

ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРА ПОРОГОВЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ ВЫХОДА ВТОРИЧНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ ТИТАНАТА БАРИЯ

Н. П. Бажанова, Е. Б. Осарков, В. В. Кораблев

В последние годы возрос интерес к спектроскопии пороговых потенциалов с электронным возбуждением (ППЭВ) в связи с перспективой получения более простыми средствами информации о поверхности, ранее достижимой только при использовании широкого комплекса методов вторично-электронной спектроскопии. Спектроскопия пороговых потенциалов полного выхода вторичных электронов (СППВЭ) характеризуется максимальным отношением сигнал/шум и поэтому наиболее пригодна для неразрушающего анализа поверхности. Техническая реализация СППВЭ отличается простотой среди вторично-электронных способов диагностики поверхности.

Работа выполнена с целью выяснения особенностей спектра пороговых потенциалов полного выхода вторичных электронов сложного химического соединения в широком диапазоне энергий первичных электронов $E_p = 0.1500$ эВ и специфики информации об элементном и химическом составе поверхности, получаемой с помощью СППВЭ.

Исследовалась полупроводящая керамика $BaTiO_3$ с присадкой ниобия (0.3 ат%), снижающей удельное сопротивление керамики более чем на шесть порядков. Измерения выполнены в сверхвысоком вакууме $p \approx 1 \cdot 10^{-9}$ мм рт. ст. Перед измерениями образец длительно прогревался в вакууме при $T = 700 \dots 1250$ К. Чистота поверхности контролировалась методом электронной Оже-спектроскопии (ЭОС).

Спектры пороговых потенциалов ПВЭ: $d\sigma/dE_p = f(E_p)$ и $d^2\sigma/dE_p^2 = f(E_p)$ записывались с применением электрического дифференцирования, где σ — коэффициент вторичной электронной эмиссии. Схема измерений, детали конструкции прибора описаны в [1]. Измерения проводились в цепи образца в условиях постоянства первичного тока. При первичных токах $I_p \leq 10^{-7}$ А ($j_p \leq 10^{-5}$ А/см²) высокое отношение сигнал/шум > 10 в широком интервале $E_p = 0.1500$ эВ обеспечивалось, в частности, увеличением амплитуды U_m дифференцирующего сигнала, подаваемого в среднюю точку катода от 0.01 В на участке задержки первичного тока до 0.5 В при $E_p > 100$ эВ. Измерения в цепи мишени позволяют определять и контактную разность потенциалов $V_{кп}$ между образцом и вольфрамовым катодом пушки и отсчитывать энергию падающих электронов с точностью ≈ 0.1 эВ от уровня вакуума, а не только от уровня Ферми. При записи Оже-спектров для получения отношения сигнал/шум > 10 первичный ток увеличивался до $1 \cdot 10^{-6}$ А, амплитуда дифференцирующего сигнала U_m до 0.5–2 В.

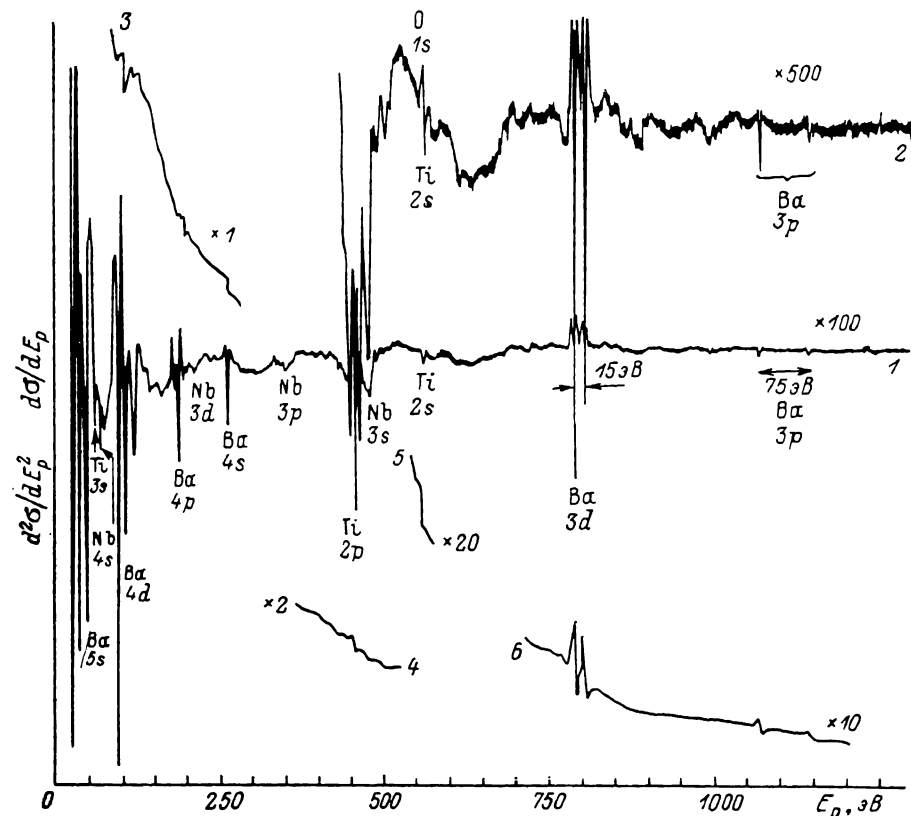
Панорама спектра пороговых потенциалов ПВЭ $d^2\sigma/dE_p^2 = f(E_p)$ для $BaTiO_3 + 0.3$ ат. % Nb представлена на рисунке. Видны группы пиков разной формы и интенсивности.¹ Их энергетическое положение соответствует энергиям связи остовных электронов атомов, входящих в состав соединения. Четко проявляются пики всех остовных электронов Ba и Ti. Значительно слабее выражены пики Nb, что обусловлено малой концентрацией, расположением пиков ниобия либо вблизи интенсивных остовных пиков Ba или Ti, либо перекрытием с протяженной тонкой структурой

¹ Вторая производная не только обостряет структуру на исходной кривой, но и обращает ее, так что минимумы $d^2\sigma/dE_p^2$ соответствуют максимумам и перегибам на кривой $\sigma(E_p)$.

за ними.² Остовной пик $1s$ кислорода в несколько раз меньше пика $2sTi$ с близкой энергией связи.

Интенсивность пиков ПППВВЭ для данного элемента меняется немонотонно с ростом H_p , т. е. с увеличением энергии связи электронов. Для электронов с одним и тем же главным квантовым числом n интенсивность пиков уменьшается при переходе от d - к s -электронам ($4dBa \rightarrow 4pBa \rightarrow 4sBa$). С увеличением главного квантового числа интенсивность пиков ПППВВЭ возрастает, сравним пики $4dBa$ и $3dBa$, $4pBa$ и $3pBa$.

Самую простую форму линии ПППВВЭ в виде одиночного пика дают s -электроны. Эти пики спектра ПППВВЭ без дополнительных операций



Спектр пороговых потенциалов полного выхода вторичных электронов $d^2\sigma/dE_p^2 = f(E_p)$ (1 и 2) и участки зависимости $d\sigma/dE_p = f(E_p)$ для полупроводящего титаната бария (3-6).

указывают величину энергии связи остовных электронов относительно уровня вакуума $E_p = e(V_p + V)_{\text{хрп}}$, уровня Ферми $E_{pF} = e(V_p + \phi_{\text{кат}})$, $E_{pF} = E_p + e\phi_{\text{обп}}$ и дна зоны проводимости $E_{pc} = E_p + \chi$, где V_p — внешняя ускоряющая разность потенциалов между образцом и катодом, χ — сродство к электрону. В таблице приведены энергии первичных электронов относительно разных уровней отсчета, соответствующие пикам $2sTi$ и $4sBa$. Как видно из таблицы, энергия связи $2s$ -электронов Ti при образовании $BaTiO_3$ не меняется, в то время как для $4s$ -электронов Ba она увеличивается на 11.5 эВ. Сравнение энергетических интервалов между $4sBa$ или $2sTi$ и остальными пиками Ba и Ti в спектре ПППВВЭ полупроводящего $BaTiO_3$ с аналогичными зазорами в металлах [2] позволяет оценить величину смещения отдельных уровней при образовании химического соединения. Оценка показала, что в титанате бария энергия связи остов-

² В Оже-спектре пики Nb не наблюдались.

ных электронов $3d$, $3p$, $4s$, $5s$ атомов Ва увеличивалась на 11.5 эВ, а в атомах Тi она не изменилась, что отражает разное изменение зарядового состояния атомов Ва и Тi при образовании BaTiO_3 , т. е. вклад электронов разных атомов в формирование химической связи.

Энергии первичных электронов E_p , E_{pF} , E_{pc} относительно разных уровней отсчета, соответствующие $2s\text{Ti}$ и $4s\text{Ba}$ -пикам ПППВВЭ, для $\text{BaTiO}_3 + 0.3 \text{ ат.}\% \text{ Nb}$ в сравнении с энергиями связи E_F электронов для этих состояний в металлах Тi и Ва

Уровень	V_p , В	$V_{\text{хрп}}$, В	E_p , эВ	E_{pc} , эВ	E_{pF} , эВ	E_F [2], эВ	$E_{pc} - E_F$, эВ
$2s\text{Ti}$	560.5	1.5	562	565	564.6	564	0.6
$4s\text{Ba}$	261	1.5	262.5	264.5	265.1	253	12.1

Примечание. Средство к электрону титаната бария $\chi = 2.6$ эВ, работа выхода вольфрамового катода пушки $e\Phi_{\text{кат}} = 4.5$ эВ.

Спектр пороговых потенциалов ПВВЭ дает информацию о спин-орбитальном расщеплении уровней в атомах твердого тела. Это отчетливо видно в сериях $3d$ и $3p$ Ва.

Группы пиков ПППВВЭ, соответствующие p - и d -электронам, имеют сложную структуру — число максимумов в группе почти всегда больше двух, ожидаемых согласно результатам исследования энергетического строения атомов по спектрам поглощения рентгеновских лучей.

Определение кинетических энергий электронов, формирующих структуру линии ПППВВЭ, показало, что для полупроводящего BaTiO_3 при $E_p > 200$ эВ структура связана с медленными электронами, причем основной вклад вносят электроны с $E < 10$ эВ. Структура спектров пороговых потенциалов упругоотраженных электронов при $E_p > 200$ эВ находится в противофазе со спектром ПППВВЭ. Спектр пороговых потенциалов ПВВЭ полупроводящего титаната бария, как и в случае металлов [3, 4], не является спектром пороговых потенциалов выхода Оже-электронов [5], т. е. глубина энергетического и элементного анализа методом СПППВВЭ больше, чем с помощью спектроскопии пороговых потенциалов упругоотраженных электронов и ЭОС.

Л и т е р а т у р а

- [1] Бажанова Н. П., Кораблев В. В., Кудинов Ю. А. Актуальные вопросы вторично-эмиссионной спектроскопии. Л.: Изд-во ЛПИ им. М. И. Калинина, 1986. 86 с.
- [2] Bearden J. A. Rev. Mod. Phys., 1967, vol. 39, N 1, p. 78—124; Bearden J. A., Burr A. F. Rev. Mod. Phys., 1967, vol. 39, N 1, p. 125—142.
- [3] Park R. L. Application of Surface Science, 1980, vol. 4, N 1, p. 250—262.
- [4] Boer M. L., Cohen P. J., Park R. L. Surf. Sci., 1978, vol. 70, N 2, p. 643—653.
- [5] Gerlach R. L. Surf. Sci., 1971, vol. 28, N 2, p. 648—650.

Ленинградский политехнический институт
им. М. И. Калинина
Ленинград

Поступило в Редакцию
21 июля 1987 г.