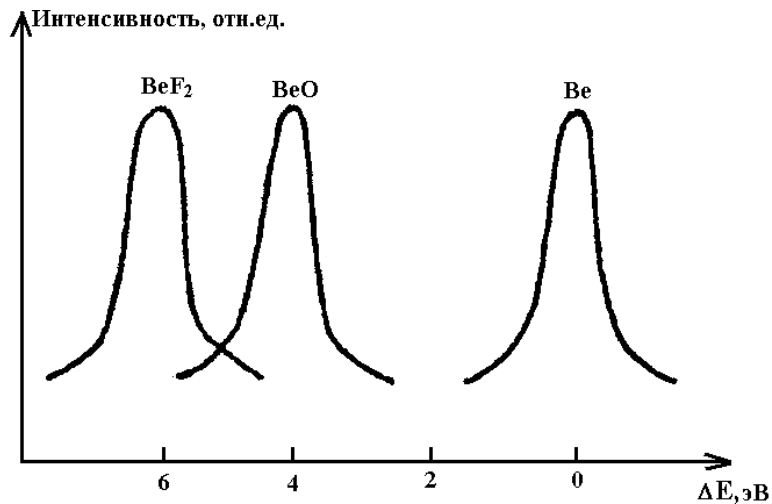


Рис. 6.16. Химический сдвиг энергии связи 1s- электронов бериллия в соединениях

Положение пика, характерного для определяемого элемента зависит от взаимодействия атомов этого элемента с атомами других элементов. В результате изменения валентности, координации, типа или энергии связи незначительно изменяется энергия электронов внутренних оболочек, что проявляется в фотоэлектронных спектрах в виде химического сдвига (рис. 6.16). Сравнивая величины химических сдвигов в различных химических соединениях, можно определить характер функциональных групп в соединениях.

Электронная оже – спектроскопия (ЭОС). Метод ЭОС является одним из наиболее распространенных спектроскопических методов анализа химического состава поверхности [8,9]. Оже – спектроскопия позволяет анализировать состав нескольких приповерхностных слоев образца. В этом методе электроны, бомбардирующие образец, имеют энергию 1 –5 кэВ, достаточную для выбивания электронов атомного остова из атомов поверхности. Электроны могут вернуться в оболочку остова несколькими путями, в том числе за счет

испускания рентгеновских лучей или в результате сложных процессов, когда часть энергии передается вылетающему электрону, часть – фононам твердого тела, а часть переходит в излучение. Но единственным процессом, в результате которого эмитированный электрон приобретает характеристическую энергию, является оже-процесс. Этот процесс носит имя П. Оже, который в 1925 г. наблюдал с помощью камеры Вильсона явление эмиссии электронов из аргона под действием рентгеновских лучей и обнаружил новый тип дезактивации с испусканием характеристического электрона.

Суть оже-процесса заключается в том, что на заполненный уровень атомного остова переходит электрон из внешней оболочки, а вся высвобождающаяся энергия передается электрону, находящемуся на другой орбитали внешней оболочки. Этот электрон вылетает из образца с характерной энергией и называется оже-электроном. При этом энергия испущенного оже-электрона никак не зависит от энергии падающего электрона и полностью определяется спектром энергетических уровней в твердом теле.

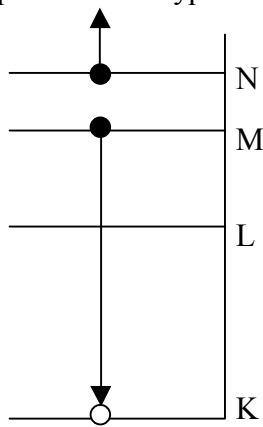


Рис. 6.17. Оже-процесс

Например, электрон падающего пучка может выбить электрон из  $K$  – оболочки некоторого атома (рис. 6.17). Электрон из  $M$  – оболочки переходит на освободившийся  $K$  – уровень, а выделившаяся при этом переходе энергия передается электрону  $N$ - оболочки, который вылетает с характеристической энергией. Экспериментатор наблюдает пик на энергетическом спектре испущенных электронов, связанный с  $KMN$  – переходом и характерный для атома данного химического элемента. Каждый элемент имеет свой характеристический оже-спектр, соответствующий предпочтительным комбинациям из трех энергетических уровней, и анализ состава заключается в том, чтобы установить, какому элементу отвечают пики в спектре оже-электронов.

В 1953 г. Ландер предложил использовать этот процесс для изучения поверхности. В 1968 г. Харрис сообщил о своих пробных исследованиях оже-спектров металлов. Он предложил метод регистрации оже-электронов с помощью электронного дифференцирования измеренной кривой распределения электронов по энергиям. Этот метод сыграл большую роль в оже-спектроскопии и используется по настоящее время. Дело в том, что вместе с оже-электронами испускается множество вторичных электронов и необходимо как-то выделять оже-пики из этого фона. Характерный спектр вторичных электронов представлен на рис. 6.18.

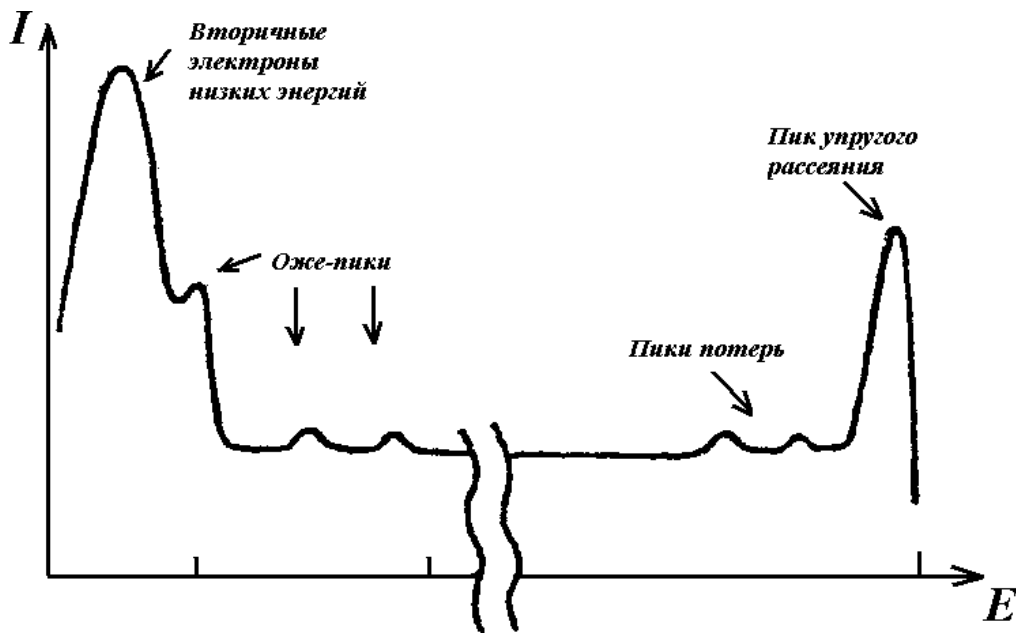


Рис. 6.18. Спектр вторичных электронов:  $I$  – вторичный электронный ток (отн. ед.)

Для реализации метода ЭОС требуется вакуумная система, электронная пушка для бомбардировки образца и анализатор энергий эмитированных электронов. Требования к вакууму зависят от конкретной задачи. Например, если исследуется химический состав чистой поверхности образца, то (как и методе РФС) вакуум должен быть не хуже  $10^{-7} - 10^{-8}$  Па. Если же изучается адсорбция газов на поверхности твердого тела, то верхний предел давления в камере зависит от рода газа, вероятности электрических пробоев в газе и ограничен возрастающим с ростом давления рассеянием электронов на молекулах газа. Блок – схема оже-спектрометра с анализатором энергий электронов методом тормозящего поля представлена на рис. 6.19.

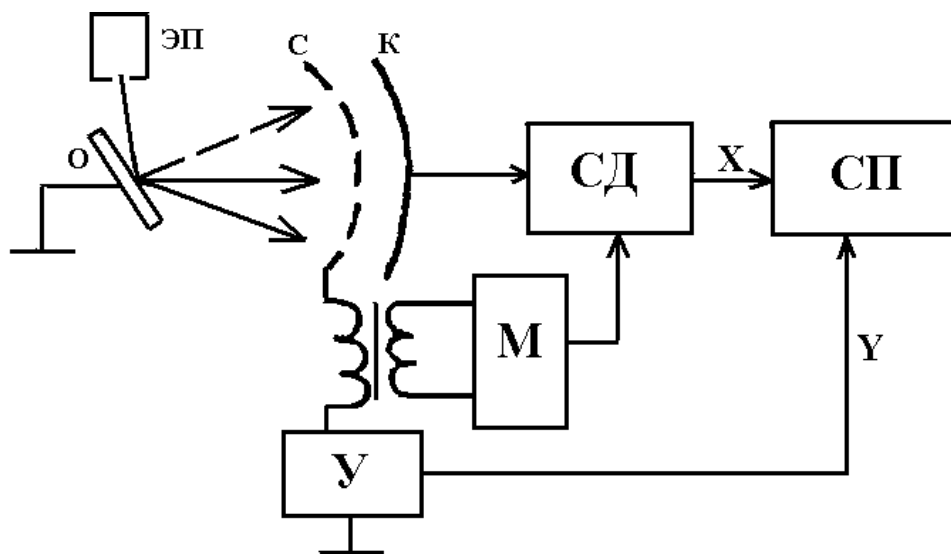


Рис. 6.19. Блок-схема оже-спектрометра:  
 ЭП – электронная пушка; СД – синхронный детектор; СП – самописец; М – модулятор; К – коллектор; С – задерживающая сетка; О – образец

В простейшем виде энергоанализатор состоит из одной сетки и коллектора сферической формы. Между сеткой и образцом необходимо приложить некоторое напряжение  $U_0$ , чтобы электроны с энергией меньше, чем  $U_0$ , не попали на коллектор. Изменяя напряжение на тормозящей сетке от 0 до  $U_p$  ( $eU_p$  - кинетическая энергия первичных электронов), получают кривую задержки тока. Дифференцируя кривую задержки тока методом модуляции задерживающего потенциала, получают распределение электронов по энергиям  $N(E)$ . Дифференцируя еще раз, получают  $dN(E)/dE$  (рис. 6.20). Оже-пики после дифференцирования становятся более четко выраженными, т.к. устраняется фон, даваемый другими вторичными электронами.

Метод модуляции задерживающего потенциала заключается в том, что на задерживающий потенциал накладывается небольшое синусоидальное напряжение с частотой  $\omega$ . При этом в цепи коллектора анализатора течет ток, содержащий компоненты с частотами  $\omega$ ,  $2\omega$ ,  $3\omega$  и т.д. Амплитуда компоненты с частотой  $\omega$  пропорциональна  $N(E)$ , с частотой  $2\omega$  пропорциональна  $dN(E)/dE$  и т.д. Подавая на опорный канал синхронного детектора опорное напряжение нужной частоты, например  $2\omega$ , получаем производную энергетического распределения электронов  $dN(E)/dE$ .

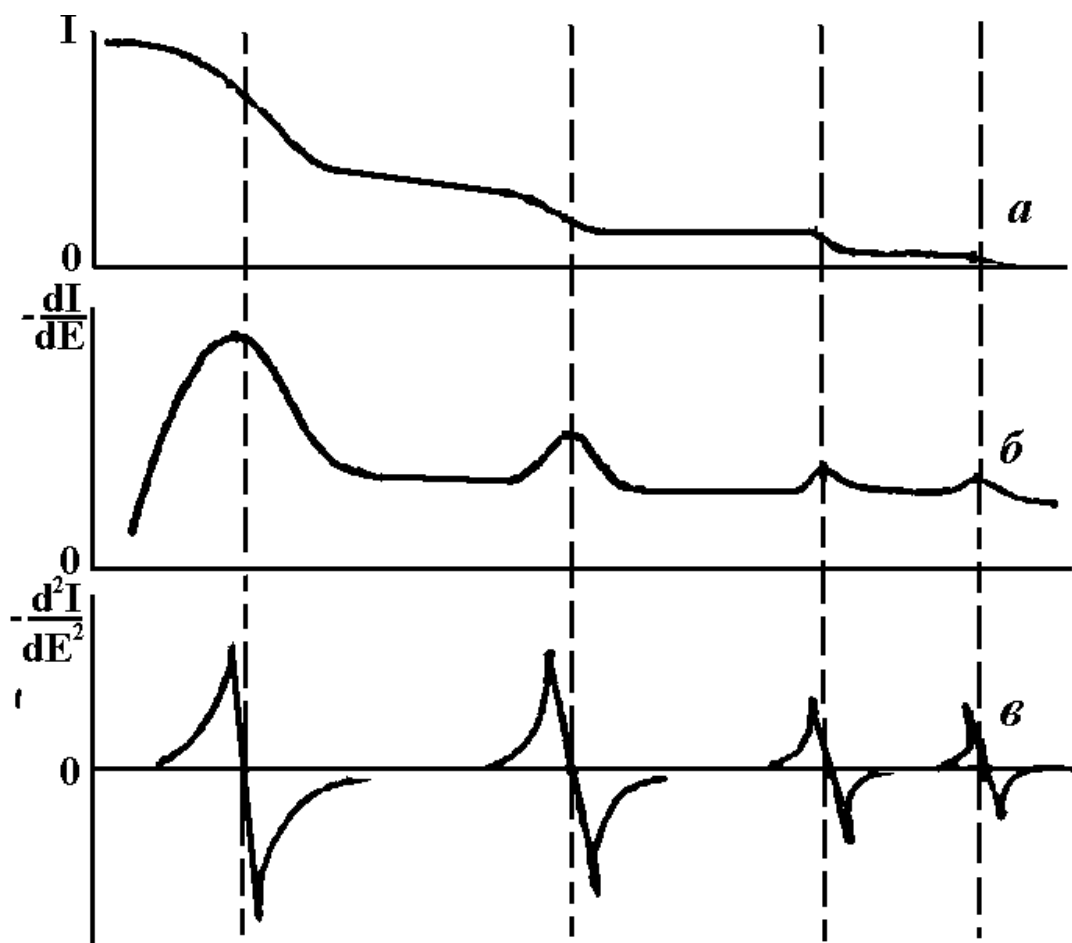


Рис. 6.20. Иллюстрация метода электронного дифференцирования кривой распределения электронов по энергиям:

а)  $I$  - число электронов с энергией, большей, чем тормозящий потенциал №

б)  $\frac{dI}{dE} = N(E)$  - распределение электронов по энергиям;

в)  $\frac{d^2I}{dE^2} = \frac{dN(E)}{dE}$ .

В настоящее время энергоанализаторы электронов с одной сеткой не находят применения из-за низкого разрешения по энергиям. Используются более сложные четырех – сеточные конструкции, разрешение которых по энергии доходит до  $\sim 0,3\%$ , т.е. они выделяют оже-пики шириной 3 эВ при энергии пика 1000 эВ. Широкое применение в оже-спектроскопии находят также энергоанализаторы типа цилиндрического зеркала.

Толщина слоя, состав которого определяется методом ЭОС, соответствует средней длине свободного пробега (глубина выхода) оже-электронов. Глубина меняется от  $\sim 0,5$  нм (при энергии 50 эВ) до  $\sim 2$  нм (при энергии оже-электронов 500 эВ). Таким образом, та часть спектра, которая находится в низкоэнергетической области, является наиболее удобной для обнаружения частиц на поверхности.

Минимальная площадь анализа ограничена диаметром электронного пятна и составляет 0,01 – 0,1 мм. Чувствительность оже-метода зависит от элемента, который нужно обнаружить. На практике характеристические пики можно обнаружить, если относительная поверхностная концентрация атомов составляет 0,1 – 1 %. Применение растровой методики позволяет проводить двумерный анализ поверхности, а в сочетании с ионным распылением – трехмерный анализ приповерхностных слоев материала.

Вторично-ионная масс-спектрометрия (ВИМС) [8]. В этом методе поверхность распыляемый материал анализируется с помощью масс-спектрометра. Энергии первичных ионов (инертных или химически активных газов) лежат в интервале от 1 до 20 кэВ. Участок поверхности, с которого отбираются для масс-анализа распыленные атомы или молекулы, варьируются от 1 мкм в диаметре при плотности тока в пучке  $\sim 10^{-2}$  А/см<sup>2</sup> (для промышленных приборов типа ионного зонда) до  $\sim 0,1$  см<sup>2</sup> при плотности тока ионов  $\sim 10^{-9}$  А/см<sup>2</sup> (для так называемого «статического» варианта метода ВИМС, реализованного Бенингховеном).

Метод ВИМС намного чувствительнее всех других методов диагностики поверхности. Для многих элементов при статическом методе ВИМС, когда площадь анализируемой поверхности больше 0,1 см<sup>2</sup>, порог чувствительности составляет  $\sim 10^{-6}$  монослоя, т.е.  $\sim 10^{-14}$  грамма. Столь высокая чувствительность создает хорошие возможности для изучения профилей имплантированных ионов. Однако при этом часто наблюдаются ложные длинные хвосты, обусловленные неустраняемыми эффектами вбивания атомов, которые сопровождают распыление.

Для обеспечения нужного порога чувствительности к тому или иному элементу необходим определенный минимальный объем исследуемого материала. Например, чтобы определить концентрацию Al, равную  $10^{-3}\%$ , с точностью 3 % при диаметре участка, облучаемого ионами Ar<sup>+</sup>, равном 100 мкм, необходимо распылить слой материала толщиной 13 нм (при отношении чисел ионов и нейтральных атомов  $\sim 10^{-5}$ ). Если же анализируется участок диаметром 2 мм, то этот же порог чувствительности может быть достигнут при удалении слоя толщиной лишь  $\sim 0,03$  нм.

При методе ВИМС анализируется не поверхность образца, как при других методах, а распыленное вещество. Поэтому возможны ошибки в интерпретации результатов из-за дифференциального распыления, если не обеспечиваются равновесные условия. Кроме того, в случае многокомпонентных материалов, например, соединений, угловое распределение выбиваемых частиц разного вида может быть неодинаковым, и это также может приводить к ошибкам при анализе.

Количественные измерения при методе ВИМС весьма затруднены изменением в широких пределах отношения числа ионов к нейтральным атомам среди вторичных частиц. Например, при распылении чистого золота все частицы уходят с поверхности в виде нейтральных атомов, но даже минимальные следы натрия приводят к появлению большого сигнала ионов натрия. Интерпретация данных ВИМС еще более усложняется тем, что спектр вторичных частиц содержит целый ряд молекулярных и многозарядных ионов. Их можно классифицировать следующим образом: 1) многозарядные ионы материала мишени ( $X^{2+}$ ,  $X^{3+}$  и т.д.); 2) многоатомные ионы (кластеры) материала мишени ( $X_2^+$ ,  $Y_2^+$ ,  $XY^+$ ,  $X_2Y^+$  и т.д.); 3) ионы комплексов первичных частиц и атомов мишени ( $XO^+$ ,  $X_2O^+$  и т.д.); 4) ионы гидридов ( $XH^+$ ,  $XH_2^+$  и т.д.); 5) ионы комплексов атомов инертных газов и материала мишени (типа  $XAr^+$ ).

Анализируя все эти ситуации, можно извлечь полезную информацию о химических процессах на поверхности, связанных, например, с катализом, окислением или адсорбцией. Важным преимуществом ВИМС является то, что этот метод (в отличие от ЭОС и РФС) позволяет обнаружить присутствие водорода.

Глубина анализа в методе ВИМС зависит от энергии первичных ионов и достигает  $\sim 5$  нм. При облучении поверхности ионами с энергией до 1 кэВ распыленные атомы выходят в основном из одного – двух поверхностных атомных слоев. При энергии ионов 3 кэВ среднюю глубину анализа оценивают приблизительно в 1 нм.

В классе спектроскопических методов особое место занимают методы исследования химических реакций, вызванных падающим пучком. Суть этой категории спектроскопических методов заключается в контроле продуктов реакций, вызванных бомбардировкой поверхности различными частицами. В частности, речь пойдет об использовании электронных пучков, вызывающих электронно-стимулированную десорбцию, и о применении пучков, состоящих из частиц, способных вступать в реакцию с атомами поверхности или адсорбата.

Электронно-стимулированная десорбция (ЭСД). Термин ЭСД обычно используется для общего описания таких процессов, которые протекают при бомбардировке твердого тела медленными электронами с энергией ниже 500 эВ. ЭСД дает информацию о природе адсорбированных частиц.

Рассмотрим модель процесса на основе диаграммы потенциальной энергии для двух определенных электронных состояний атома или молекулы, адсорбированных на металле (рис. 6.21).

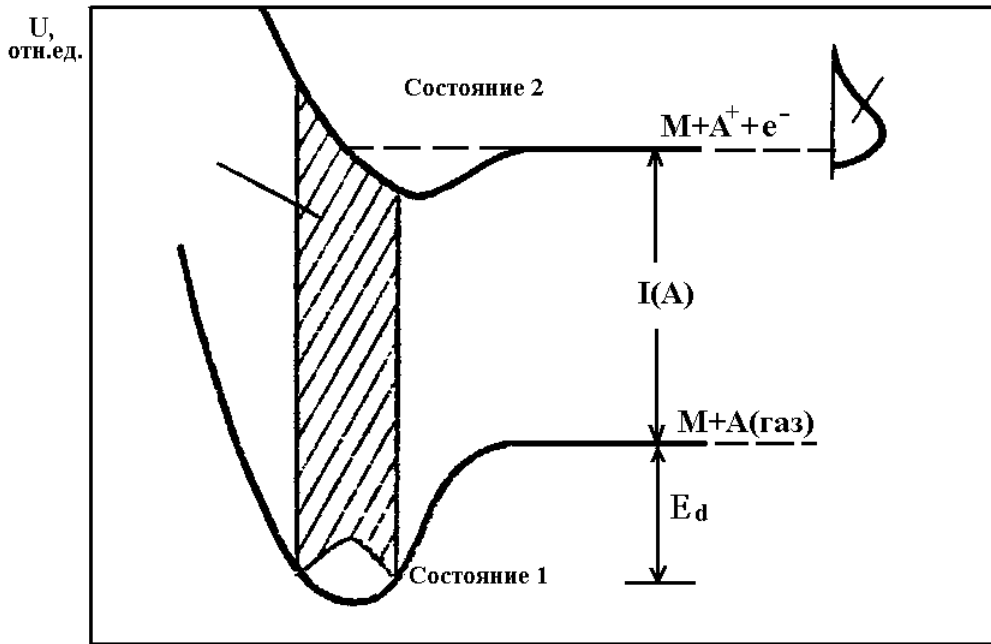


Рис. 6.21. Диаграмма потенциальной энергии  $U$  (в относительных единицах) для двух электронных состояний атома или молекулы, адсорбированных на металле:  $E_d$  - энергия связи атома с металлом;  $I(A)$  - потенциал ионизации атома

Состояние 1 соответствует нормальному притяжению, когда адсорбированный атом совершает колебания относительно заданного среднего расстояния от поверхности. Состояние 2 соответствует отталкиванию, возникающему при переходе адсорбированного атома в ионизационную форму  $A^+$ . ЭСД происходит, когда бомбардирующая поверхность электрон, имеющий энергию больше  $E_0 = E_d + I(A)$ , возбуждает адсорбированный атом, вызывая его переход из состояния 1 в состояние 2. Поскольку  $I(A)$  известен, то можно определить энергию активации десорбции  $E_d$  нейтрального атома. Положительный ион, образовавшийся на поверхности при бомбардировке ее электронами, десорбируется с энергией, лежащей в области кинетических энергий. Следует иметь в виду, что десорбируются не все ионы, образующиеся в результате такого процесса. Возможна нейтрализация иона на поверхности, т.к. металл представляет собой неисчерпаемый источник электронов, способных совершать туннельный переход по поверхности к положительно заряженным ионам. Таким образом, произойдет нейтрализация, например, за счет оже-процесса, то атом либо будет выброшен в виде нейтральной частицы с полученной кинетической энергией, либо останется на поверхности. В данной модели подразумевается, что два участвующих в реакции электрона в конце концов остаются в газовой фазе.

При экспериментальной реализации метода ЭОС анализ масс вылетающих частиц осуществляется с помощью масс-спектрометров автоионного типа. Ионный источник масс-спектрометра располагают под таким углом к мишени, чтобы часть десорбированных ионов попадала непосредственно в источник (при выключенном электронном пучке масс-

спектрометра). Для регистрации нейтральных частиц включают электронный пучок масс-спектрометра, а потенциал в области мишени подбирают таким, чтобы ионы, образующиеся в результате бомбардировки поверхности, не долетали до масс-спектрометра.

Спектроскопия скоростей релаксации с использованием модулированного пучка (ССРМП). Является хорошим средством получения информации о кинетике реакций на поверхности. В этом методе пучок химически активных частиц направляется на поверхность, которая может быть либо покрыта, либо не покрыта адсорбатом, и регистрируются продукты реакции с поверхностью или адсорбатом. В некоторых случаях, когда реакция протекает очень быстро, она может характеризоваться определенным углом испускания пучка частиц. Если реакция происходит при рассеянии падающего пучка на поверхности, то угловое распределение испускаемого пучка образовавшихся молекул будет соответствовать почти зеркальному отражению. Если частицы падающего пучка адсорбируются прежде, чем произойдет реакция, то продукты реакции будут иметь конусоидальное распределение по углам вылета.

Другая реализация метода ССРМП (с которой и связано происхождение названия метода) включает прерывание или модуляцию падающего пучка. В этом случае запаздывание по фазе между моментом удара пучка о поверхность и моментом десорбции продуктов реакции позволяет получить информацию о кинетике реакций на поверхности. Эта реализация метода, связанная с прерыванием пучка, ограничивается исследованием процессов, в которых вероятность реакции достаточно высока.