

УДК 543.42:541.183

Низкоэнергетическая пороговая электронная спектроскопия для изучения химического состояния и контроля чистоты поверхности твердых тел

Б. М. Зыков, Ю. И. Нардая, А. М. Сабельников

БОРИС МИХАЙЛОВИЧ ЗЫКОВ — кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией Сухумского физико-технического института (СФТИ) Область научных интересов: электронные методы анализа, химия поверхности.

384914 Сухуми, Абхазия, Агудзера-300, СФТИ, тел. (995-122) 56-3-45

ЮРИЙ ИЛЛАРИОНОВИЧ НАРДАЯ — кандидат физико-математических наук, член-корреспондент Академии наук Абхазии, ведущий научный сотрудник СФТИ. Область научных интересов: электронные методы анализа, химия поверхности.

380008 Тбилиси, Грузия, ул. Руставелли, д. 52, СФТИ, тел. (995-32)15-83-80, 79-42-23;
факс (995-32)99-69-13.

Список сокращений

АТП — анализатор тормозящего поля
ВЗ — валентная зона
ДМЭ — дифракция медленных электронов
ИВЭ — истинно-вторичные электроны
ИП — источник питания
КРП — контактная разность потенциалов
НРЭ — неупругое рассеяние электронов
НЭС — низкоэнергетическая спектроскопия
ОРЭ — обратнорассеянные электроны
ОУР — обратное упругое рассеяние
ПСИВЭ — пороговая спектроскопия истинно-вторичных электронов
ПЭС — пороговая электронная спектроскопия
РУРМЭП — резонансное УР медленных электронов на плазмонах
РФЭС — рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

СД — синхронный детектор
СИВЭ — спектроскопия истинно-вторичных электронов
СПИ — спектроскопия потенциалов исчезновения
СППОЭ — спектроскопия потенциалов появления Оже-электронов
СПТ — спектроскопия полного тока
СПЭЭ — спектроскопия потерь энергии электронов
СУРЭ — спектроскопия (спектр) упругорассеянных электронов
УР — упругое рассеяние
УРЭ — упругорассеянные электроны
УФЭС — УФ-фотоэлектронная спектроскопия
ЭОС — электронная Оже-спектроскопия.
ЭС — электронная спектроскопия
ЭСХА — электронная спектроскопия для химического анализа

Предложены в сто раз более чувствительные, чем Оже-спектроскопия, пороговые методы низкоэнергетической ($0 + 30$ эВ) спектроскопии упругорассеянных и истинно-вторичных электронов для исследования энергетической электронной структуры валентной зоны с целью определить химическое состояние пленок на поверхности твердых тел и контроля атомной чистоты поверхности.

Показана возможность реализации методов в стандартных Оже-спектрометрах или низковольтных электронографах путем незначительной модернизации схем питания, регистрации спектров и коммутации режимов работы электронной пушки и анализатора энергии электронов.

Описаны теоретические основы методов и приведены примеры расшифровки спектров для чистой поверхности монокристаллов переходных металлов и случаев применения одного (кислорода) и двух (кислорода и цезия) химически активных адсорбатов, в том числе с определе-

нием условий полимеризации и металлизации адсорбатов. Рассмотрена зависимость спектров от степени совершенства реальной поверхности монокристалла.

Предложено совместное применение методов для разделения в островковых пленках аморфных и упорядоченных состояний, в том числе с одной и той же энергией химической связи с подложкой и при таких малых концентрациях адсорбата, когда еще не информативен метод дифракции медленных электронов.

Введение

Исследование поверхности твердых тел важно для многих областей в электронике, при прямом преобразовании тепловой, солнечной и химической энергии в электрическую, в катализе и др. Для выбора условий получения и сохранения необходимого для соответствующих приборов или технологии химического состояния поверхности нужны методы изучения поверхности. Таких методов достаточно много [1, 2], что

свидетельствует, с одной стороны, о многообразии явлений на поверхности, с другой — об ограниченной возможности каждого из них. К сожалению, большинство методов являются или разрушающими, или несут значительную часть информации из объемных слоев вещества, а химическое состояние поверхности определяется верхним слоем, составляющим лишь незначительную часть подвергающегося исследованию вещества, т.е. вносящим в интегральные данные лишь небольшой вклад.

Химическое состояние верхнего слоя атомов даже однородной и достаточно совершенной поверхности может отличаться от химического состояния второго и последующих приповерхностных слоев. Так, атомы третьего приповерхностного слоя часто уже не участвуют в катализе [3]. Это характерно и для процессов в низкоэнергетической электронике. Еще более сложная картина наблюдается в случае дефектной или химически неоднородной поверхности, например, на поликристаллах и сплавах [4, 5]. Поэтому многие из методов, используемых для химического анализа твердых тел, в частности различные модификации спектрального и рентгеноструктурного анализов, масс-спектрометрии, электронографии и даже электронная Оже-спектроскопия (ЭОС) [6—10], применительно к изучению самого верхнего слоя атомов дают не адекватную состоянию этого слоя информацию. Переход в наиболее широко применяемой для этих целей ЭОС к наклонному зондированию для уменьшения глубины исследуемого слоя чаще всего не приводит к желаемым результатам в определении химического состояния поверхности из-за многостадийности Оже-процесса [5, 6]. Использование же ЭОС при сравнении с эталонами часто наталкивается на непреодолимые трудности с метрологическим обеспечением.

Применение методов неразрушающего анализа с зондированием излучением, например рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) (то же, что и электронная спектроскопия для химического анализа (ЭСХА)) или ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС) [6—10] часто малоинформативно, во-первых, из-за существования только одного канала рассеяния вторичных электронов — ионизации, во-вторых, из-за невозможности варьировать энергию E зонда и таким образом повышать чувствительность этих методов переходом к пороговой ионизации электронных уровней [11] и, в-третьих, из-за большой энергии зонда, приводящей к ионизации внутренних электронов (остовных уровней), энергия которых при изменении химического состояния часто мало изменяется, в отличие от энергии внешних (валентных). Наиболее подходящей для указанной цели в этой группе методов является УФЭС с энергией возбуждения $10 \div 40$ эВ. Однако и в этом случае указанные первый и второй недостатки остаются в силе.

Использование зонда, позволяющего реализовать одновременно несколько каналов рассеяния электронов, хотя и усложняет интерпретацию экспериментальных данных, значительно повышает информативность метода. Это становится равносильным применению как бы нескольких методов одной природы в одном приборе. Для решения поставленной задачи более всего подходит электронный пучок. Применяя далее квантовый подход к описанию явлений элек-

трон-электронного (в том числе и химического) взаимодействия на уровне атомов, заметим, что согласно основам электродинамики электроны (являющиеся фермионами) взаимодействуют путем обмена фотонами (бозонами). Отсюда следуют два важных факта, необходимых для последующих рассуждений. Во-первых, электрон способен отдавать свою кинетическую энергию по частям и, во-вторых, он не может внедряться в электронную систему атома. Из первого следует возможность существования при взаимодействии электронов одновременно нескольких каналов рассеяния, а из второго — невозможность столкновения электронов по классическому варианту. Кроме того, при работе с электронным пучком можно легко изменять его энергию E_p и тем самым иметь возможность порогового возбуждения процессов рассеяния. Переход же к малым E_p , не возбуждающим в атомах остовных уровней электронов, позволяет зондировать только валентную зону (ВЗ) твердого тела, ответственную за химическое состояние. Таким образом, для изучения химического состояния поверхности твердых тел мы пришли к идее создания методов низкоэнергетической пороговой электронной спектроскопии (НЭПЭС).

В последнее время получили большое развитие методы ЭС с использованием для анализа сверхнизких энергий — от единиц до сотен миллиэлектрон-вольт. Эти методы, например спектроскопия потерь энергии электронов (СПЭЭ) высокого разрешения, позволяют изучать на поверхности твердого тела фононы и колебательные уровни молекул. Однако сложность соответствующих приборов с обязательным наличием монохроматора для первичного пучка электронов и дисперсионного анализатора энергии вторичных электронов, как и высокая стоимость, часто ограничивают их применение в лаборатории. Мы разработали новые методы НЭПЭС — упругорассеянных (НЭСУРЭ) и истинно-вторичных (НЭПСИВЭ) электронов, реализация которых возможна на базе Оже-спектрометра с 4^x -сеточным анализатором тормозящего поля (АТП) или с дисперсионным, например, типа «цилиндрическое зеркало» [12, 13]. В этой работе рассмотрено применение только АТП.

Экспериментальный прибор

В приборе с АТП, кроме указанных методов ЭОС, НЭСУРЭ и НЭПСИВЭ, возможна реализация и других методов электронной спектроскопии: СПЭЭ, в том числе и в низкоэнергетическом варианте, применяемой иногда в качестве самостоятельного метода для изучения химического состояния; дифракции медленных электронов (ДМЭ) для структурного анализа монокристаллических подложек и упорядоченных пленок; контактной разности потенциалов (КРП) в варианте Андерсона для определения изменения работы выхода электрона с поверхности $\Delta\phi$. При желании возможно также применение следующих методов: спектроскопии полного тока (СПТ), представляющей пороговую спектроскопию тока через образец (при этом не требуется анализатор энергии электронов); низкоэнергетической дифференциальной спектроскопии истинно-вторичных электронов (НЭДСИВЭ) — НЭ-аналога ЭОС; методов, обратного НЭСУРЭ (с реги-

страший в первичных электронах) и обратного НЭПСИВЭ (с регистрацией в неупругорассеянных электронах (НРЭ)). Для традиционной ЭОС в приборе предусмотрена наклонная к плоскости образца на 20° электронная пушка. Таким образом, наличие АТП и усовершенствование схем питания, коммутации режимов работы и регистрации спектров позволяют на одном приборе осуществлять практически все известные методы исследования поверхности с электронным возбуждением.

Схема коммутации методов представляет систему из пяти делителей напряжения U , пяти источников питания (ИП), схемы развертки на АТП, переключателей сеток АТП и напряжения модуляции U_m . Регистрация основана на методе электронного дифференцирования кривой задержки тока обратнорассеянных электронов (ОРЭ) на коллектор или тока через образец (в СПТ). Каждый из делителей заранее настраивается на определенный режим работы пушек и АТП в ДМЭ, КРП, СПЭЭ или ЭОС (с центральной пушкой), ЭОС с наклонной пушкой и методах НЭС. На рис. 1 приведена блок-схема коммутации стандартных для таких приборов режимов работы в ДМЭ, КРП и ЭОС. Коммутация методов НЭС после настройки соответствующего делителя напряжения с питанием электродов центральной пушки от положительного полюса источника с $U_{max} = 1600$ В и $I \geq 2,5 \cdot 10^{-3}$ А осуществляется переключением сеток АТП, U_m и соответствующих ИП. Например, в НЭСУРЭ источник питания с отрицательным напряжением для E_p и развертки один и тот же, U_m приложено к образцу, сетки — в режиме анализатора энергии; в НЭПСИВЭ — то же, но сетки АТП заземлены; в НЭСПЭЭ U_m переносится на катод пушки и к последнему подключается отдельный ИП для малых E_p . Во всех методах для компенсации начального напряжения развертки и возможного перево-

да его в положительную полярность (для регистрации спектров вблизи $E = 0$) применяется отдельный источник питания. Схема развертки, кроме этого, имеет три скорости и возможность остановки на любом напряжении, сброса на нуль или начальное U и работы в режиме реверса. Источник высокого напряжения, используемый в описанных методах, можно применять и в ЭОС с различными пушками (в отрицательной полярности), но удобнее для этой цели иметь отдельный. Поскольку большая часть НРЭ в пространстве сосредоточена в основном вокруг зеркально отраженного пучка (поскольку, как и УРЭ, они тоже дифрагируют), то возможность работы в СПЭЭ и НЭСПЭЭ предусмотрена лишь для центральной пушки. В ДМЭ и КРП применяется другой ИП в положительной полярности с $U_{max} = 500 + 600$ В и $I \geq 0,5$ А. Его применяют и для прогрева образца электронной бомбардировкой. В последних методах используют более рациональную, чем классическая, схему питания пушки и АТП [14].

Методы ЭОС, ДМЭ, КРП, СПЭЭ и СПТ, а также принципы регистрации спектров и требования, предъявляемые к вакуумной системе, рабочим условиям, способам приготовления образцов, получению атомно-чистой поверхности и источникам адсорбатов, здесь не описаны, поскольку стали уже стандартными. Сведения о них можно найти в [1, 2, 6, 7, 14—19].

Низкоэнергетическая спектроскопия упругорассеянных электронов

Технические особенности метода

НЭСУРЭ является низкоэнергетической модификацией спектроскопии потенциалов исчезновения (СПИ) [1, 13, 20]. Под низкими понимаются величи-

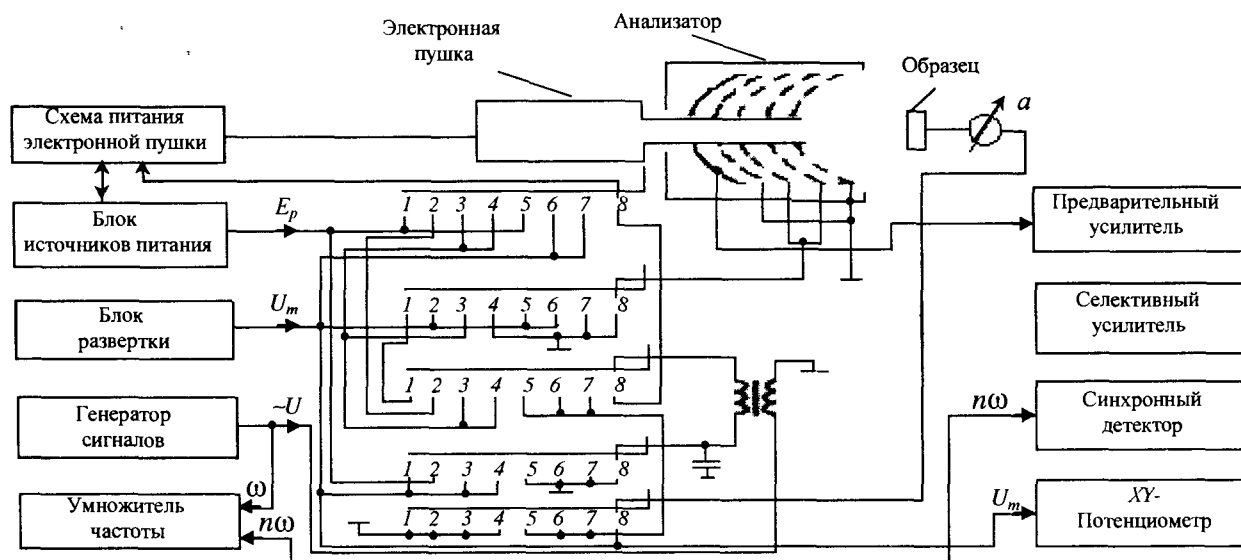


Рис. 1. Блок-схема коммутации режимов низкоэнергетической спектроскопии:

1 — общая вторично-электронная спектроскопия (Оже-спектроскопия); 2 — спектроскопия потерь энергии электронов; 3 — спектроскопия истинно-вторичных электронов; 4 — спектроскопия упругорассеянных электронов (во вторичных электронах) — НЭСУРЭ; 5 — пороговая спектроскопия истинно-вторичных электронов — НЭПСИВЭ; 6 — спектроскопия упругорассеянных электронов, обратная НЭСУРЭ (в первичных электронах); 7 — пороговая спектроскопия неупругорассеянных электронов, обратная НЭПСИВЭ; 8 — пороговая спектроскопия тока через образец (спектроскопия полного тока СПТ)

ны E_p , меньшие энергии связи E_b атомных электронов на верхнем остоном уровне, отсчитанном от уровня Ферми E_F . Таким образом, с помощью НЭСУРЭ зондируется только валентная зона. Оба эти метода являются пороговыми, поскольку $E_p = U$ развертки = U АТП. Модификация заключается еще и в отказе от применения постоянного потенциала смещения ΔU на сетках АТП для пропускания УРЭ. Предлагаемый в [1, 13, 20] ΔU 1,5 + 3 В (по аналогии с ДМЭ) оказывается излишним, поскольку U_m , накладываемое на ОРЭ (прикладываемое к образцу), и создает на АТП энергетическую щель. Кроме того, кратность дифференцирования кривой распределения ОРЭ по энергии $N(E)$ увеличена до четырех. Это позволяет улучшить разрешение тонкой структуры спектров в рамках разрешающей способности АТП, определяемой в НЭСУРЭ шириной его энергетической щели, т.е. в основном величиной U_m . Распределение $N(E)$ электронов относительно максимумов плотности их состояний на атомных уровнях или полосах в зонах твердого тела является экспоненциальным, что характерно для любых сильносвязанных систем, в том числе и квантовых, к которым относятся кристаллическое твердое тело и упорядоченные пленки химических соединений на его поверхности. Поэтому многократное дифференцирование кривой $N(E)$ не приводит к появлению в спектре ложных пиков, в отличие от термодинамических $N(E)$, например, термоэлектронов вблизи нагретого катода, описываемых гауссовской кривой, имеющей точки перегиба. Таким образом, любой пик в СУРЭ является отражением физической природы вещества.

В отличие от ЭОС и СПЭЭ, в НЭСУРЭ перенос U_m на образец дает возможность регистрировать $N(E)$ вторичных электронов в области разброса по энергии электронов катода пушки. Насколько это важно, будет показано ниже. Исследователя не должно настораживать то, что в НЭСУРЭ производится регистрация УРЭ именно во вторичных электронах. Во-первых, разделение ОРЭ на первичные (УРЭ и НРЭ) и вторичные (ИВЭ), принятое в классической физике и электронной оптике, чисто условно. На самом деле согласно основам электродинамики после обмена фотонами все электроны вторичны и принципиально неразличимы. Во-вторых, согласно квантовой теории рассеяния применительно к твердому телу возможно равноправное существование двух механизмов обратного УР (ОУР) — надбарьерного (одностадийного), регулируемого принципом Паули, и релаксационного (двухстадийного), дополнительно регулируемого правилами изменения орбитального квантового числа при возбуждении и релаксации. Очевидно, что и по второму механизму также возможен выход электрона из твердого тела с той же энергией, что и у первичного. В-третьих, согласно принципу дополнительности во взаимосвязанных процессах увеличение по каким-либо причинам выхода НРЭ и ИВЭ приводит к уменьшению выхода УРЭ, и наоборот [21]. Следовательно, технически спектр упругорассеянных электронов (СУРЭ) во вторичных электронах с точностью до полярности и уровня фона идентичен СУРЭ в первичных за исключением из последнего термодинамического $N(E)$ (разброса по энергии) электронов вблизи катода пушки. Этот разброс для подобных приборов, работающих без монохроматора с пушкой на прямо-

накальном V-образном катоде из вольфрамовой проволоки марки ВА диаметром 0,1 мм и длиной 13 мм при токе 1,6 А, измеренный по второй производной СПТ, составляет 1,7 эВ.

Регистрация только УРЭ осуществляется в НЭСУРЭ благодаря применению одного и того же источника питания для изменения E_p и U развертки на АТП. Очевидно, что этим (и только в этом методе) осуществляется уникальная возможность для АТП работать не в пороговом, как обычно, а в дисперсионном режиме. Благодаря этому значительно уменьшается уровень каскадного фона от ОРЭ с $E < E_p$, перегружающий тракт детектирования и обычно неизбежный для АТП как порогового фильтра. Неизменность настройки пушки при изменении E_p достигается «подвешиванием нуля» ее ИП на выходное напряжение ИП развертки (и, значит, E_p). Для увеличения псевдодисперсии СУРЭ (обычно до 25 В) записывается на всю длину диаграммного листа бумаги по оси «X» двухкоординатного самопишущего потенциометра. Для увеличения точности отсчета энергии скорость развертки выбирается в соответствии в постоянными времени τ цифрового вольтметра и синхронного детектора (СД) (0,1 с) и составляет 5 В/мин. Отсчет энергии пиков в СУРЭ производится в ручном режиме запуска цифрового вольтметра с фиксацией на табло измеренного U после отключения запуска. При этом точность отсчета энергии (точность фиксирования вершины пика) для указанных скорости развертки и τ составляет 0,05 эВ. При необходимости более точного отсчета перо пишущего устройства устанавливается на пик в СУРЭ при остановленной развертке. Для записи спектров рекомендуется применять двухполярный СД (например, типов СД-1 или В9-2), поскольку встроенный в селективный усилитель У2-8 синхронный детектор регистрирует как максимумы, так и минимумы в одной полярности, но зато удобен при необходимости определения в СУРЭ уровня фона (см. ниже). В качестве селективного усилителя можно применять и селективный вольтметр, например, типа В6-9. Для улучшения восприятия кинетики изучаемых процессов рекомендуется многоцветная запись нескольких спектров из общей начальной точки на одном листе диаграммной бумаги.

Из-за того, что в НЭСУРЭ полезный сигнал в 100—300 раз выше, чем в ЭОС, оказывается возможным наряду с увеличением кратности дифференцирования дополнительно снизить еще и U_m до 0,5—0,7 В. В результате уменьшается ширина энергетической щели АТП, и тем самым повышается его разрешающая способность. Кроме того, заземляется средняя точка модулирующего трансформатора. На дисперсию влияет естественная ширина пиков: так, пики от плазмонов всегда шире пиков от химических связей.

Для правильного выбора полярности записи СУРЭ вначале записывается спектр до значений E , включая E_b электронов верхних остоных уровней в атомах подложки (35—70 эВ). По пикам от этих уровней и устанавливается требуемая полярность записи (положительными экстремумами вверх). Можно также воспользоваться и другим способом — установить для предварительно очищенной подложки, сильно покрытой активным газом, например кислородом, направление записи пика при 0 В экстремумом вверх (см. ниже). Выбор четной производной для НЭСУРЭ обу-

словлен соответствием регистрируемых пиков пикам в $N(E)$ УРЭ, которому для указанной выше настройки АТП соответствует недифференцированный пороговый спектр. Выбор максимальной кратности дифференцирования ограничивается учетом отношения сигнал/шум. Обычно в НЭСУРЭ применяют 4-кратное дифференцирование, но для выявления особенностей на несимметричных относительно максимума или ступенчатых ветвях пиков приемлемо и 6-кратное. В отличие от пороговых в дифференциальных методах (т.е. с $E_p = \text{const}$) при установлении соответствия пиков дифференцированного спектра физическим процессам для АТП следует выбирать нечетную производную недифференцированного спектра, являющегося в этих случаях кривой задержки. Распределение $N(E)$ тогда представляет первая производная этой кривой. Поэтому в ЭОС, СПЭЭ или НЭСПЭЭ при необходимости сопоставления пиков в спектрах соответствующим процессам, приводящим к выходу электронов в вакуум, в отличие от традиционного для АТП двухкратного, часто применяют и трехкратное дифференцирование кривой задержки [22].

Удобство применения НЭСУРЭ заключается еще и в том, что при определении энергии ОРЭ и в частности, E_b нет необходимости в учете ϕ . Этим данный метод выгодно отличается от наиболее близкой к нему по энергии возбуждения УФЭС.

Основы интерпретации спектров УРЭ

Интерпретация СУРЭ основана на квантовой теории рассеяния при электрон-электронном взаимодействии. Выход ОУР-электронов регулируется квантовыми правилами запрета — принципом Паули и правилами изменения орбитального квантового числа при возбуждении и релаксации. Распределение обратнорассеянных электронов в пространстве регулируется пространственной направленностью атомных орбиталей, т.е. магнитным квантовым числом. Для твердого тела, если оно имеет периодическую структуру на атомном уровне, ОУР-электроны могут еще и дифрагировать. Поэтому на их распределение в пространстве накладываются еще и условия Вульфа—Брэгга. Таким образом, если E_p меньше пороговой для возбуждения атомного электрона (для внутри- или межзонного перехода), но равна E_b невозбужденного электрона в атоме, то должно наблюдаться сильное ОУР, т.е. максимумы в СУРЭ. Это обусловлено малой плотностью свободных состояний на уровне Ферми (по определению), куда в этом случае могло бы происходить возбуждение электрона, и принципом Паули.

При пороговом для возбуждения электронных переходов значениях E_p оба электрона — первичный и атомный — оказываются после взаимодействия в свободных до этого состояниях валентной зоны выше E_F . Этому соответствует в пороговом спектре ОРЭ минимум. Это явление и дало название методу СПИ, являющемуся основой НЭСУРЭ.

При очень малых значениях E_p вблизи нуля, когда электроны атомов почти не возбуждаются, т.е. E_p меньше E_b электронов самого верхнего относительно дна валентной зоны максимума плотности заполненных состояний, вероятность переходов мала и становится возможным захват первичных электронов в свободные состояния ВЗ. В случае нейтральных атомов при этом

происходит образование квазистационарного отрицательного иона в основном состоянии [21]. Такое состояние называют *автоотрывным*. Для твердого тела в цели образца при этом станет регистрироваться увеличение тока, а на коллекторе, естественно, его уменьшение, соответствующее уменьшению обратного рассеяния. Если происходит захват внешнего электрона положительным ионом, такое состояние называют *автоионизационным*. Часто оба состояния называют автоионизационными [23].

При пороговом для плазмонов значении E_p первичный электрон после возбуждения плазмона, имея уже в результате этого $E = 0$, остается в свободном состоянии в ВЗ, как и при возбуждении внутри- или межзонного перехода. Но в процессах релаксации энергия девозбуждения с большой вероятностью передается самым внешним (относительно дна ВЗ) электронам. Этим, в частности, и объясняется большая вероятность Оже-переходов типа XVV. В связи с этим и исходя из большого различия во временах жизни плазмонов ($\leq 10^{-16}$ с) [24] и возбужденных состояний электронов в валентной зоне ($\geq 10^{-8}$ с) [11], т.е. с учетом возникновения и распада плазмонов в возбужденных атомах, наиболее вероятно передача энергии их девозбуждения электронам в свободных состояниях ВЗ выше E_F , т.е. как бы «бывшим первичным». Это явление, называемое резонансным упругим рассеянием медленных электронов на плазмонах (РУРМЭП) [19], и приводит при пороговом возбуждении плазмонов к появлению в СУРЭ дополнительных максимумов. При этом последующий минимум, если только он не совпадает с дифракционным, для плазмонов должен записываться на уровне фона. Фон легко определить путем повторной записи в обратной полярности от одного начала того же спектра с теми же коэффициентами усиления.

Кроме того, существуют пороги, связанные с дифракционными условиями Вульфа—Брэгга. Главным принципом выделения соответствующих им пиков в СУРЭ пока является наблюдение уменьшения интенсивности дифракционных пиков от нагретого образца по сравнению с менее нагретым при условии сохранения неизменным химического состояния поверхности. Убедиться в последнем условии можно, наблюдая за поведением других пиков от химических связей или плазмонов. Помимо этого, следует учитывать, что для чистой поверхности первый дифракционный пик наблюдается при энергии, примерно равной усредненному внутреннему потенциалу кристаллической решетки. При значительном увеличении E_p (на десятки эВ), т.е. при переходе к методу СПИ [2, 13, 20], возможно также появление в СУРЭ «лишних» пиков ДМЭ, связанных с уменьшенной относительно 180° апертурой АТП, которая в этих случаях может приводить к попаданию на коллектор из-за его внешней границы рефлексов высших порядков вследствие стягивания картины ДМЭ к центру при увеличении E_p . Прямым доказательством дифракционной природы некоторых пиков в СУРЭ явилось бы сравнение спектров от кристаллической и аморфной поверхностей образцов одной химической природы. Однако приготовление чистых аморфных образцов весьма затруднительно, а аморфизированная, например ионным пучком инертного газа, поверхность восстанавливает кристаллическую структуру уже при слабом нагревании. Без нагревания очистить поверхность весьма проблематично.

При образовании на подложке упорядоченных пленок со структурой, отличной от структуры подложки, появляются новые дифракционные пики от пленки. При этом же изменяется потенциал поверхности и энергия первого дифракционного пика от пленки обычно определяется энергиями несвязывающих орбиталей адсорбата, поляризованных атомами подложки. Интенсивность дифракционного пика от подложки при этом падает из-за экранирования, а от пленки растет и зависит от степени покрытия θ , определяемой отношением концентраций атомов (или молекул) пленки и подложки.

Спектр УРЭ от совершенной чистой поверхности

Рассмотрим спектр УРЭ от бездефектной атомно-чистой плотноупакованной (ПУ) грани монокристалла переходного металла Me с ОЦК-решеткой, например

W(110) [25] (рис. 2, 1) При 0 В наблюдается глубокий автоионизационный минимум. Далее с ростом E_p наблюдаются два максимума (пика) при 0,15 и 1,0 В от собственных поверхностных состояний электронов Me в ВЗ, соответствующих непокрытым и перекрытым в δ -связях Me—Me поверхностным d -орбиталям атомов подложки. δ -Связи образуют на поверхности и в объеме переходных металлов плотноупакованные ряды атомов. При увеличении E следует ожидать появления пика от электронов заполненных объемных состояний в ВЗ. Его интенсивность должна быть связана со степенью экранирования второго слоя атомов поверхностными. Естественно, что для ПУ-грани она наибольшая [для грани (110) ОЦК экранирование второго слоя составляет 91%], а для «менее плотных» граней, например (100), (112) или (111) ОЦК, сквозь поверхностный слой «просвечивает» и второй слой атомов.

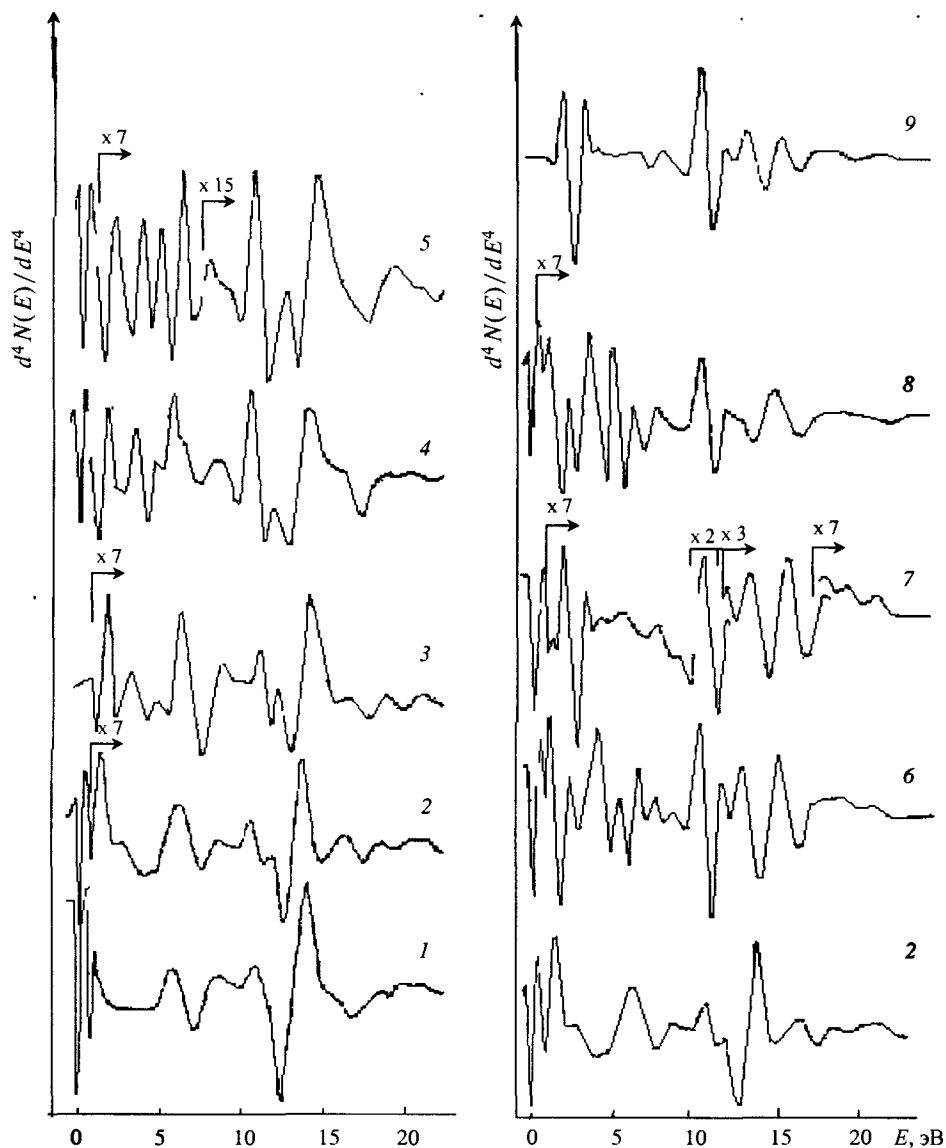


Рис. 2. Спектры упругого рассеяния электронов от различных химических состояний атомного кислорода на W(110):

1 — чистые бездефектные участки подложки; 2 — участки с преобладанием террас после очистки; 3 — участки с преобладанием объемных дефектов после очистки; 4 — бездефектная структура субоксида W_3O ; 5 — структура W_3O дополнительно на террасах; 6 — $W_3O + 0,75$ упорядоченного монослоя атомов O сверху; 7 — $W_3O + 1$ упорядоченный монослой атомов O сверху; 8 — оксид W_2O ; 9 — оксид W

Следовательно, от грани (110) ОЦК не следует ожидать в СУРЭ пика от объемных состояний электронов в ВЗ. Поверхностные и объемные s -электроны не образуют в ВЗ локальных плотностей, поскольку они более или менее равномерно распределены по всей кристаллической решетке.

При дальнейшем увеличении E_p появляются пики от поверхностных и объемных s -плазмонов W соответственно вблизи 5,5 и 8,5 В и подобные пики от d -плазмонов соответственно вблизи 11 и 21 В [22]. Между двумя последними наблюдаются дифракционные пики. Их в рассматриваемом интервале E должно быть как минимум два, поскольку первый появляется вблизи значения усредненного внутреннего потенциала кристаллической решетки (~ 13 эВ для W), второй — согласно условиям Вульфа—Брэгга имеет $\Delta E \approx 5$ эВ.

Между максимумами наблюдаются и минимумы. Часть из них, расположенная после пиков от плотностей состояний электронов, соответствует внутризонным переходам этих электронов (т.е. их энергии возбуждения), а другая — до и после дифракционных максимумов — дифракционным минимумам. Минимумы после пиков от плазмонов по указанной выше причине наблюдаются на уровне фона, если только рядом не следует дифракционный минимум, как например, для поверхностного d -плазмона.

Изменение спектров УРЭ на поверхностных и объемных дефектах при адсорбции кислорода

При появлении на поверхности чистого образца дефектов рельефа, например упорядоченных террас атомных размеров, в СУРЭ должны регистрироваться дополнительные дифракционные пики и пики от плазмонов, в том числе и от объемных, поскольку атомы, принадлежащие желобам террас, приобретают относительно наклонных стенок объемные состояния электронов. Интенсивность этих пиков зависит от степени упорядоченности террас. Террасы — наиболее распространенный тип дефектов поверхности монокристаллов. Поэтому зная вид спектра, соответствующего террасам, можно, перемещая пучок по поверхности монокристалла, выбирать для исследований участки поверхности с желаемой степенью совершенства. Рис. 2, 2 иллюстрирует результат смещения пучка при неизменных других условиях на участки с преобладанием террас. В этом спектре видно появление двух новых пиков в области 2,5 + 4,5 В и двух при 12 и 16,2 В. Первые два пика соответствуют энергии связи E_b с подложкой не удаленных при очистке атомов О на неупорядоченных дефектах и террасах, а последние обнаруживают при адсорбции атомов кислорода обратную корреляцию: когда первый растет, то второй исчезает. Следовательно, третий пик соответствует энергии E_b $2p$ -уровня кислорода, адсорбированного на террасах, точнее — энергии его несвязывающих орбиталей, а последний — ДМЭ от чистых террас. Уменьшение энергии несвязывающих орбиталей атомов О относительно E_b для изолированных атомов О (13,62 эВ) связано с поляризацией атомов кислорода при адсорбции.

При попадании пучка в области поверхности с большим количеством зернограничных стенок, кроме террас, начинают зондироваться и объемные дефекты. Основным принципом их идентификации в СУРЭ

является наличие пиков от объемных химических связей при отсутствии (после очистки поверхности) пиков от поверхностных. Это связано с трудностью удаления объемных примесей. На рис. 2, 3, соответствующим таким участкам, отсутствует автоионизационный минимум при 0 В и отмечается высокая интенсивность пика объемной связи $W-O$ при 6,2 В. При дополнительном применении НЭПСИВЭ появляется возможность идентификации подобных пиков по отсутствию их энергетического сдвига ΔE относительно НЭСУРЭ (см. ниже).

Рассмотрим один из активных адсорбатов — атомный кислород, чтобы проследить за многообразием его взаимодействий. Рис. 2 иллюстрирует чувствительность НЭСУРЭ к разным состояниям атомов О на $W(110)$ [25]. Интерпретация взаимодействий О с поверхностью Ме осложняется тем, что исследователь обычно имеет дело с дефектной поверхностью. На ней при прочих равных условиях могут одновременно происходить разные химические процессы. Это обусловлено тем, что для образования на поверхности твердого тела отдельных молекул, островковых или сплошных пленок химического соединения необходимо, кроме соответствующей концентрации адсорбата, еще и определенное взаимное расположение атомов подложки и адсорбата, точнее — их валентных орбиталей. На это расположение сильно влияет дефектность подложки. Например, для адсорбции кислорода на Ме можно (в зависимости от степени дефектности подложки) ожидать следующие типы химических состояний в порядке уменьшения E_b : объемное соединение на совершенных участках, отдельные молекулы соединения в объемных дефектах, двумерную пленку на совершенных участках подложки, двумерную пленку на упорядоченных поверхностных дефектах (террасах), аморфную пленку или отдельные молекулы на неупорядоченных поверхностных дефектах, второй слой адсорбата на первых четырех состояниях. Итого, в принципе, возможно одновременное присутствие на подложке до девяти различных химических состояний кислорода [25—27]. Исходя из этого, можно представить сложность работы с двойным адсорбатом на реальной поверхности, в особенности, если его атомы или молекулы еще и реагируют друг с другом, как например, в случае двойных пленок О и Cs [28]. Более того, на практике часто требуется выполнить подобные исследования и для химически неоднородных подложек, например из сплавов [29], или же для поликристаллов.

При любой концентрации адсорбата на дефектной подложке могут оставаться свободные места. Поэтому автоионизационный минимум при 0 В может снизить интенсивность, но из спектра не исчезнет. Только по одному этому уже можно зафиксировать островковый характер пленки (рис. 2, 4). Кроме того, наличие границ островков чистой подложки и кислорода на поверхностных дефектах без химических связей с атомами подложки приводит для электронов Ме на границе этих островков как бы к поднятию уровня вакуума со стороны атомов О (изгибу зоны). Это обусловлено тем, что физически адсорбированный кислород, связанный с подложкой не химической, поляризационной связью, можно рассматривать как слой изолированных атомов, не имеющих с Ме и своими атомами

общей электронной системы. Поскольку автоионизация такого слоя маловероятна из-за отсутствия для него зонной структуры, в СУРЭ должен наблюдаться максимум при положительных (слева от нуля) U на АТП (рис. 2, 2—5). Возможность регистрации пиков с $E < 0$ связана с пороговым характером спектра, разбросом по E для первичных электронов и с принципом дополнительности для первичных и вторичных электронов. Отсюда следует, что если подложка полностью экранируется слоем атомов поляризованного газа, то в СУРЭ будет наблюдаться максимум при 0 В (рис. 2, 2). В то же время, если атомы металлического адсорбата по каким-либо причинам поглощаются в приповерхностном слое атомов Me подложки, но при этом не образуют с ней общей электронной системы и еще не экранируются, то в СУРЭ, естественно, должен наблюдаться автоионизационный минимум при положительном напряжении на АТП. Таким образом, анализируя СУРЭ лишь вблизи $E = 0$, можно сделать ряд важных выводов о химическом состоянии поверхности. Вот почему важно иметь возможность регистрации вторичных электронов в области разброса по E для первичных. Это достигается переносом U_m на образец.

Переходя далее к пикам от поверхностных d -орбиталей (0,15 и 1,0 В), видим, что поляризация кислородом приводит к увеличению их энергии (в отличие от энергии несвязывающих орбиталей кислорода на гладких участках поверхности, которая уменьшается). Энергия связи Me—O для массивных соединений в зависимости от природы Me обычно лежит в интервале 4—7 эВ. Разумеется, что E_b наиболее высока для объемных связей. Кроме того, следует учитывать степень упорядочения в структуре соединения, помня о том, что увеличение дальнего порядка в системе понижает ее энергию. Поэтому, если поверхность дефектна и на ней есть террасы с более или менее дальним порядком, то в интервале 2,5—4,5 В при наличии на подложке кислорода в СУРЭ должны появляться пики, соответствующие E_b (O) на террасах (рис. 2, 5). На них кислород уже может образовать не только отдельные молекулы, но и цепочки в желобах достаточно протяженных террас (в предельном случае — полимерные) или островковые пленки на их плоскостях, в том числе, возможно, и на наклонных. Может также образоваться и то и другое, т.е. в зависимости от набора террас в этой области E могут наблюдаться и несколько пиков.

Отдельные молекулы в аморфной пленке должны иметь E_b выше энергии поляризации d -орбиталей, но не превышающую энергию связи O—Me на террасах (2—3 эВ). Далее в области 5—6 эВ обычно наблюдается пик от поверхностной связи O—Me на совершенных участках подложки. Превышение его интенсивности над таковой пиков от кислорода на террасах в первом приближении свидетельствует о степени совершенства подложки. Но такой вывод можно сделать только для материалов, склонных к образованию химических соединений с кислородом. Напротив, для благородных металлов, где преобладают процессы физической адсорбции, интенсивность (J) пиков для террас может превышать I пиков от совершенных участков подложки, так как в этих случаях энергия адсорбции максимальна в желобах террас. Следует отметить, что в область $E = 5 + 6$ эВ попадает пик от

поверхностных s -плазмонов подложки. Поэтому возникает проблема его идентификации для отделения от пика кислорода, возможно не полностью удаленного с поверхности при ее очистке. Так, при малых концентрациях кислород предпочитает адсорбироваться в желобах террас. Поэтому если в СУРЭ нет пиков в интервале 2,5 ÷ 4,5 В, то указанный пик принадлежит s -плазмону. Кроме того, следует учитывать рост локализации d -электронов при образовании химической связи. Если при дальнейшей адсорбции кислорода уменьшается энергетическая ширина пика и растет его интенсивность (т.е. образуется химическая связь), то сначала пик принадлежал s -плазмону. Для поверхностных d -плазмонов ($E = 10 \div 11$ эВ) в начале адсорбции кислорода должно еще наблюдаться и небольшое уменьшение E -пика, поскольку при образовании химической связи часть d -электронов исключается из плазменных колебаний. При физической адсорбции этого не происходит. Когда в объемную связь Me—O ($E = 6 \div 7$ эВ) вносят вклад состояния двух типов — трехмерная рыхлая пленка, сквозь которую «просвечивают» нижележащие атомы подложки, входящие в соединение, и зернограничный адсорбат, разделение таких состояний при использовании одного лишь метода НЭСУРЭ, по-видимому, невозможно. Поскольку зернограничный адсорбат с большой вероятностью находится в аморфном состоянии, можно использовать метод, способный различать аморфные и упорядоченные состояния пленок при малых θ , когда еще не работает метод ДМЭ. Это возможно при сочетании НЭСУРЭ и НЭПСИВЭ (см. ниже).

Дифракционные пики от чистых террас идентифицируют по уменьшению I или по их исчезновению в начальной стадии адсорбции. Их наличие не обязательно должно коррелировать с картиной ДМЭ, поскольку для последней существуют ограничения по области пространственной когерентности, составляющей обычно 20—30 нм. Появление новых дифракционных пиков при адсорбции для достаточно совершенной поверхности обычно коррелирует с результатами ДМЭ.

При накоплении на подложке достаточного количества поляризованного адсорбата, особенно в виде пленки, а не отдельных молекул, например, во втором верхнем слое, появляется возможность регистрации пика от собственной плотности состояний электронов во внешней оболочке атомов адсорбированного кислорода. Из-за поляризации этой оболочки при адсорбции на гладких участках подложки энергия электронов уменьшается (в противоположность энергии атомов подложки) относительно E изолированных атомов адсорбата, а в объемных дефектах из-за пониженного рельефа — увеличивается. Дополнительное уменьшение E может происходить и при упорядочении адсорбата в верхнем слое. Также влияет поляризация и упорядочение на эти электроны (т.е. несвязывающие орбитали) и в первом слое адсорбата, если часть из них не образовала химической связи. Естественно, что значения E таких электронов в первом и втором слоях адсорбата оказываются близкими. Поэтому выделение влияния второго (верхнего) слоя адсорбата производится в СУРЭ сравнением интенсивностей соответствующего пика и пиков от химических связей, которые при образовании этого слоя

начинают экранироваться. Часто удается привлечь и метод ДМЭ, если только верхняя пленка не аморфна или ее структура не повторяет структуру нижележащего слоя адсорбата или подложки. Если же ДМЭ не дает информации, то часто помогает дополнительное применение метода НЭПСИВЭ на всех стадиях роста пленки.

Регистрация новых плазмонов

Как указано выше, новые плазмоны появляются, когда в рельефе подложки возникает новая периодичность. При поглощении подложкой атомов переходного металла другой химической природы без образования химической связи, например, в случае упорядоченного поверхностного сплава, наряду с появлением дублетных пиков от поверхностных электронов подложки и этой примеси возможно также возникновение и новых, хотя бы поверхностных, *d*-плазмонов от примеси. При накоплении же на подложке достаточной для металлизации пленки концентрации Me-адсорбата возможно появление и соответствующих новых поверхностных *s*-плазмонов. Кроме того, возможно образование новых плазмонов любого адсорбата при его полимеризации, если при этом в соединении еще остаются несвязывающие орбитали. Например, дипольные молекулы Me—O—Cs при определенных условиях могут с помощью боковых связей O—O образовывать полимерную пленку $Me_nO_nCs_n$ с дальним порядком, достаточным даже для появления картины ДМЭ (рис. 3) [28]. Возможно также появление новых плазмонов при образовании упорядоченной структуры ионов, например второго слоя ионов Cs⁺ на пленке $Me_nO_nCs_n$ с насыщенными связями Me—O и O—Cs. Тогда внешние в этом случае 5*p*-электроны Cs⁺ благодаря наличию в структуре такой пленки дальнего порядка (двумерной решетки) можно считать коллективизированными (рис. 4) [28]. Это соответствует известному наблюдению плазмонов от ионных кристаллов. Особенности СУРЭ при адсорбции O или O и Cs на грани (110) монокристаллического сплава Mo—Nb описаны в [29].

Низкоэнергетическая пороговая спектроскопия истинно-вторичных электронов

НЭПСИВЭ является модификацией для низких энергий (до ~30 эВ) спектроскопии потенциалов появления Оже-электронов (СППОЭ) [2, 30]. Технически она отличается от НЭСУРЭ лишь работой АТП без энергетической щели, т.е. с заземленными сетками. Поскольку НЭПСИВЭ является пороговым методом ($E_p = U$ развертки), то регистрируется выход в вакуум всех вторичных электронов с *E* от нуля до E_p , промодулированный из-за принципа дополнительности процессами УР. При увеличении E_p выход электронов с $E < E_p$ изменяется мало — резкое изменение становится заметным лишь при подходе E_p к порогу возбуждения

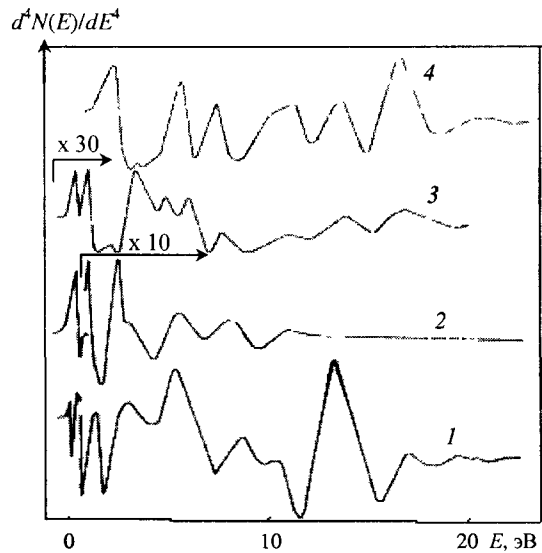


Рис. 3. Спектры УРЭ:

1 — очищенный Nb(110); 2 — пленка с максимальной степенью покрытия кислородом θ_O на Nb(110), экранирующая подложку; 3 — упорядоченная ГПУ-структура $Mo_nO_nCs_n$ на Mo(110); 4 — упорядоченная структура второго слоя ионов Cs⁺ на пленке Cs на W_3O . Пики кривой 3 соответствуют: 0 В — полному экранированию подложки; 0,4 В — E_b боковых связей O—O в полимерной пленке $Mo_nO_nCs_n$; 4,4 В — E_b связи O—Cs в дипольной макромолекуле $Mo_nO_nCs_n$; 5,5 В — E_b связи O—Mo в той же молекуле; 7,2 В — плазмоны от коллективизированных в ГПУ-структуре $Mo_nO_nCs_n$ 5*p*-электронов Cs. Пик при 7,1 В на кривой 4 соответствует плазмону 5*p*-электронов в пленке ионов Cs⁺ на пленке $Mo_nO_nCs_n$

$d^4N(E)/dE^4$

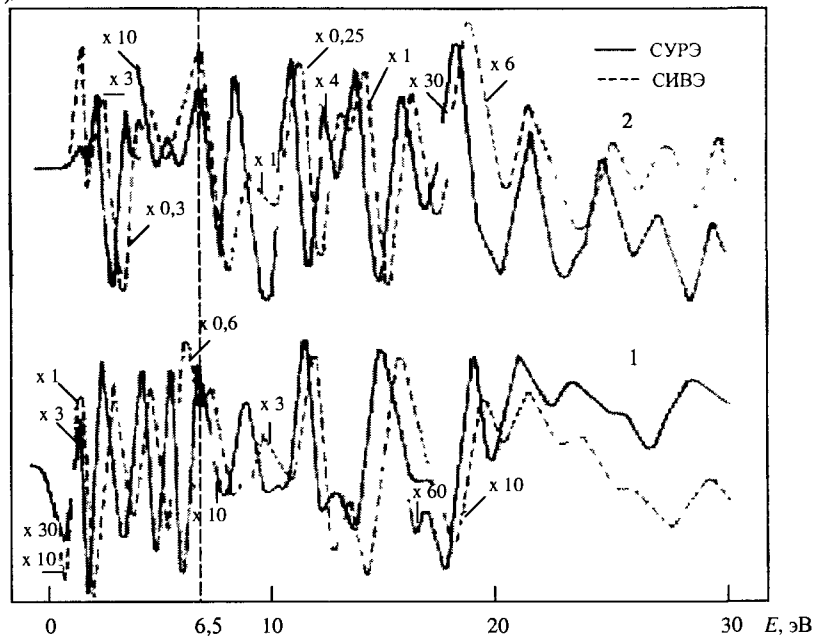


Рис. 4. Идентификация упорядоченных состояний кислорода путем совместного применения НЭСУРЭ и НЭПСИВЭ:

1 — есть сдвиг в СИВЭ пика при 6,5 В (объемная связь O—W в упорядоченной структуре W_3O); 2 — нет сдвига пика при 6,5 В в СИВЭ (объемная связь O—W в объемных дефектах)

нового процесса. Выход вторичных электронов в вакууме наиболее вероятен из возбужденного состояния. Поэтому в ПСИВЭ пики должны быть сдвинуты относительно СУРЭ в область более высоких E на значение, отсчитанное от уровня возбуждения в ВЗ до уровня вакуума E_V (рис. 4, 1). Чтобы зарегистрировать выход электрона в вакуум из такого состояния, в ПСИВЭ следует увеличить E_p и напряжение развертки U на это значение. Поскольку для каждого уровня заполненных электронных состояний наряду с УР существует и большая вероятность возбуждения, число пиков без учета их сдвигов на ΔE в СИВЭ и СУРЭ должно совпадать. О вероятности возбуждения, даже большей вероятности УР, свидетельствует увеличенная в 3–15 раз по сравнению с СУРЭ интенсивность пиков в СИВЭ. Следовательно, учитывая эти сдвиги для каждого из пиков, можно определить энергетическую структуру свободных (строго говоря, возбужденных) состояний электронов в ВЗ. Сумма этого сдвига ΔE и E внутрizonного перехода, определенной из СУРЭ, и является энергией ионизации.

Легко увидеть, что в ПСИВЭ пики плазмонов и дифракционные пики также будут сдвигаться относительно СУРЭ. Сдвиг первых понятен из природы РУРМЭП. Сдвиг пиков ДМЭ объясняется равноправностью обоих механизмов обратного упругого рассеяния, надбарьерного (одностадийного), регулируемого принципом Паули, и релаксационного (двухстадийного), дополнительно регулируемого правилами изменения орбитального квантового числа при возбуждении и релаксации. Очевидно, что по второму механизму также возможен выход электрона из твердого тела с той же энергией, что и у первичного. Поэтому релаксационный механизм ОУР в рассматриваемом примере более вероятен и объясняется для данной электронной структуры большей вероятностью процессов возбуждения.

Однако сказанное справедливо лишь при наличии зонной структуры у верхнего слоя атомов или молекул пленки. Если же ее нет или она слабо выражена, то для данного пика в СУРЭ ΔE в ПСИВЭ не будет. К таким пленкам относятся физически адсорбированные и островковые аморфные пленки соединений. Поэтому, записывая (от одного начала и в одном химическом состоянии) СУРЭ и ПСИВЭ, по отсутствию ΔE какого-либо из пиков СУРЭ в ПСИВЭ можно сделать вывод об аморфности состояния, которому отвечает этот пик. Поскольку упругое рассеяние есть в любых случаях, можно считать, что от таких пленок происходит надбарьерное УР. Так, если при взаимодействии с кислородом в ПСИВЭ нет сдвига для пика при $-6,5$ В, значит пик принадлежит объемной связи О—Ме не в упорядоченной реконструированной структуре субоксида, а на зернограничных стенках объемных дефектов (см. рис. 4, 2). Очевидно, что все пики (максимумы и минимумы), регистрируемые как при положительных U на АТП, так и при 0 В, также не должны сдвигаться в ПСИВЭ.

Отметим, что для однозначности интерпретации процессов на поверхности, кроме описанных методов НЭСУРЭ и НЭПСИВЭ, на том же приборе дополнительно применяются методы ДМЭ, КРП, ЭОС и НЭСПЭЭ, причем первые два постоянно, а последние — по мере необходимости: например, ЭОС для контроля очистки подложки при подготовке ее к дальнейшим исследовани-

ям, НЭСПЭЭ — для идентификации пиков от плазмонов в СУРЭ при работе с данным материалом впервые.

Контроль чистоты поверхности

Чувствительность НЭСУРЭ к малым концентрациям атомов примеси на поверхности твердого тела можно рассмотреть на примере очистки от кислорода грани Nb(110). Известно, что переходные металлы IV и V групп Периодической системы элементов хорошо растворяют кислород в объеме решетки, а переходные металлы VI группы растворяют его (для бездефектных кристаллов) не глубже второго слоя атомов подложки. Это обусловлено наличием или отсутствием у объемных атомов этих металлов вакантных d -орбиталей. То же справедливо для f -элементов. Поэтому удаление кислорода из металлов IV и V групп, в особенности из более легкоплавких, является трудноразрешимой проблемой. Так, в [31] методом ДМЭ показана невозможность получения атомно-чистой поверхности V(110) даже при нагревании образцов в сверхвысоком вакууме вблизи $T_{пл}$ ванадия. На V(110) остается не менее 0,167 монослоя кислорода, не говоря уже о дефектах.

Чтобы очистить от кислорода и на необходимое для измерений время (≥ 5 мин) сохранить атомно-чистую поверхность Nb(110), считалось достаточной $T = 2500$ К и вакуум не хуже $\sim 10^{-8}$ Па. При этом в ДМЭ не наблюдаются дополнительные рефлексы и в ЭОС отсутствуют пики кислорода. Однако авторы [26], получив такие же результаты при 10^{-8} Па и после многократных прогревов при 2600 К, лишь на 140 К меньшей $T_{пл}$ Nb (при этом не допускалось ухудшения вакуума), зарегистрировали в СУРЭ пики при положительном U на АТП +0,25 В и 2,6 В, которых не должно быть для атомно-чистой подложки (см. рис. 3, 1). Кроме того, наблюдалось (по сравнению с W(110) и Mo(110) [25, 27]) увеличение интенсивности пика при 4,8 В. Два последних пика соответствуют химическим связям О—Nb на дефектных и совершенных участках поверхности. Наличие же пика при 0,25 В и одновременно автоионизационного минимума при 0 В свидетельствует о существовании островковой пленки адсорбированного кислорода и участков чистой подложки.

Для определения количества удаляемого кислорода можно привлечь метод КРП. В начальной стадии взаимодействия О с Nb(110) при постоянном потоке кислорода происходит линейное уменьшение ϕ на 0,60 эВ, достигающее 0,70 эВ при последующем нагреве, улучшающим миграцию атомов О вдоль поверхности. При этом в ДМЭ наблюдается структура субоксида Nb₄O с $\theta_O = 0,167$ [32]. Линейное изменение ϕ при постоянном потоке адсорбата свидетельствует о постоянном химическом составе системы. Поэтому для участка кривой адсорбции $\phi(t)$ или $\phi(\theta)$ от $\Delta\phi = 0$ до $\Delta\phi = -0,70$ эВ $\Delta\phi$ пропорционально θ и возможна интерполяция по θ и для тех состояний, для которых по каким-либо причинам невозможно наблюдать картину ДМЭ. Последнее может быть связано с ограничениями по области пространственной когерентности для ДМЭ и, следовательно, с малыми размерами островков образующейся структуры или с образованием ее только при определенной θ адсорбата.

СУРЭ на рис. 3, 1 соответствует состоянию, достигаемому системой после быстрого уменьшения ϕ на 0,03 эВ вслед за выключением высокотемпературного нагрева.

После этого в течение примерно одного часа ϕ изменяется не более чем на 0,005 эВ, а положение пиков в СУРЭ — не более чем на 0,05 В. Таким образом, адсорбция кислорода из остаточных газов почти исключается, а уменьшение ϕ происходит из-за поглощения при остывании образца недесорбированного с поверхности кислорода приповерхностными слоями подложки. Эффект понижения ϕ при поглощении кислорода подложкой давно известен. При дальнейшей адсорбции кислорода после прекращения его поглощения ϕ повышается иногда на ~1,5 эВ относительно ϕ чистой подложки. Легко вычислить, что для Nb(110) $\Delta\phi = -0,03$ эВ соответствует $\theta_0 = 0,007$, если даже считать пленку Nb₂O₅, которой отвечает $\Delta\phi = -0,70$ эВ, сплошной и однородной. На самом деле для реальных подложек с наличием дефектов такая пленка невозможна. Значит, вычисленное значение $\theta_0 = 0,007$ в данном случае является верхним пределом для θ_0 . Отсюда можно сделать вывод, что данную подложку оказывается принципиально невозможным очистить от кислорода прогреванием в вакууме лучше, чем -0,007 монослоя. Из рис. 3, 1 видно, что НЭСУРЭ имеет еще запас по чувствительности, о чем свидетельствует большая интенсивность пиков при 2,6 и 4,8 В и наличие пика при +0,25 В. Выше указывалось, что в СУРЭ для атомно-чистой грани (110) ОЦК переходных Me в интервале 1,5—4,5 В не должно быть пиков. Очевидно, что при уменьшении I пика при 4,8 В в 10—15 раз его еще можно зарегистрировать. Следовательно, чувствительность метода НЭСУРЭ к кислороду может достигать $5 \cdot 10^{-4}$ монослоя, что примерно на два порядка выше, чем для лучших Оже-спектрометров.

Таким образом, усовершенствование схем питания, коммутации и регистрации существующих Оже-спектрометров, например с АТП, позволяет (с учетом применения в этом же приборе и других методов исследования поверхности) создать мощный современный инструмент для изучения химической структуры и эмиссионно-адсорбционных характеристик поверхности твердых тел. Предложенные методы НЭСУРЭ и НЭПСИВЭ позволяют дополнительно осуществить прямое измерение энергий поверхностных состояний электронов подложки, химических связей в пленках, поверхностных и объемных плазмонов, возбуждения электронов (энергии внутри- и межзонных переходов), ионизации, дифракционных пиков, а также обладают высокой чувствительностью к поверхностным примесям (в 100 раз выше, чем в ЭОС) и различным химическим состояниям одного и того же адсорбата, позволяют разделить процессы на совершенных и дефектных участках поверхности, определить сплошной или островковый характер пленок и степень однородности сплошных пленок по химическому состоянию, различить процессы в аморфных и совершенных островковых пленках (совместно с НЭПСИВЭ), определить условия образования структуры пленок (металлизация, полимеризация и др.).

Предложенные методы могут найти применение при изучении процессов адсорбции, окисления, коррозии, адгезии, катализа в областях микро-, фото- и эмиссионной электроники, прямого преобразования тепловой, солнечной и химической энергии в электрическую, химического управляемого термоядерного и самораспространяющегося высокотемпературного

синтезов, безыносного трения и др. Их можно использовать в метрологии для контроля сплошности и однородности пленок, чистоты поверхности и создания эталонов сверхчистых веществ.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Методы анализа поверхности. Под ред. А. Зандерны. М. Мир, 1979, 584 с.
- 2 Черепин В.Т., Васильев М.А. Методы и приборы для анализа поверхности материалов. Киев. Наукова Думка, 1982, 400 с.
- 3 Крылов О.В., Киселев В.Ф. Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. М. Химия, 1981, 288 с.
- 4 Робертс М., Макки Ч. Химия поверхности раздела металл—газ. М. Мир, 1981, 544 с.
- 5 Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. М. Мир, 1980, 488 с.
- 6 Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Под ред. Д. Бриггса, М.П. Сиха. М. Мир, 1987, 600 с.
- 7 Карлсон Т. Фотоэлектронная и Оже-спектроскопия. Л. Машиностроение, 1981, 432 с.
- 8 Козлов И.Г. Современные проблемы электронной спектроскопии. М. Атомиздат, 1978, 248 с.
- 9 Галлон Т. Актуальные вопросы электронной Оже-спектроскопии. Электронная и ионная спектроскопия твердых тел. М. Мир, 1981, с. 236.
- 10 Зибан К., Нордлинг К., Фальман А. и др. Электронная спектроскопия. М. Мир, 1971, 493 с.
- 11 Пшежецкий С.Я. Механизм радиационно-химических реакций. М. Химия, 1968, 368 с.
- 12 Зыков Б.М., Цхакая В.К., Ярыгин В.И. Авт. свид. № 1062803. Открытия и изобретения, 1982, № 47, с. 236.
- 13 Kirshner I., Losch W. J. Vac. Sci. Technol., 1977, v. 14, № 5, p. 1173.
- 14 Lander J.J., Morrison J., Unterwald F. Rev. Sci. Instr., 1962, v. 33, p. 782.
- 15 Дворянkin В.Ф., Митягин А.Ю. Кристаллография, 1967, т. 12, вып. 6, с. 1112.
- 16 Кулешов В.Ф., Кухаренко Ю.А., Фридрихов С.А. Спектроскопия и дифракция электронов при исследовании поверхности твердых тел. М. Наука, 1985, 290 с.
- 17 Зырянов Г.К. Низковольтная электронография. Л. Изд-во Ленинградского университета, 1986, 188 с.
- 18 Царев Б.М. Контактная разность потенциалов. М. Гостехиздат, 1955, 280 с.
- 19 Шульман А.Р., Фридрихов С.А. Вторично-эмиссионные методы исследования твердого тела. М. Наука, 1977, 552 с.
- 20 Kirshner I., Staub P. Phys. Lett. A, 1973, v. 42, № 5, p. 335; Appl. Phys., 1975, v. 6, № 1, p. 99.
- 21 Друкарев Г.Ф. Столкновения электронов с атомами и молекулами. М. Наука, 1978, 256 с.
- 22 Лифшиц В.Г., Плюсин Н.И. Поверхность, 1984, № 9, с. 78.
- 23 Лендвел В.И., Навроцкий В.Г., Сабад Е.П. Успехи физ. наук, 1987, т. 151, вып. 3, с. 425.
- 24 Пайнс Д. Там же, 1957, т. 62, вып. 4, с. 399.
- 25 Зыков Б.М., Кобяков В.П., Нардая Ю.И. Высокоочищенные вещества, 1991, № 1, с. 21.
- 26 Зыков Б.М., Сабельников А.М. Там же, 1990, № 5, с. 123.
- 27 Зыков Б.М., Сабельников А.М., Цхакая В.К. Поверхность, 1987, № 9, с. 76.
- 28 Зыков Б.М., Сабельников А.М., Цхакая В.К. Там же, 1990, № 6, с. 48; Зыков Б.М., Сабельников А.М. Там же, 1990, № 9, с. 22; Зыков Б.М., Кобяков В.П., Нардая Ю.И. Высокоочищенные вещества, 1991, № 4, с. 125.
- 29 Зыков Б.М., Нардая Ю.И., Сабельников А.М. Высокоочищенные вещества, 1991, № 4, с. 107, с. 115.
- 30 Gerlach R.L. Surface Sci., 1971, v. 28, № 2, p. 648.
- 31 Haas T.W. Surface Sci., 1966, v. 5, p. 345; Haas T.W., Jackson A.G., Hooker M.P. J. Chem. Phys., 1967, v. 46, № 8, p. 3025.
- 32 Зыков Б.М., Сабельников А.М. Поверхность, 1988, № 10, с. 61.