

УДК 539.2:537.531

©1994

## АНАЛИЗ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА ПО СПЕКТРАМ МЕДЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ, ВОЗБУЖДЕННЫХ МЯГКИМ РЕНТГЕНОВСКИМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

*А.Т.Козаков, В.В.Колесников, А.В.Никольский, В.П.Сазаненко*

Показано, что спектры медленных вторичных электронов, возбужденные мягким рентгеновским излучением, несут информацию о состоянии поверхности твердых тел. Предложена схема их регистрации, при которой спектр разделяется на две компоненты, одна из которых отражает свойства поверхности, а другая — характеристики более глубоко расположенных слоев. Предложена модель формирования спектров медленных электронов, возбужденных мягким рентгеновским излучением, в которой даны оценки величин вкладов различных взаимодействий движущегося электрона с твердым телом и его поверхностью. Приведено выражение для расчета формы спектров вторичных электронов. Предложена модель для интерпретации эффекта раздвоения спектра при приложении разности потенциалов между образцом и камерой образца. Показано хорошее соответствие между рассчитанными на основе модели энергетическими параметрами спектров и экспериментально определенными величинами.

В методе рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) анализ состава и химической связи на поверхности проводится по параметрам оже- и фотоэлектронных линий [1,2]. Эти линии находятся в разных участках энергетического спектра электронов, общая протяженность которого равна энергии возбуждающей рентгеновской линии. Поэтому для анализа различных характеристик поверхности в методе РФЭС используется практически весь энергетический спектр электронов, возбужденных рентгеновским излучением, за исключением области медленных электронов, имеющих кинетическую энергию в интервале от нуля до 30 эВ.

Спектры вторичных электронов малых энергий, возбужденных мягким рентгеновским излучением, в свое время были предметом исследований [1,3] в связи с разработками методик определения работы выхода и энергий ионизации внутренних уровней методом РФЭС. Экспериментальные работы были выполнены для чистых поверхностей металлов, для которых при их электроническом контакте со спектрометром можно достаточно точно определить взаимосвязь различных энергетических характеристик [3]. Для этих поверхностей было показано, что работу выхода и энергии ионизации уровней относительно вакуумного нуля можно определить, зная разность  $E_i - E_v$ , где  $E_v$  — низкоэнергетический край спектра вторичных электронов, принимаемый за уровень нуля;  $E_i$  — кинетическая энергия электронов, формирующих электронную линию или границу Ферми [1].

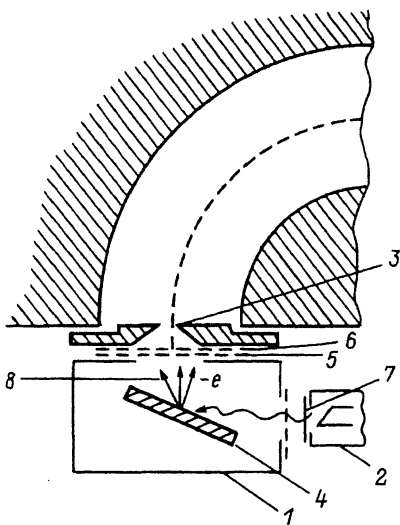


Рис. 1. Устройство входной системы анализатора энергий электронов.

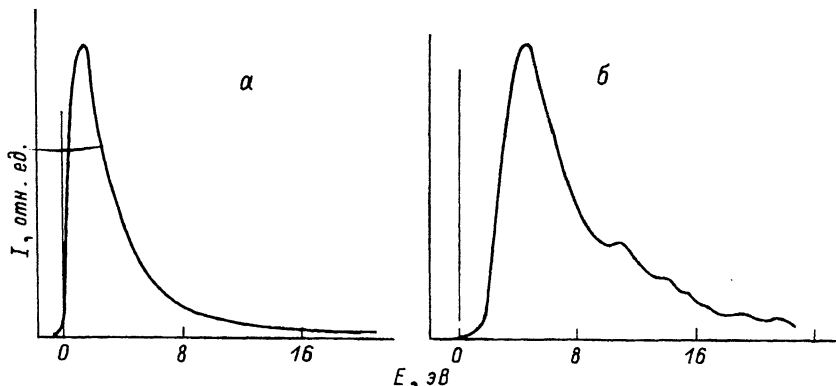
1 — камера образца; 2 — рентгеновская трубка; 3 — входная щель анализатора; 4 — образец; 5, 6 — сеточки из вольфрама; 7 — выходное окно рентгеновской трубки; 8 — поток фотоэлектронов.

В настоящей работе сделана попытка показать что информационное содержание спектров медленных вторичных электронов не исчерпывается сведениями о положении вакуумного нуля. Нами установлено, что спектры медленных электронов, возбужденных мягким рентгеновским излучением (в дальнейшем РЭЭМЭ — рентгеновская эмиссия электронов малых энергий), чрезвычайно чувствительны к состоянию поверхности образца, в том числе к взаимодействию материала с адсорбатом.

Стимулом к исследованиям спектров РЭЭМЭ послужили работы по радиационной электронной эмиссии (РЭЭ) [4-8], проведенные с образцами из тантала различной степени окисления. Поэтому основной объем экспериментов по РЭЭМЭ был проведен с естественной, частично окисленной поверхностью танталовых образцов, подвергнутой различного рода обработке, и с поверхностью свеженапыленной в вакууме пленки меди. Обе поверхности были покрыты адсорбатом из атомов кислорода и углерода.

## 1. Эксперимент

Исследование распределения по энергиям медленных электронов, возбужденных рентгеновским излучением, проводилось на рентгеноэлектронном спектрометре [9-11] в режиме постоянства энергии настройки анализатора  $E_0$ . Схематически устройство входной системы спектрометра представлено на рис. 1. Рентгеновское излучение (как тормозное, так и характеристическое) с Al-анода рентгеновской трубки 2 попадает в камеру образца 1 через окошко 7 из Ве толщиной 10 мкм. В силу высокой интенсивности пика медленных электронов режим работы рентгеновской трубки при съемке этих спектров был существенно ниже ( $U_a = 3$  кВ,  $I_a = 3$  мА) режима, обычно используемого при съемке рентгеноэлектронных спектров ( $U_a = 9$  кВ,  $I_a = 30$  мА). Поток фотоэлектронов 8, создаваемых в поверхностных слоях образца 4 рентгеновским излучением, перед входом в анализатор проходит через плоский конденсатор, состоящий из двух вольфра-



**Рис. 2.** Спектры РЭЭМЭ с поверхности тантала при короткозамкнутой системе образец-входная сетка ( $U_c = 0$ .)

*а* — исходная поверхность; *б* — поверхность, подвергнутая 30-ти минутному облучению рентгеновским излучением.

мовых сеточек *5, б* с коэффициентом пропускания 0,8, в котором и происходит изменение энергий электронов. Сканирование по энергетическому спектру электронов осуществляется путем подачи положительного (при съемке спектров внутренних уровней) или отрицательного (при съемке спектров РЭЭМЭ) напряжения развертки между камерой образца и входной щелью анализатора. В отличие от съемки спектров электронов внутренних уровней, когда для уменьшения влияния внешних полей потенциалы держателя-образца и камеры-образца делаются равными друг другу, при съемке спектров РЭЭМЭ между держателем и камерой дополнительно прикладывалось постоянное (для данного измерения) положительное относительно держателя напряжение смещения  $U_c$  величиной до 15 В. Таким способом в соответствии с [4-8] на поверхности образца создавались различные электрические условия. Химический состав на поверхности образцов контролировался методом РФЭС, глубина анализа которого составляет 20-30 Å.

## 2. Экспериментальные результаты

Экспериментальные спектры РЭЭМЭ с поверхности Та, покрытой слоем окисла и углерод-кислородного адсорбата, полученных при короткозамкнутых держателе и камере образца ( $U_c = 0$ ), приведены на рис. 2. Измеренное методом РФЭС соотношение между атомарным содержанием тантала, кислорода и углерода в анализируемом слое составило Та : О : С = 1 : 1,8 : 2,1, причем около 70% анализируемой глубины от поверхности занимает окисел Та<sub>2</sub>О<sub>5</sub>. Такое соотношение между элементами примерно соответствует составу на поверхности танталового образца в ряде экспериментов по РЭЭ [4-8]. Видно, что спектр РЭЭМЭ с поверхности тантала, подвергнутой интенсивному облучению рентгеновским излучением в течение 30 мин (рис. 2, б), существенно отличается от спектра исходной поверхности. После облучения изменилась полная ширина на половине высоты (ПШПВ) спектра, появилась тонкая структура на его высокоэнергетическом спаде и, кроме того, интегральная интенсивность спектра уменьшилась в 4,5 раза.

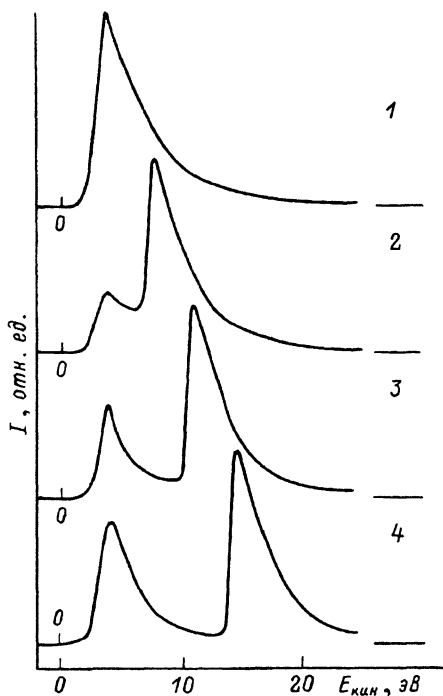


Рис. 3. Спектры РЭЭМЭ с поверхности тантала при различных значениях напряжения  $U_c$  между образцом и входной сеткой.  
 $U_c$  (В): 1 — 0, 2 — 7.3, 3 — 11, 4 — 14.6.

Подача напряжения смещения  $U_c$  между держателем и камерой образца приводит к радикальному изменению формы спектров РЭЭМЭ. При этом происходит появление двух компонент в спектре, энергетическое расстояние между которыми растет при увеличении напряжения смещения  $U_c$ . На рис. 3 представлена динамика изменения формы спектров РЭЭМЭ с исходной поверхности тантала при изменении величины  $U_c$ . Энергетическое положение первой компоненты спектра меняется незначительно при росте  $U_c$ , тогда как сдвиг второй компоненты спектра существенно зависит от величины  $U_c$ . Слабая нелинейная зависимость величины этого сдвига при малых  $U_c$  (1–4 В) переходит в линейную зависимость от величины  $U_c$  при достаточно больших его значениях (7–15 В).

Любые воздействия на поверхность образца, осуществляемые в камере спектрометра, такие как облучение медленными ( $E_{кин} = 50$  эВ) электронами, прогрев до  $1200^\circ$  С электронным ударом, ионная чистка (распыление атомов на поверхности ионами аргона), приводили к изменению параметров спектров РЭЭМЭ. Положение и форма компонент спектра РЭЭМЭ, полученных для поверхности после ионной чистки, также существенно менялись после эвакуации образца из объема спектрометра и экспонирования на воздухе в течение непродолжительного (1–2 мин) времени. Наиболее резкие изменения после воздействия на поверхность образца происходят с параметрами первой компоненты. После некоторых воздействий (длительное интенсивное облучение рентгеновским излучением, ионная чистка аргоном) первая компонента спектра исчезает практически полностью.

Другая серия экспериментов проводилась со свеженапыленной в объеме спектрометра пленкой меди. Анализ химического состояния

и состава поверхности методом РФЭС показал наличие углеродно-кислородного адсорбата на меди в соотношении  $Cu : O : C = 1 : 0.3 : 1.1$ . В дальнейшем пленка подвергалась естественному окислению на воздухе и после 6 и 25 суток экспонирования проводились повторные исследования спектров РЭЭМЭ. Анализ состава поверхности, проводимый методом РФЭС, показал образование на поверхности слоя окисла, толщина которого росла с увеличением времени экспонирования. Процесс окисления характеризуется увеличением первой компоненты спектра РЭЭМЭ с ростом толщины слоя окисла от минимального значения для исходной поверхности до максимального при 25 сутках окисления.

Эта совокупность полученных результатов свидетельствует о том, что как первая, так и вторая компоненты спектра РЭЭМЭ получаются с поверхности образца. Причем более сильный отклик параметров первой компоненты на обработку поверхности позволяет предположить, что она относится к слоям, расположенным ближе к поверхности либо к самой поверхности.

Обработка поверхности приводит к изменению не только соотношения между компонентами спектра, но и его интегральной интенсивности. Изменяя вид воздействия, можно управлять величиной интегральной интенсивности: интенсивное облучение поверхности рентгеновским излучением приводит к уменьшению интегральной интенсивности спектра РЭЭМЭ в 4–5 раз, последующее облучение потоком ионов аргона увеличивает ее в 1.5–2 раза и т.д.

Общим свойством спектра РЭЭМЭ для всех исследованных поверхностей является частичная или полная релаксация формы и интенсивности спектра РЭЭМЭ к исходному состоянию с течением времени, прошедшим после воздействия на образец.

### 3. Физическая природа процессов и обсуждение результатов

Приведенные выше результаты свидетельствуют о сильной чувствительности формы и интенсивности спектров РЭЭМЭ к состоянию поверхности твердых тел и характеру их взаимодействия с адсорбатами. Для спектров медленных электронов, возбужденных рентгеновским излучением, это установлено нами впервые. Однако, принимая во внимание большое сходство в механизмах формирования спектров РЭЭМЭ [12–17] и РЭЭ [4–8] (на формирование как тех, так и других большое влияние оказывают вторично-электронные процессы), эти результаты нельзя признать неожиданными, поскольку вышеупомянутые зависимости для спектров РЭЭ были установлены ранее [4–8]. Настоящая работа имеет два важных аспекта, отличающих ее от работ по РЭЭ: во-первых, для возбуждения спектров РЭЭМЭ использовалось мягкое рентгеновское излучение внешнего по отношению к образцу источника, во-вторых, исследовалось поведение всего спектра медленных электронов в целом (как первой, так и второй компоненты). Последнее в отличие от работ по РЭЭ позволило показать, что первая компонента спектра также относится к образцу и может нести информацию о более поверхностных слоях, чем первая.

Рассмотрим модель формирования спектров РЭЭМЭ, позволяющую объяснить вид экспериментальных спектров и их чувствительность к состоянию поверхности.

Сильная чувствительность спектров РЭЭМЭ к состоянию поверхности свидетельствует о том, что глубина вылета электронов, форми-

рующих эти спектры, сопоставима с длиной свободного пробега электронов данной энергии в твердом теле. Рентгеновское излучение с энергией до 3 кэВ проникает в твердое тело до глубин в несколько микрометров, где и возникают первичные фотоэлектроны. В связи с этим рассмотрим вопрос об источнике медленных электронов, возникающих при облучении твердого тела рентгеновскими  $\gamma$ -квантами с энергией 1–3 кэВ. Вначале  $\gamma$ -кванты поглощаются в основном благодаря фотоионизации остовных состояний атомов, для которых сечение взаимодействия наибольшее [18]. Возникающие при этом «дырки» в остовных состояниях быстро «всплывают» в валентную полосу твердого тела благодаря Оже-процессам [18,19]. Оба указанных эффекта приводят к появлению сравнительно быстрых  $\delta$ -электронов с энергией  $E \approx 10^2 \div 10^3$  эВ. Их торможение происходит преимущественно благодаря каскадным процессам, в результате которых идет возбуждение электронов валентной полосы (генерация электрон-дырочных пар).  $\delta$ -Электрон при этом рассеивается в основном вперед, теряя в среднем в каждом акте неупругого столкновения энергии порядка 10–15 эВ [18]. Длина свободного пробега  $\delta$ -электрона между столкновениями 10–15 Å. Возникающие в описанных выше каскадных процессах медленные электроны с энергиями  $\varepsilon \sim 0 \div 10$  эВ формируют спектр вторичной электронной эмиссии. Выйти в вакуум при этом могут лишь электроны, рождающиеся в тонком поверхностном слое твердого тела, толщина которого сравнима с длиной свободного пробега  $l(\varepsilon)$  медленных электронов. Ее величина может меняться в довольно широких пределах: от 10–50 Å в металлах до 100–1000 Å в диэлектриках [20,21]. Другими словами, РЭЭМЭ возникает благодаря облучению «изнутри» поверхности твердого тела потоком быстрых  $\delta$ -электронов.

Строгое математическое описание указанных процессов крайне сложно, поэтому ниже мы рассмотрим лишь их качественную сторону и проведем полуколичественные оценки с помощью простых физических моделей. Обозначим через  $j$  плотность потока быстрых  $\delta$ -электронов, возникающих в результате поглощения  $\gamma$ -квантов. Величина  $j$  пропорциональна величине  $j_0$  потока  $\gamma$ -квантов, т.е.  $j \sim j_0$ . Предполагая процесс изотропным и обозначив дифференциальное сечение выброса вторичного электрона в единичный интервал энергий через  $d\sigma/d\varepsilon$ , получим выражение для числа таких электронов, атакующих поверхность твердого тела в интервале углов  $\vartheta_1, \vartheta_1 + d\vartheta$

$$dN/d\varepsilon \sim j n_0 l (d\sigma/d\varepsilon) \sin \vartheta_1 d\vartheta, \quad (1)$$

где  $n_0$  — плотность атомов,  $\vartheta_1$  — угол между направлением движения электрона внутри твердого тела и нормалью к поверхности. Умножая это выражение на коэффициент прохождения  $D(\varepsilon, \vartheta_1)$  медленного электрона над потенциальным барьером на поверхности твердого тела и интегрируя по  $\vartheta_1$  от нуля до  $\vartheta_{\max}$ , имеющего смысл угла полного внутреннего отражения, находим следующее выражение для спектральной плотности  $I(\varepsilon)$  вторичных электронов:

$$I(\varepsilon) \sim j n_0 l (d\sigma/d\varepsilon) \int_0^{\vartheta_{\max}} D(\varepsilon, \vartheta_1) \sin \vartheta_1 d\vartheta_1. \quad (2)$$

Для прямоугольного потенциального барьера [22] в случае зеркального отражения можно показать, что  $I(\varepsilon)$  имеет вид

$$I(\varepsilon) \approx jl(d\sigma/d\varepsilon) \cos \vartheta_{\max} J_0(\varepsilon), \quad (3)$$

где

$$J_0(\varepsilon) = \int_1^{1/\cos \vartheta_{\max}} \frac{x(x^2 - 1)^{1/2}}{\{x + (x^2 - 1)^{1/2}\}^2} dx, \quad (4)$$

$$x = \cos \vartheta_1 / \cos \vartheta_{\max}.$$

Угол  $\vartheta_{\max}$  определяется выражением

$$\cos \vartheta_{\max} = \{1 + \varepsilon/v_0\}^{-1/2}, \quad (5)$$

$v_0$  — высота потенциального барьера.

При малых значениях величины  $\varepsilon/v_0$   $\cos \vartheta_{\max} \approx 1$ , а интеграл  $J_0(\varepsilon) \approx (\varepsilon/v_0)^{3/2}$ , и в случае отсутствия особенностей в сечении  $d\sigma/d\varepsilon$  при  $\varepsilon/v_0 \ll 1$  именно он будет определять поведение спектра РЭЭМЭ вблизи порога. При больших энергиях основной вклад в интеграл дает область больших  $x$ , при этом  $\cos \vartheta_{\max} J_0 \rightarrow \text{const}$  и поведение  $J(\varepsilon)$  определяется характером поведения сечения  $d\sigma/d\varepsilon$ . Для его оценки можно воспользоваться импульсным (квазисвободным) приближением, справедливым в случае, когда энергия выбитого электрона  $\varepsilon$  заметно превышает его энергию связи  $\varepsilon_c$  в исходном состоянии [22,23]. Сечение  $d\sigma/d\varepsilon$  в этом случае определяется простым выражением

$$\frac{d\sigma}{d\varepsilon} \approx \frac{\pi c^4}{E} \frac{1}{\varepsilon^2}, \quad (6)$$

где  $E$  — энергия быстрого  $\delta$ -электрона.

С помощью выражения (6), отвечающего формуле Резерфорда, можно получить удобную аппроксимацию  $d\sigma/d\varepsilon$  в области энергий  $\varepsilon \leq \varepsilon_c$ , если произвести в нем замену  $\varepsilon \rightarrow \varepsilon + \varepsilon_c$ . Для процесса ионизации состояний валентной полосы  $\varepsilon_c \approx E_g$ , где  $E_g$  — ширина запрещенной полосы. Форма  $d\sigma/d\varepsilon$  в области хвоста спектра при этом определяется соотношением

$$d\sigma/d\varepsilon \approx \frac{\pi c^4}{E} \frac{1}{(\varepsilon + \varepsilon_c)^2}. \quad (6')$$

С учетом описанных выше свойств интеграла  $J_0(\varepsilon)$  при больших  $\varepsilon$  из (6') следует убывание  $J_\varepsilon \approx 1/\varepsilon^2$ . Реально оно будет более быстрым, так как длина свободного пробега  $l(\varepsilon)$  также зависит от  $\varepsilon$  и как отмечалось выше, убывает с ростом  $\varepsilon$  в области энергий от 0 до 20 эВ [18].

Описанные качественные особенности спектра РЭЭМЭ действительно наблюдаются в эксперименте. На рис. 4 приведен экспериментальный спектр РЭЭМЭ поверхности Та, построенный в логарифмическом масштабе  $\lg J$  для энергий, больших, чем энергия максимума

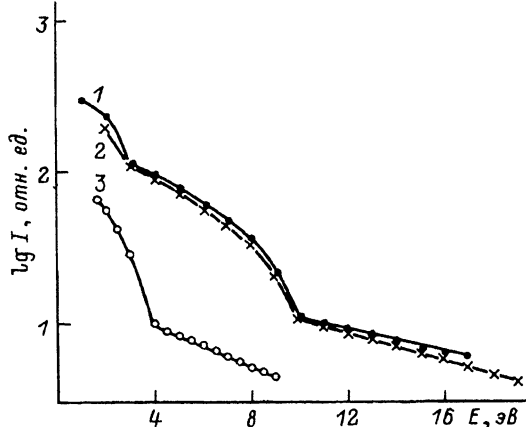


Рис. 4. Форма высокоэнергетического края спектров РЭМЭ и РЭЭ с поверхности тантала при различных  $U_c$ .

1 —  $U_c = 7.3$ , 2 — 0 В, 3 — из [5].

пика. Видно, что зависимость  $\lg J(\varepsilon)$  имеет излом при  $\varepsilon \approx 10$  эВ, делящий весь спектр на две области энергий с существенно различным характером зависимости  $\lg J(\varepsilon)$ . При малых  $\varepsilon < 10$  эВ поведение  $J(\varepsilon)$  достаточно сложное и, строго говоря, не сводится к простой степенной зависимости типа (6'). Однако если все же воспользоваться выражением (6') для полуколичественной оценки параметра  $\varepsilon_c$ , то из экспериментальных данных для него получается вполне разумное значение  $\varepsilon_c \sim E_g \sim 2 \div 3$  эВ, отвечающее ширине запрещенной щели для окислов металлов [24]. При  $\varepsilon > 10$  эВ зависимость  $\lg J(\varepsilon)$  приблизительно линейно убывает с ростом  $\varepsilon$ , что может быть интерпретировано как экспоненциальный спад  $J(\varepsilon)$ , как это сделано в работах по РЭЭ [5]. Однако это не противоречит и степенной зависимости типа (6) при  $\varepsilon \ll \varepsilon_c$  поскольку в этом случае

$$\lg J(\varepsilon) \sim A - 2\varepsilon/\varepsilon_c, \quad A = \text{const.}$$

Параметр  $\varepsilon_c$  оказывается близким по величине энергии связи  $4f$ -состояний атомов Та, так для  $\text{Ta}_2\text{O}_5$   $\varepsilon_{4f} \approx 27$  эВ [1]. Построенный в логарифмическом масштабе  $\lg J(\varepsilon)$  спектр РЭЭ поверхности Та, взятый из работы [5], имеет те же особенности (рис. 4), что и спектр РЭМЭ.

Таким образом, из сказанного выше следует, что в области малых энергий спектры РЭМЭ формируются в основном благодаря выбросу электронов из валентной полосы твердого тела и подобны РЭЭС спектрам валентных полос кристаллов. Однако интерпретация спектров РЭМЭ более сложная ввиду отсутствия надежных данных о сечениях  $d\sigma/d\varepsilon$  ионизации валентных состояний твердого тела электронным ударом. Строгие расчеты сечений  $d\sigma/d\varepsilon$  могут быть выполнены, к примеру, с помощью хорошо зарекомендовавшего себя в этой области метода функционала плотности в кластерном приближении (ССП  $X\alpha$ -РВ-метод) [25,26].

Роль поверхности твердого тела в формировании спектра РЭМЭ двоякая. Как следует из (2), количество медленных вторичных электронов, выходящих в вакуум, помимо прочих факторов ( $j$ ,  $l$  и  $d\sigma/d\varepsilon$ ) определяется коэффициентом прохождения  $D$  над потенциальным барьером на поверхности твердого тела, его величиной и формой. С этим



фактором, в частности, может быть связано появление в некоторых экспериментальных спектрах РЭМЭ тонкой осцилляторной структуры (рис. 2), отражающей интерференцию электронной волны, обусловленную наличием на поверхности монослоя адсорбата из инородных атомов или молекул. Наличие подобного эффекта, в частности, наблюдалось в экспериментах по рассеянию внешнего электронного пучка малых энергий поверхностью твердого тела [27]. Величины барьера и коэффициента  $D$  зависят также от зарядового состояния атомов адсорбата, которое может быть изменено с помощью различных физических воздействий, в частности облучением  $\gamma$ -квантами, электронами либо ионами. В этом плане из наблюдаемых с течением времени изменений интенсивности РЭМЭ после облучения мягким рентгеновским излучением, о котором говорилось выше (рис. 2), может быть получена информация о скорости релаксационных процессов с участием глубоких электронных ловушек на атомах адсорбата.

Кроме того, адсорбат может проявляться в спектрах РЭМЭ и непосредственно благодаря ионизации быстрыми  $\delta$ -электронами его состояний с выходом электронов в вакуум. Для учета этого эффекта к выражению (2) следует добавить «поверхностный» вклад  $J_s(\varepsilon)$ , который можно представить в виде

$$J_s(\varepsilon) \sim j n_s (d\sigma/d\varepsilon), \quad (7)$$

где  $n_s$  — поверхностная плотность адсорбата,  $d\sigma_s/d\varepsilon$  — дифференциальное сечение ионизации его состояний. Полный спектр РЭМЭ при этом будет определяться суммой  $J(\varepsilon) = J_v + J_s$ . Относительная величина «поверхностного» члена  $J_s$  будет определяться длиной свободного пробега медленного электрона  $l(\varepsilon)$ , входящей в выражение (2) для  $J_v$ , и будет уменьшаться с ростом  $l(\varepsilon)$ .

Вернемся к вопросу о причинах появления в спектрах РЭМЭ дублетной структуры (рис. 2) при подаче ускоряющего напряжения между образцом и входной системой. Экспериментальные результаты находят достаточно естественное объяснение в предположении, что первая компонента спектров возникает благодаря РЭМЭ из более поверхностных, а вторая компонента — из более глубоких слоев твердого тела. Рассмотрим физические аспекты предлагаемой модели на примере спектров РЭМЭ с поверхности тантала, в естественных условиях покрытой различными загрязнениями и слоем окисла, имеющим толщину  $a \sim 20 \text{ \AA}$  [24] и обладающим полупроводниковыми свойствами.

При облучении образца рентгеновскими квантами через него течет ток  $I$ , причем падение напряжения при этом не полностью сосредоточено в вакуумном промежутке  $l$  (рис. 5), а делится между ним и поверхностным слоем твердого тела  $a$  пропорционально их сопротивлению  $R_v$  и  $R_0$ . Соответствующие падения напряжений в окисном слое  $U_1$  и вакуумном промежутке  $U_2$  равны  $U_1 = IR_0$ ,  $U_2 = IR_v$ , причем  $U_c = U_1 + U_2$ . Для полуколичественных оценок зависимостей  $U_1$  и  $U_2$  от  $U_c$  причем наиболее простой вариант вольт-амперных характеристик  $U_1(I)$  и  $U_2(I)$ : омическую с  $R_0 = \rho_0 a/s = \text{const}$  для окисного слоя ( $\rho_0$  — удельное сопротивление) и степенную с  $R_v = \rho_v l/s$ ,  $\rho_v = 9\pi l/v$  ( $v = (2U_2/m)^{1/2}$  — скорость электрона,  $m$  — его масса) [28,29] для вакуумного промежутка,  $s$  — площадь поверхности образца. С учетом

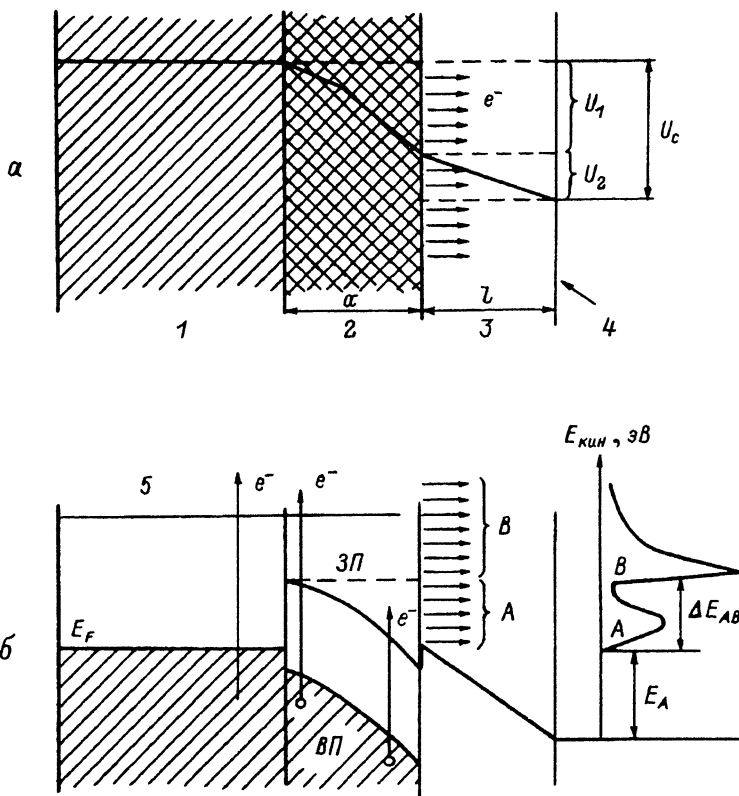


Рис. 5. Схема формирования спектров РЭМЭ при подаче напряжения смещения  $U_c$  между образцами и сеткой.

*a* — распределение электрических потенциалов в камере образца при токе фотоэлектронов, *b* — схема формирования дублетной структуры спектров РЭМЭ. 1 — металл, 2 — окисел, 3 — вакуумный промежуток, 4 — входная сетка, 5 — уровень вакуума.

условия  $U_c = U_1 + U_2$  и этих соотношений находим для  $U_1$

$$U_1 = \frac{U_c}{1 + (U_0/U_2)^\alpha}, \quad (8)$$

где

$$U_0 = (9\pi)^2 \frac{me^2}{2\rho_0^2} (l/a)^2, \quad (8')$$

$$\alpha = 1/2.$$

Ниже для модельных расчетов мы будем использовать более общее выражение (8) с показателем  $\alpha$ , отличным от  $1/2$ . Соотношение (8) может быть преобразовано с учетом того, что  $U_2 = U_c - U_1$ , в алгебраическое уравнение для  $U_1$ , результаты численного решения которого при  $\alpha = 1/2$  и  $3/2$  показаны на рис. 6. Величины  $U_1$  и  $U_2$  могут быть связаны с экспериментально измеряемыми параметрами спектров РЭМЭ (рис. 5): расстояние между линиями  $\Delta E_{AB}$  должно быть пропорционально напряжению  $U_1$ , а абсолютное положение низкоэнергетического пика  $E_A$  — напряжению  $U_2$ .

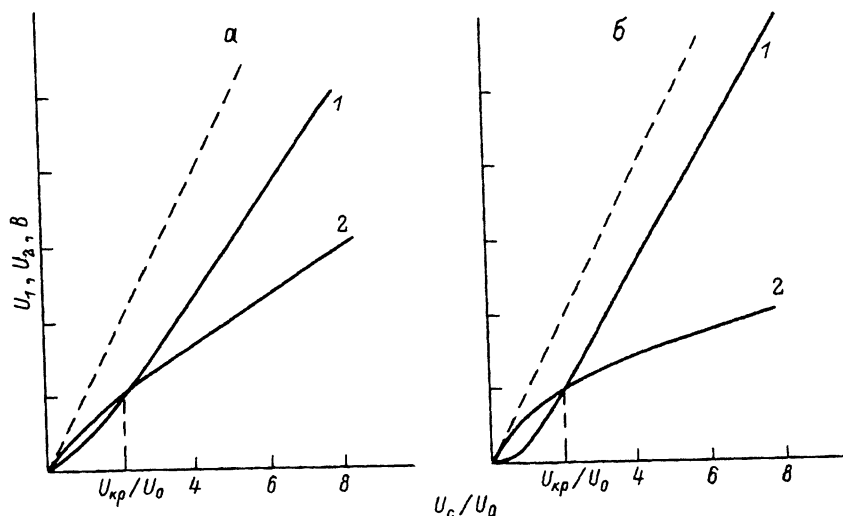


Рис. 6. Зависимости величин  $U_1$  (1) и  $U_2$  (2) от напряжения  $U_c$ , рассчитанные в соответствии с (8).

$a - \alpha = 1/2$ ,  $b - \alpha = 3/2$ .

Экспериментальные зависимости параметров спектров РЭЭМЭ  $E_A$  и  $\Delta E_{AB}$  представлены на рис. 7,  $a, б$  (для поверхности тавтала и меди соответственно). Как в экспериментальных, так и в теоретических зависимостях  $U_1$  и  $U_2$  от  $U_c$  видны две области, разделенные точкой пересечения кривых (обозначим ее  $U_{кр}$ ): при малых  $U_c \ll U_{кр}$  практически все падение напряжения сосредоточено в вакуумном промежутке ( $U_2 \sim U_c \gg U_1$ ). Физически это обусловлено его большим сопротивлением  $R_v \sim 1/\sqrt{U_c}$  при малых  $U_c$ . При  $U_c \gg U_{кр}$  ситуация обратная,  $R_v < R_0$ : для теоретических зависимостей в этой области наблюдается медленный рост  $U_2$ , экспериментальная величина  $E_A$  при этом при-

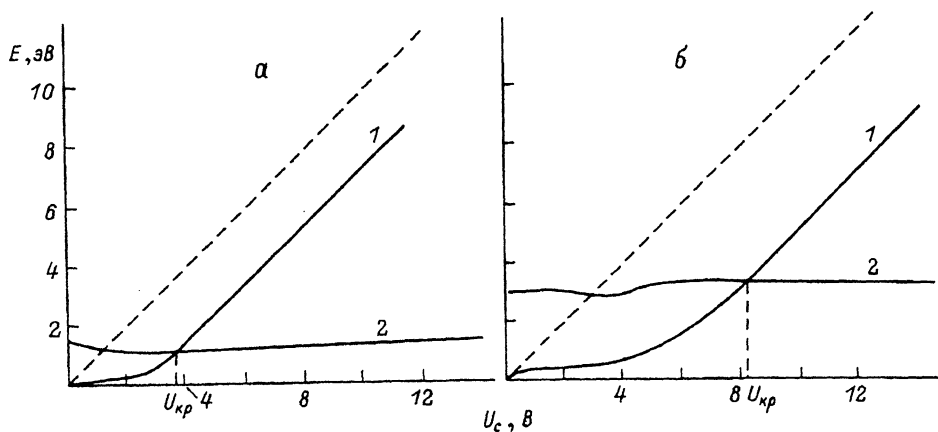


Рис. 7. Экспериментальные зависимости величин  $\Delta E_{AB}$  (1) и  $E_A$  (2) спектров РЭЭМЭ от напряжения  $U_c$ .

$a$  — исходная поверхность тавтала,  $б$  — исходная поверхность меди.

близительно выходит на насыщение. Учитывая очень приближенный характер использованной модели, описанное соответствие теории и эксперимента следует признать удивительным, свидетельствующим об адекватности заложенных в модели физических представлений природе происходящих при РЭЭМЭ процессов. Добиться лучшего количественного согласия с экспериментом можно будет, используя в дальнейшем более реалистические зависимости  $U_1(I)$  и  $U_2(I)$  как для поверхностного слоя твердого тела, так и для вакуумного промежутка. В частности, это относится к учету в некоторых случаях полупроводниковых свойств контактов металл-окисел [19]. Выход экспериментальных зависимостей  $E_A(U_c)$  не из нуля можно объяснить различием в работах выхода образца и материала сетки. Этот эффект имеет место, в частности, в диодах [29] и приводит к отличной от нуля разности потенциалов между электродами даже при  $U_c = 0$ .

Отметим еще одну интересную особенность полученных выше теоретических выражений для  $U_1$  и  $U_2$ . Как следует из (8'),  $U_0 \sim 1/a^2$ , а величина  $U_{кр}$ , полученная из численных расчетов, составляет  $U_{кр} = 2U_0$  (она не зависит от  $\alpha$ ). Поэтому с ростом толщины поверхностного слоя  $a$  точка пересечения кривых  $U_1$  и  $U_2$  должна смещаться в область меньших значений  $U_c$ . Можно дать приближенную оценку величин  $U_{кр}$  и  $U_0$ , положив в (8')  $a = 20 \text{ \AA}$  и  $l = 0.1 \text{ см}$ . Удельное сопротивление окислов металлов  $\rho_0$  меняется в широких пределах от  $10^3$  до  $10^{10} \text{ Ом}\cdot\text{см}$  [24] в зависимости от степени дефектности и стехиометрии состава. Приняв для  $\rho_0 \sim 5 \cdot 10^9 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ , находим с помощью (8') для  $U_0 \sim 2.5 \text{ В}$ , что  $U_{кр} = 2U_0$  составит  $\sim 5 \text{ В}$ . Экспериментальные результаты, полученные для поверхностей тантала и меди (рис. 7), демонстрируют хорошее согласие с теоретическими оценками величины  $U_{кр}$ . Сдвиг величины  $U_{кр}$  в сторону больших значений  $U_c$  при ионной чистке поверхности тантала (рис. 7,а) и движение  $U_{кр}$  в сторону меньших значений  $U_c$  при окислении поверхности меди (рис. 7,б) также подтверждают правильность использованных модельных подходов для интерпретации спектров РЭЭМЭ.

Основные результаты настоящей работы сводятся к следующему.

1. Экспериментально и теоретически показано, что спектры медленных электронов, возбужденные мягким рентгеновским излучением (РЭЭМЭ), несут информацию о валентных и более глубоких электронных состояниях в твердом теле. Получено выражение для расчета формы спектров РЭЭМЭ.

2. Установлена высокая чувствительность спектров РЭЭМЭ к состоянию поверхности и показана возможность получения из спектров РЭЭМЭ информации о взаимодействии медленных электронов с поверхностью твердого тела. Понимание физической сущности влияния поверхности на спектры РЭЭМЭ может иметь прикладное значение вследствие большой аналогии в происхождении спектров РЭЭМЭ и ВЭЭ.

3. Предложена методика съемки спектров РЭЭМЭ, позволяющая разделять «поверхностные» и «глубинные» электроны.

4. Предложена модель, связывающая параметры спектров РЭЭМЭ с характеристиками поверхности, что позволяет использовать эти спектры для анализа состояния поверхности твердого тела и ее взаимодействия с адсорбатом на поверхности.

## Список литературы

- [1] Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник. М.: Химия, 1984. 256 с; Нефедов В.И., Черепин В.Т. Физические методы исследования поверхности твердых тел. М.: Наука, 1983. 296 с.
- [2] Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии Под ред. Д.Бриггса и М.П.Сиха. М.: Мир, 1987. 600 с.
- [3] Вагг У. // Solid St. Com. 1976. V. 19. N 7. P. 669-671.
- [4] Бобыкин Б.В., Невинный Ю.А., Чезганова А.Я., Якимович В.И. // ЖТФ. 1977. Т. 47. № 10. С. 2132-2143.
- [5] Бобыкин Б.В., Любов С.К., Невинный Ю.А. // Изв. АН Каз. ССР. Сер. физ. 1985. № 2. С. 28-31.
- [6] Бобыкин Б.В., Любов С.К., Невинный Ю.А. // Изв. АН Каз. ССР. Сер. физ. 1985. № 4. С. 3-6.
- [7] Бобыкин Б.В., Любов С.К., Невинный Ю.А. // ЖТФ. 1988. Т. 58. № 8. С. 1524-1529.
- [8] Бобыкин Б.В., Любов С.К., Невинный Ю.А. // Поверхность. 1992. № 9. С. 71-75.
- [9] Козаков А.Т., Никольский А.В., Рабинович М.М., Кузьменко Г.И. // Деп. ВИНТИ. 1984. № 3761/84.
- [10] Козаков А.Т., Никольский А.В., Рабинович М.М., Сергиенко И.А. // Деп. ВИНТИ. 1984. № 3762/84.
- [11] Евдокимов Ю.А., Колесников В.И., Козаков А.Т., Кравченко В.Н., Никольский А.В. // Вестник машиностроения. 1985. № 2. С. 33-38.
- [12] Румш М.А., Шемелев В.Н. // ФТТ. 1963. Т. 5. № 1. С. 71-77.
- [13] Савинов Е.П., Шемелев В.Н., Румш М.А. // ПТЭ. 1969. № 2. С. 231.
- [14] Денисов Е.П., Шемелев В.Н., Межевич А.Н., Румш М.А. // ФТТ. 1964. Т. 6. № 9. С. 2569-2573.
- [15] Савинов Е.П., Шемелев В.Н. // РиЭ. 1970. Т. 15. № 7. С. 1532-1554.
- [16] Находкин Н.Г., Мельник П.В. // РиЭ. 1961. Т. 6. № 7. С. 1209-1210.
- [17] Находкин Н.Г., Мельник П.В. // РиЭ. 1963. Т. 8. № 2. С. 303-310.
- [18] Новое в исследовании поверхности твердого тела. В. 2 / Под ред. Т.Джайя-девай и Р.Ванселева. М.: Мир, 1977. 370 с.
- [19] Као К., Хуанг В. Перенос электронов в твердых телах. М.: Мир, 1984. 350 с.
- [20] Бронштейн И.М., Сегаль Р.Б. // ФТТ. 1959. Т. 1. № 10. С. 1489-1499.
- [21] Бронштейн И.М., Проценко А.Н. // РиЭ. 1970. Т. 15. № 4. С. 805-811.
- [22] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. Т. 3. М., 1963. 702 с.
- [23] Гольдбергер М., Ватсон К. Теория столкновений. М.: Мир, 1967. 815 с.
- [24] Елютин В.П., Павлов Ю.А., Поляков В.П., Шеболдаев С.Б. Взаимодействие окислов металлов с углеродом. М.: Metallургия, 1976. 360 с.
- [25] Барьяхтар В.Г., Зароченцев Е.В., Колесников В.В. // Физики и техника высоких давлений. 1991. Т. 1. № 2. С. 223-232.
- [26] Павлов А.Н., Положенцев Е.В., Колесников В.В. // ФММ. 1983. Т. 56. № 5. С. 896-901.
- [27] Шульман А.Р., Фридрихов С.А. Вторично-эмиссионные методы исследования твердого тела. М.: Наука, 1977. 551 с.
- [28] Тамм И.Е. Основы теории электричества. М.: Наука, 1989. 504 с.
- [29] Дулин В.Н. Электронные приборы. М.: Энергия, 1977. 423 с.

Ростовский-на-Дону государственный университет  
НИИФ

Поступило в Редакцию  
14 июля 1993 г.