

Фомин Д.В.

Экспериментальные методы физики твердого тела

Учебное пособие

(для студентов вузов)

Благовещенск 2014

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
«Амурский государственный университет»

Фомин Д.В.

Экспериментальные методы
физики твердого тела

Учебное пособие
(для студентов вузов)

Благовещенск 2014

ББК 22.3я93

Э41

Печатается по решению
редакционно-издательского совета
Амурского государственного университета

Экспериментальные методы физики твердого тела (для студентов вузов) / сост. Д.В. Фомин. – Благовещенск : Изд-во АмГУ, 2014. – 200 с.

Учебное пособие подготовлено для бакалавров и магистров инженерно-физических направлений подготовки высшего профессионального образования изучающих дисциплины «Экспериментальные методы физики твердого тела» и «Теоретические и экспериментальные методы физики твердого тела». Будет интересно аспирантам и молодым ученым естественнонаучного блока.

Данное учебное пособие не претендует на энциклопедичность в рассматриваемой области знаний, поскольку в нем представлены экспериментальные методы физики твердого тела на основе приборной базы Амурского государственного университета. Тем не менее, пособие охватывает большой спектр методов, построенных на использовании различных физических явлений. Таких, как вторичная электронная эмиссия, дифракция, квантовые эффекты, взаимодействия поверхности с твердотельными нанозондами.

В пособии достаточно подробно рассмотрены вопросы, касающиеся работы со сверхвысоковакуумными установками, имеются схемы *in-situ* экспериментов.

Автор составитель: Фомин Д.В., директор НОЦ АмГУ, доцент кафедры физики АмГУ, кан. физ.-мат. наук.

Рецензенты: Барышников С.В., профессор кафедры физики и методики обучения физике БГПУ, доктор физ.-мат. наук, профессор

Стукова Е.В., зав. кафедрой физики АмГУ, в.н.с. НОЦ АмГУ, кан. физ.-мат. наук., доцент.

© Фомин Д.В., 2014г.

© Амурский государственный университет, 2014г.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	6
ГЛАВА 1. УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ.....	12
Техника сверхвысокого вакуума	14
СВВ системы откачки.....	18
Сверхвысоковакуумные камеры и фланцы.....	23
Приготовление атомарно-чистой поверхности.....	27
Эпитаксия.....	30
Техника термического осаждения в вакууме.....	34
Источники напыления.....	36
Измерители толщины пленок.....	41
Экспериментальные методы физики твердого тела.....	46
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, ПОСТРОЕННЫЕ НА ЯВЛЕНИИ ВТОРИЧНОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ.....	50
Дифференциальный энергетический спектр вторичных элект- тронов.....	54
Оже-электронная спектроскопия.....	55
Регистрация оже-электронов.....	62
Глубина выхода оже-электронов.....	64
Оже-анализ.....	64
Анализаторы энергии электронов.....	67
Энергоанализатор типа цилиндрическое зеркало.....	71
Спектроскопия характеристических потерь энергии электро- нами.....	78
Анализ с помощью СХПЭЭ.....	83
Фотоэлектронная спектроскопия.....	88
Экспериментальное оборудование ФЭС.....	89
Анализ с помощью метода ФЭС.....	90

Растровая электронная микроскопия.....	97
Формирование электронного зонда.....	99
Детекторы вторичных сигналов в РЭМ.....	101
Взаимодействие электронного пучка с веществом.....	104
Основные механизмы упругих и неупругих потерь энергии электронов в веществе.....	105
Основные источники сигналов, используемых в РЭМ для формирования изображения.....	107
Область взаимодействия электронов зонда с веществом.....	115
Основные механизмы формирования изображения в РЭМ.....	118
Методы обработки видеосигнала в РЭМ.....	122
ГЛАВА 3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, ПОСТРОЕННЫЕ НА ЯВЛЕНИИ ДИФРАКЦИИ.....	127
Дифракция медленных электронов.....	128
Интерпретация картин ДМЭ.....	132
Дифракция быстрых электронов.....	141
Аппаратура ДБЭ.....	142
ДБЭ анализ.....	144
Дифракция рентгеновских лучей.....	147
Структурный анализ с помощью РД.....	150
ГЛАВА 4. МЕТОДЫ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРО- СКОПИИ.....	154
Сканирующая туннельная микроскопия.....	156
Атомно-силовая микроскопия.....	163
Электросиловая и магнитно-силовая микроскопии.....	172
Аппаратура СЗМ.....	178
ГЛАВА 5. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, ПОСТРОЕННЫЕ НА КВАНТОВЫХ ЭФФЕКТАХ.....	181
Электронный парамагнитный резонанс.....	181

Квантовомеханическая интерпретация ЭПР.....	182
Классическая интерпретация ЭПР.....	186
Устройство ЭПР спектрометров.....	189
Основные характеристики спектров ЭПР.....	192
Спектрометры электронного парамагнитного резонанса.....	198

ВВЕДЕНИЕ

В данном учебном пособии основное внимание уделено экспериментальной составляющей физики твердого тела. Несмотря на динамично развивающиеся в последние годы теоретические методы, получившие поддержку в виде мощных компьютеров, современного программного обеспечения и, конечно же, усовершенствованных математических алгоритмов, экспериментальные методы по-прежнему остаются основным инструментом получения знаний в этой области науки.

Для исследования объектов и явлений материального мира ставится специальный научный опыт — эксперимент, в котором целенаправленно изучают явление природы, материальный объект в строго учитываемых условиях. При проведении эксперимента обеспечивается возможность следить за изучаемым физическим объектом, воздействовать на него другими объектами, изменять условия протекания изучаемого физического процесса или явления, воссоздать или вызвать явление. Добытые с помощью эксперимента сведения представляют собой отдельные факты физической науки; устанавливаются частные законы. По мере накопления экспериментальных фактов и частных законов, в процессе исторического развития физики, возникает потребность их теоретического обобщения, которое достигается с помощью некоторых новых положений — исходных принципов или общих законов, составляющих основу большой группы уже открытых частных законов, физических явлений, свойств, фактов и т. п.

С точки зрения физики твердого тела, как и всей физики, одним из исходных понятий в науке является понятие структуры. Структура есть множество объектов, которые имеют прочные устойчивые связи между собой. Физика изучает простейшие материальные структуры — элементарные частицы, атомы, молекулы, тела, поля, системы тел и полей, их строение, взаимодействие и движение. В рамках теоретической физики структуру связывают с моделью. Под моделью подразумевается мысленно представляемая или материально реализуемая система, которая, отражая или воспроизводя объект исследования, способна заменить его так, что ее изучение даст новую информацию об этом

объекте. Особенно важны так называемые знаковые модели, где объекты заменяются словами или символами — знаками. В физике, как и в некоторых других науках, широко применяются специальные знаковые модели — математические.

Итак, предметом теоретической физики, в отличие от экспериментальной, являются математические модели, заменяющие реальные физические объекты. Методы теоретической физики представляют собой математический анализ этих моделей, направленный на выявление их особенностей, свойств, связей между собой в тех или иных конкретных условиях. Полученный математический результат обязательно отображается на материальную структуру: выводы теории применяются на практике, проверяются в экспериментах.

В отношениях и связях между теоретической физикой и математикой имеются важные особенности. Математический объект (число, вектор, функция, уравнение и т. д.) не полностью адекватен заменяемому им физическому объекту. Он отражает его главные черты, связи, но не охватывает всего многообразия свойств и связей объекта. Это всегда модель, и результаты ее изучения имеют характер относительной, а не абсолютной истины, они применимы в определенных рамках, границах. Например, понятие материальной точки в механике как объекта бесконечно малых размеров применимо примерно до 10^{-6} см. Для объектов меньших размеров — атомов и молекул — понятие микрочастицы имеет другое содержание. Приведем еще пример. Чрезвычайно широкое применение в физике имеют математические понятия непрерывности и бесконечно малых (элементарных) величин. Однако понятие непрерывности материи в механике и макроскопической электродинамике применимо лишь до тех пор, пока имеют дело с малыми объемами, содержащими очень большое количество дискретных микрочастиц. Соответственно элемент объема в физике — вовсе не математическая бесконечно малая величина, он может уменьшаться лишь до тех пор, пока не скажется дискретность вещества (атомно-молекулярная структура). Математическое исследование модели имеет смысл при условии, что его выводы реализуются в материальных объектах, заменявшихся моделью. Но не

все математические решения какой-либо задачи имеют физический смысл. Конечным критерием истинности математического результата служит соответствие его данным опыта и наблюдения. Точное решение математических задач, возникающих в теоретической физике, часто либо недостижимо, либо не имеет большого практического значения. Дело в том, что применение выводов на практике связано с измерениями, а последние всегда ограничены той или иной точностью. Отсюда приближенный расчет в рамках необходимой степени точности вполне удовлетворяет потребности практики. Это, однако, не означает, что в теоретической физике вообще низка точность результата. В некоторых разделах и задачах достигается высокая степень точности, еще недоступная эксперименту.

Итак, физика в отличие от математики имеет дело с материальными структурами. Лишь на определенном этапе изучения они заменяются математическими моделями. Из истории науки известно, что потребности физики побуждали к развитию целые математические отрасли (например, дифференциального и интегрального исчисления в связи с задачами механики). В свою очередь физика находила в математике готовый математический аппарат (например, теория линейных самосопряженных операторов в квантовой механике, теория групп).

Теперь рассмотрим, что является объектом исследования современной физики твердого тела. В последние годы особый интерес представляет изучение различных наноструктур. Это обусловлено тем, что указанные объекты обладают рядом уникальных свойств, нехарактерных для материалов в массивном состоянии. По мере приближения размеров твердотельных структур к нанометровой области, все больше проявляются квантовые свойства электрона. В его поведении преобладающими становятся волновые закономерности, характерные для квантовых частиц, и это открывает перспективы создания принципиально новых материалов для различных областей деятельности человека. К наноструктурам в первую очередь относят поверхность. Принято называть поверхностью твердого тела несколько атомных слоев толщиной — 1 нм, ко-

торые расположены на границе раздела твердого тела с вакуумом, газом, жидкостью, другим твердым телом (показано на рис.1).

Рисунок 1 — Классификация наноструктур поверхности и приповерхностной области объемного тела в зависимости от толщины

Даже в случае идеальной системы, например, скола монокристалла в вакууме структура поверхностных слоев будет отличаться от таковой в объеме за счет релаксации (в ряде случаев структурной перестройки) атомов с целью минимизации полной энергии системы. В обычных условиях при взаимодействии с газами, парами воды и т.д. состав поверхности сильно отличается от состава объема вещества, соответственно отличаются и свойства поверхности. В целом, говорят о существовании поверхностных фаз — тонких слоев на поверхности материалов, находящихся в термодинамическом равновесии с объемом. По сути это сверхтонкие слои, обладающие своей собственной кристаллической и электронной структурой с новыми свойствами двумерного материала. Если изучаются объекты большей толщины — от 1 до 10 нм, то оперируют такими

понятиями как *ультратонкие* слои и пленки, от 10 нм до 1 мкм — *тонкие* пленки и покрытия, далее (>1 мкм) говорят о свойствах и характеристиках *объема* материала.

Исследование формирования, параметров электронной структуры, оптических и других свойств нанометровых структур и является на сегодня актуальной задачей физики твердого тела и ее самостоятельного раздела – *физики поверхности*.

Большинство современных методов исследования физики твердого тела получили свое развитие благодаря использованию высокого и сверхвысокого вакуума (СВВ). Когда исследования проводятся непосредственно в СВВ установках, говорят об *in situ* (от лат. «на месте») исследованиях, в противном случае – об *ex situ* (от лат. «вне места») исследованиях. Поскольку это очень важный аспект экспериментальных методов, то с него и начнем, посвятив ему первую главу учебного пособия.

Список использованной литературы:

1. Мултановский В . В. Курс теоретической физики Том 1. М. : Просвещение, 1988, 304 с.
2. Фомин Д.В. Формирование и полупроводниковые свойства тонких слоев на основе Fe и Ca_2Si на Si(111) / диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук / Институт автоматизации и процессов управления Дальневосточного отделения Российской академии наук. Владивосток, 2010.

ГЛАВА 1. УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для исследования поверхности твердого тела в СВВ-камере (см.рис.2) на атомарном уровне, необходимо чтобы на протяжении эксперимента состав поверхности оставался практически неизменным. Это означает, что поток молекул из окружающей газовой среды на поверхность должен быть очень мал.

Рисунок 2 — Сверхвысоковакуумная камера прибора РНІ-590.

Уравнение потока молекул выглядит так, как показано ниже:

$$I = \frac{p}{\sqrt{2\pi mk_b T}}, \quad (1)$$

здесь p - это давление, m - масса молекулы, $k_b = 1,3806488 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана, T - температура.

Концентрация молекул определяется из формулы:

$$n = \frac{p}{k_b T}, \quad (2)$$

длина свободного пробега:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2n\sigma}}, \quad (3)$$

а время образования монослоя:

$$\tau = \frac{n_0}{I} = \frac{n_0 \sqrt{2\pi m k_b T}}{p}, \quad (4)$$

где σ – сечение молекулы, а n_0 – число молекул (атомов) в монослое.

Пример изменения с давлением концентрации n молекул, потока I на поверхность, длины свободного пробега λ и времени образования монослоя τ для молекул азота при комнатной температуре ($T \approx 293 \text{ K}$) представлен в таблице 1. Коэффициент прилипания принят равным единице, поверхностная концентрация одного монослоя $n_0 = 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (данные значения близки к значениям для поверхностей твердых тел).

Таблица 1 — Изменение с давлением концентрации n , потока I , длины свободного пробега λ и времени образования монослоя τ для молекул азота.

Давление, p , Па	Концентрация молекул, n , см^{-3}	Поток молекул на поверхность, I , $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$	Длина свобод- ного пробега, λ	Время образо- вания монослоя, τ
10^6	2×10^{19}	3×10^{23}	70 нм	3 нс
133	3×10^{16}	4×10^{20}	50 мкм	2 мкс
$1,33 \times 10^{-1}$	3×10^{13}	4×10^{17}	5 см	2 мс
$1,33 \times 10^{-4}$	3×10^{10}	4×10^{14}	50 м	2 с
$1,33 \times 10^{-7}$	3×10^7	4×10^{11}	50 км	1 час

Следует отметить, что в лабораториях, как правило, используются приборы (в частности для измерения давления) выпущенные в разных странах и в разное время. Иллюстрацией этому служит рисунок 3, на котором показаны

шкалы приборов из состава оже-спектрометра РНІ-590, используемого в лаборатории физики поверхности АМГУ.

Рисунок 3 — Шкалы приборов из состава оже-спектрометра РНІ-590

Поэтому ниже приведена таблица 2 преобразования наиболее распространенных единиц давления. Общепринято готовить научные материалы, представляя полученные измерения в единицах Международной системы СИ.

Таблица 2 — преобразования для наиболее распространенных единиц давления.

перевести	в	умножить на
мбар	Па	100
мбар	Торр	0,75
Па	мбар	0,01
Па	Торр	7.5×10^{-3}
Торр	мбар	1,33
Торр	Па	133

Техника сверхвысокого вакуума

Проведение экспериментов в сверхвысоком вакууме (СВВ) требует использования специального оборудования. Любая СВВ установка (см. рис. 4) для экспериментов в области физики поверхности включает в себя камеру, систему откачки, вентили, оборудование для работы с образцом – такое, например, как системы загрузки и перемещения образца, нагреватели и испарители, вспомогательное оборудования - такое, как система электрического питания и управления, а так же оборудование для анализа поверхности.

Рисунок 4 — Установка, включающая в себя: 1 – СВВ камеру, 2 – систему откачки, 3 – вентили, 4 – оборудование для работы с образцом, 5 – нагреватели и испарители, 6 – систему электрического питания и управления, 7 – оборудование для анализа поверхности.

СВВ системы откачки

Для получения и поддержания вакуума в камере используют системы откачки. Основные элементы системы откачки – это насосы, вакуумные лампы и вентили. Рассмотрим модель откачной системы с вакуумной камерой, соединенной с насосом трубой цилиндрической формы (см. рис. 5,а).

а)

б)

Рисунок 5 — Откачная система с вакуумной камерой, соединенной с насосом трубой цилиндрической формы: а – модель; б – реальная схема.

Во время откачки газ перетекает из камеры в насос под действием разности давлений на концах трубы. Проходя через трубу, небольшой объем газа на входе будет расширяться и займет больший объем на выходе трубы. Производительность или пропускная способность Q (Па л с⁻¹), при этом, определится как:

$$Q = p \frac{dV}{dt}, \quad (5)$$

а скорость откачки S (л с⁻¹):

$$S = \frac{Q}{p}. \quad (6)$$

Скорость откачки в вакуумных системах всегда ограничена конечной проводимостью труб, через которые откачивается газ. Проводимость C вакуумного элемента, скажем, трубы, характеризует насколько легко газ протекает через этот элемент:

$$C = \frac{Q}{\Delta p}, \quad (7)$$

где Δp - разность давлений на входе и выходе вакуумного элемента.

По аналогии с электричеством, а именно, законами Кирхгоффа можно определить:

1. Две трубы, соединенные параллельно, имеют проводимость:

$$C_{total} = C_1 + C_2; \quad (8)$$

2. Две трубы, соединенные последовательно, имеют проводимость:

$$\frac{1}{C_{total}} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}. \quad (9)$$

Проводимость отверстия площадью A определяют как:

$$C_{aperture} = \sqrt{\frac{k_b T}{2\pi m}} A. \quad (10)$$

Проводимость цилиндрической трубы с диаметром D и длиной L определяют как:

$$C_{tube} = \frac{\frac{D^3}{6L} \sqrt{\frac{2\pi k_b T}{m}}}{1 + \frac{4D}{3L}}. \quad (11)$$

Оба выражения 10 и 11 справедливы при условиях молекулярного течения (то есть, когда длина свободного пробега молекул газа превышает геометрические размеры вакуумного элемента; для обычных вакуумных систем это выполняется при $p < 1,33 \times 10^{-1}$ Па).

Чтобы иметь более высокую проводимость, надо использовать более короткие и широкие трубы. Прямые трубы предпочтительнее (так, например, проводимость трубы, согнутой на 90°. примерно вдвое меньше, чем у прямой).

Для насоса, соединенного с камерой трубой с проводимостью C (см. рис.5,а) эффективная скорость откачки на входе трубы равна:

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{S_{pump}} + \frac{1}{C}, \quad (12)$$

где S_{pump} - скорость откачки изолированного насоса.

Уравнение баланса, описывающее изменение количества газа в камере, обычно называют уравнением откачки, которое записывается в виде:

$$-V \frac{dp}{dt} = Sp - Q_T, \quad (13)$$

где V - объем камеры, p - давление, произведение Sp дает количество газа, удаляемое насосом, а Q_T – суммарная нагрузка газа.

В установившемся режиме система достигает базового давления. Которое равно:

$$P_{base} = \frac{Q_T}{S}. \quad (14)$$

Нагрузка газа (*gas load*) Q_T содержит две основные компоненты:

Во-первых, течи за счет газов атмосферы, приходящих извне камеры (реальные течи) или за счет газов, захваченных в каких-либо полостях внутри вакуумной системы и постепенно освобождающихся из них (виртуальные течи).

Во-вторых, дегазацию, то есть десорбцию газов с внутренних поверхностей вакуумной системы.

После контакта с атмосферным воздухом поверхности внутренних стенок и элементов конструкции вакуумной камеры покрываются пленкой молекул воды, кислорода и других газов атмосферы. Когда ведется откачка системы, десорбция адсорбированных газов затрудняет достижение желаемого вакуума. Прогрев системы используется для ускорения десорбции и, следовательно, для уменьшения поверхностной концентрации газов. В результате, после после-

дующего охлаждения вакуумной системы до комнатной температуры скорость десорбции уменьшается, и можно получить более низкие давления.

Переход от атмосферного давления ($760 \text{ Торр} \approx 10^6 \text{ Па}$) до сверхвысокого вакуума ($\sim 1,33 \times 10^{-7} \text{ Па}$) означает изменение давления на ~ 13 – 14 порядков величины, что не может обеспечить ни один насос. Поэтому, чтобы пройти весь этот путь, необходимо два или более насосов, как это показано на схеме рисунка 6, для откачной системы СВВ-камеры прибора РНІ-590.

Рисунок 6 — Откачная система СВВ-камеры 15-255g прибора РНІ-590, включающая в себя два криогенных цеолитовых насоса и один ионный (находящийся непосредственно под СВВ-камерой).

Для предварительной откачки наиболее часто используются ротационные насосы или цеолитовые криогенные насосы, а для достижения уровня сверхвысокого вакуума ионные насосы и турбомолекулярные насосы вместе со вспомогательными титановыми сублимационными насосами.

Ротационные лопастные насосы (см. рис. 7,а) широко используются для откачки систем от атмосферного давления до $1,33 \times 10^{-1}$ Па ($\sim 10^{-3}$ Торр). Они также используются как вспомогательные насосы для турбомолекулярных насосов. Устройство ротационного насоса проиллюстрировано на рис. 7,а.

Рисунок 7 — Различные типы насосов: а – ротационные; б - криогенные цеолитовые (или сорбционные); в – ионные.

Газ попадает во входной порт ротационного лопастного насоса и оказывается захваченным в объем между пластинами ротора и статором. В результате вращения эксцентрически установленного ротора газ сжимается, а затем выталкивается в атмосферу через выпускной клапан. В насосе для уплотнения и смазки используется специальное вакуумное масло. Чтобы избежать обратного выброса паров масла на входном порту может быть установлена ловушка, охлаждаемая жидким азотом.

Криогенные цеолитовые (или сорбционные) насосы (см. рис. 7,б) служат, как правило, для предварительной откачки СВВ систем с ионными насосами, в которых давление редко поднимается до атмосферного. Они откачивают систему от атмосферы до $1,33 \times 10^{-2}$ Па ($\sim 10^{-4}$ Торр). Цеолитовый насос содержит гранулы цеолита в замкнутом объеме (см. рис. 7,б). Значительное увеличение сорбционной способности цеолита при охлаждении стенок насоса жидким азотом составляет принцип откачки. Для удобства работы обычно используют два насоса один за другим, как показано на рисунке 6 (предварительная откачка с помощью первого насоса и откачка до предельных давлений с помощью второго). После завершения цикла откачки цеолит восстанавливают простым прогревом, при этом абсорбированные газы выпускаются в атмосферу через выпускной клапан.

Ионные насосы (рис. 7,в) - это наиболее популярные СВВ насосы. Они начинают работать при давлении порядка $1,33 \times 10^{-1}$ Па ($\sim 10^{-3}$ Торр) и позволяют достигать уровня $1,33 \times 10^{-9}$ Па ($\sim 10^{-11}$ Торр). Базовая конфигурация ионного насоса включает в себя две пластины (катод), сделанные из титана и расположенные близко от открытых концов коротких трубок (анода) из нержавеющей стали. Параллельно осям трубок приложено сильное магнитное поле. Принцип откачки следующий: электроны испускаются с катодных пластин и движутся по винтовым траекториям внутри анодных трубок, вызывая ионизацию молекул газа. Ионизованные молекулы ускоряются электрическим полем ($\sim 5-7$ кВ) и сталкиваются с катодом, распыляя при этом материал из которого он сделан (титан). Распыленный титан покрывает поверхности трубок, катода и

стенок насоса. В результате химической реакции молекулы газа связываются поверхностью. Основные достоинства ионных насосов - это чистота, возможность откачки разных газов, стойкость к прогреву, отсутствие вибраций при работе, низкое потребление энергии, длительный срок службы, возможность определения давления (по величине тока насоса).

Турбомолекулярный насос (см. рис.8), работая в диапазоне давлений от $1,33 \times 10^{-2}$ Па ($\sim 10^{-4}$ Торр) до $1,33 \times 10^{-8}$ Па ($\sim 10^{-10}$ Торр), содержит набор роторов с многочисленными лопастями, которые вращаются с очень большой скоростью (50000-100000 оборотов/мин.) и сметают молекулы газа в направлении выпуска, соединенного с линией предварительной откачки.

Степень сжатия может достигать 10^8 для N_2 , но может быть и много меньше ($\sim 10^3$) для таких газов, как H_2 и He. На выходе турбомолекулярный насос обычно откачивается с помощью ротационного насоса, а иногда даже с помощью дополнительного небольшого турбомолекулярного насоса. Турбомолекулярные насосы чисты и надежны. Их недостаток - вибрация при работе, что не позволяет использовать их в системах с точным позиционированием, таких как применяются для микроскопии и микроанализа.

Существуют и широко используются высоковакуумные откачные (см. рис.9) посты, которые представляют собой комплексное решение для получения глубокого вакуума в вакуумных камерах различного объема. В первую очередь такие посты актуальны для СВВ-камер не имеющих собственных откачных систем.

Рисунок 9 — Высоковакуумный откачной пост

В состав постов входят, как правило: высоковакуумные турбомолекулярные гибридные насосы; форвакуумные насосы различной производительности (классические пластинчато-роторные или безмасляные мембранные); система управления и электропитания, обеспечивающая управление всеми параметрами работы насосов, а так же обеспечивающая возможность подключения вакуумного датчика; единый мобильный корпус, на котором собраны все составные части высоковакуумного поста.

Сверхвысоковакуумные камеры и фланцы

СВВ аналитическая камера (см. рис. 10) - это обычно центральная часть вакуумной системы, именно то место, где проводятся сверхвысоковакуумные эксперименты. Она обычно сделана из нержавеющей стали и имеет несколько портов различного размера для присоединения других камер (например, камер

подготовки или загрузки образцов), аналитических приборов, систем напыления, манипуляторов образцов, окон и так далее. Обычно камера разрабатывается специально под определенное применение. Каждый порт имеет фланец, который также сделан из нержавеющей стали.

Рисунок 10 — Схема СВВ-камеры РНІ 15-255g, на которой для примера указаны несколько портов с фланцами

Для вакуумного уплотнения фланцев используют прокладки из мягкого металла (обычно из меди), которые зажимают между двумя идентичными фланцами, как показано на рисунке 11.

Существуют различные типы соединений, среди них наиболее широко используются соединения типа *CF* («conflate»), показанные на рисунке 11. Они применяются при изготовлении сверхвысоковакуумных камер и магистралей (предельное остаточное давление до $1,33 \times 10^{-11}$ Па) и могут применяться в широком температурном диапазоне (от -200 °С до 450 °С). В состав соединения CF входят 2 идентичных по конструкции фланца CF, медная прокладка (толщиной 2 мм), комплект болтов и гаек (или установочных пластин).

Рисунок 11 — Соединения типа CF («conflate»)

В таблице 3 приведены основные размеры соединений типа CF, знание которых позволяет с одной стороны проектировать устройства для фланцев, а с другой приобретать готовые.

Таблица 3 — Основные размеры соединений типа CF

DN *	16	40	63	100	160	200	250
Внешний диаметр, O.D., дюймы	1 5/16	2 3/4	4 1/2	6	8	10	13 1/4
Внешний диаметр, O.D., мм	33,8	69,5	113,6	151,6	202,5	253,2	336,6
Диаметр окружности, проходящей по центрам крепежных отверстий, K, мм	26,9	58,7	92,1	130,3	181	231,8	306,5
Высота фланца, H, мм	7,5	12,7	18	20	22	24,7	28,5
Количество отверстий, шт.	6	6	8	16	20	24	30
Диаметр отверстий, мм	4,3	6,7	8,4	8,4	8,4	8,4	8,4

Для создания быстроразъемных соединений в вакуумных системах с остаточным давлением до $1,33 \times 10^{-6}$ Па ($\sim 10^{-8}$ Торр) используются другие фланцы: ISO-KF (с использованием уплотнительных колец из витона - FKM). Фланцы ISO-KF (см. рис.12) имеют скошенные под 15° стороны внешние стороны и могут быть соединены как между собой с помощью шарнирных хомутов, так и к фланцам других стандартов с помощью когтевых зажимов. В состав соединения входит центрующее кольцо с уплотнением, располагающееся между внутренними (опорными) поверхностями фланцев ISO-KF. Вакуумно-плотное соединение фланцев обеспечивается за счет сжатия уплотнительного кольца. В системах с избыточным давлением используется дополнительное внешнее кольцо, позволяющее соединению сохранять герметичность при давлениях выше атмосферного.

Рисунок 12 — Устройство фланца ISO-KF

Фланцы используют для установки аналитических приборов, систем напыления, манипуляторов образцов, окон и т.д. Примеры использования фланцев представлены на рисунке 13.

а)

б)

Рисунок 13 — Примеры использования фланцев СВВ установок: а – фланцы оснащенные измерителем давления в камере; б – фланцы, оснащенные токовводами и смотровым окном

Приготовление атомарно-чистой поверхности

Когда сверхвысоковакуумные условия обеспечены, можно приступать к экспериментам. Первое, что надо сделать, это приготовить чистую поверхность образца. Перед помещением внутрь СВВ камеры образец обычно проходит несколько стадий очистки, таких как механическая полировка, химическое травление, кипячение в органических растворителях, полоскание в деионизованной воде и так далее. Однако все эти процедуры обеспечивают только предварительную очистку образца, так как финальная подготовка атомарно чистой поверхности (то есть такой поверхности, которая содержит посторонние примеси в количестве нескольких процентов монослоя и меньше) может быть проведена только внутри СВВ-камеры. В большинстве случаев необходимо, чтобы поверхность была хорошо упорядочена на атомарном уровне. К наиболее часто используемым методам (см. рис.14) получения атомарно чистой поверхности относят:

- скол;
- прогрев;
- химическую обработку;
- ионное распыление.

Рисунок 14 — Наиболее часто используемые методы получения атомарно чистой поверхности

Рассмотрим подробнее каждый из этих методов. Например, *скол* применим к таким хрупким материалам, как оксиды (например, ZnO, TiO₂; SnO₂), галлоиды щелочных металлов (например, NaCl, KCl), элементарные полупроводники (Si и Ge) и сложные полупроводники (например, GaAs, InP, GaP). Типичное приспособление для скола включает в себя брусочек из материала образца с пропиленными зарубками и клин, управляемый извне камеры механически, электрически или с помощью магнита. Поверхности, получаемые сколом, естественно, чистые, а в случае сложных полупроводников чаще всего и стехиометрические. Следует однако упомянуть и некоторые недостатки метода. Во-первых, скол годится только для хрупких материалов. Во-вторых, сколотая поверхность неплоская и характеризуется высокой плотностью ступеней. Более того, плотность ступеней может сильно меняться для разных сколов, что отражается в случайном разбросе свойств получаемых сколом поверхностей. В-

третьих, скол возможен только вдоль определенных кристаллографических направлений. Например, для Si и Ge плоскость скола (111), а для полупроводников типа $A^{III}B^V$ это плоскость (110). Поверхности с другими ориентациями с помощью скола не могут быть получены. В-четвертых, сколотая поверхность в общем случае может и не обладать равновесной структурой. Например, сколотые поверхности Si(111) и Ge(111) имеют структуру 2×1 в то время, как равновесные поверхности Si(111) и Ge (111) имеют структуру 7×7 и $c(2 \times 8)$; соответственно. С другой стороны, это свойство скола можно рассматривать и как преимущество, если исследователя и интересуют эти метастабильные поверхности.

Поверхности некоторых кристаллов могут быть очищены простым *прогревом* с помощью пропускания электрического тока через образец (см. рис.14,б), электронной бомбардировки или лазерного отжига. Основное требование состоит в том, чтобы адсорбированные примеси и/или поверхностные оксиды испарялись при температурах ниже точки плавления исследуемого материала. Это выполняется для вольфрама и аналогичных тугоплавких металлов, а также для Si. Однако даже для этих материалов тепловая обработка имеет следующие недостатки. Отжиг может приводить к перераспределению примесей в объеме образца или даже к их сегрегации на поверхность. Некоторые примеси (например, углерод) могут образовывать очень прочные соединения с материалом образца и, следовательно, с трудом могут быть полностью удалены с поверхности.

Для облегчения термической очистки иногда применяется *химическая обработка* поверхности образца как снаружи (*ex situ*), так и внутри (*in situ*) вакуумной камеры. Предварительная химическая обработка *ex situ* заключается в образовании относительно тонкого защитного слоя, который может быть удален *in situ* прогревом при невысоких температурах. Примером может служить процедура RCA обработки пластин Si, разработанная В. Керном.

Химическая обработка *in situ*, как правило, следующая. Активный газ напускается в вакуумную камеру при низких давлениях (обычно, около 10^{-4} Па или ниже), и после чего проводится отжиг образца в этой газовой среде. Газ

реагирует с примесями на поверхности с образованием летучих или слабо связанных с поверхностью соединений. Например, чтобы освободиться от углерода, вольфрам отжигают в кислороде при 1400-1500°C. В результате такой обработки С переходит в СО, который может быть затем удален с поверхности вольфрама прогревом в вакууме при температуре 2000°C.

Поверхностные загрязнения могут быть распылены вместе с верхним слоем образца с помощью бомбардировки поверхности *ионами* инертных газов (обычно для этой цели используется Ar⁺). Для того, чтобы получить пучок ионов, газ напускается через натекательный вентиль либо внутрь ионной пушки; либо во всю СВВ камеру целиком. Ионизация атомов газа проводится электронным ударом в ионизаторе ионной пушки. Электроны излучаются с катода. Полученные ионы вытягиваются из ионизатора, ускоряются до желаемой энергии (обычно 0,5-5кэВ) и направляются на образец.

Ионное распыление - очень эффективный метод очистки. Однако он имеет побочный эффект: ионная бомбардировка разрушает структуру поверхности. Поэтому после бомбардировки необходим отжиг для того, чтобы восстановить кристаллическую структуру поверхности и удалить атомы Ar, внедренные в объем и адсорбированные на поверхности.

Эпитаксия

После того как поверхность приготовлена к экспериментам, необходимо выбрать метод для дальнейшей работы с ней. Широкое распространение получили методы *эпитаксиального* выращивания монокристаллических пленок, заключающиеся в возможности формировать пленки заданного состава с необходимыми свойствами.

Слово эпитаксия состоит из двух греческих слов: «*эпи*» — «над» и «*таксис*» — «упорядочивание». Поэтому термин *эпитаксия* означает наращивание кристаллографически ориентированных монокристаллических слоев на монокристаллические подложки или друг на друга. Монокристаллическая подложка в процессе выращивания играет роль затравочного кристалла.

Можно выделить два вида эпитаксии: *гомоэпитаксию* (автоэпитаксию) и *гетероэпитаксию*.

Гомоэпитаксия — это наращивание монокристаллической пленки на подложку из того же вещества, что и пленка. Например, наращивание эпитаксиальной пленки кремния на подложку (объемный кристалл) из монокристаллического кремния с помощью установки Чохральского.

Гетероэпитаксия — это наращивание пленки на инородную подложку. Например, наращивание эпитаксиальной пленки PbTe на монокристаллическую подложку BaF₂. Однако при гетероэпитаксии кристаллические решетки пленки и подложки должны быть подобны, а параметры решеток близки для обеспечения роста монокристаллического слоя.

Использование эпитаксиальных пленок в электронной промышленности позволило существенно улучшить характеристики туннельных и лазерных диодов, разработать технологию получения транзисторов с высоким коэффициентом усиления на высоких частотах, мощных и высоковольтных транзисторов. На применении эпитаксиальных слоев основано производство таких приборов, как планарные полевые транзисторы, выполненные на структуре металл-окисел-полупроводник с изоляцией V-образными канавками (V-MOP). Эпитаксиальные структуры также используются для улучшения характеристик памяти с произвольным доступом и комплементарных интегральных МОП-схем. Новые перспективы в технике открыло применение эпитаксиальных гетероструктур, создание которых другими методами затруднено, в полупроводниковых приборах (например, для изготовления инжекционных лазеров). Кроме того, эпитаксия дает возможность получения многослойных структур со свойствами каждого слоя, практически не зависящими от свойств предыдущего слоя. Это открывает широкие возможности для разработки качественно новых типов электронных приборов.

Эпитаксиальное наращивание возможно из любой фазы вещества: газовой – *газофазная эпитаксия* (ГФЭ); жидкой – *жидкофазная эпитаксия* (ЖФЭ) и твердой – *твердофазная эпитаксия* (ТФЭ).

Методы газофазной эпитаксии делятся на *физические* и *химические*. К *физическим методам* относятся методы термического осаждения из молекулярных пучков в вакууме, методы катодного распыления и осаждения, метод мгновенного расплавления.

Идеальные условия роста эпитаксиальной пленки заключаются в создании таких условий, при которых осаждение происходит на достаточно прогретую подложку. В этом случае подвижность падающих атомов или молекул обеспечивает формирование упорядоченной структуры. Температура подложки обычно лежит в пределах 576 – 673 К. Увеличение температуры приводит к переиспарению падающих молекул с подложки и их конденсации на более холодных частях установки. Создание пересыщенного пара приводит к созданию условий конденсации, весьма далеких от термодинамического равновесия. Это особенно усложняет процесс напыления сложных соединений и сплавов. При напылении из одного источника испарение должно происходить конгруэнтно. Если же компоненты соединения диссоциируют, то их летучесть должна быть одинакова. Этого трудно добиться и поэтому получение однородных по толщине и составу эпитаксиальных пленок является весьма трудной задачей.

Следует отметить, что пленки, полученные классическим методом вакуумного испарения со многими источниками, позволяют получить монокристаллические структуры, причем их параметры будут близки к параметрам объемных кристаллов этих соединений. Модификацией метода классического вакуумного напыления является метод мгновенного испарения. Сущность метода заключается в поддержании динамического равновесия между непрерывно и равномерно поступающим в испаритель веществом и составом паровой фазы. С этой целью в разогретый испаритель с постоянной скоростью подается гранулированный порошок испаряемого материала. Возгонка и конденсация его на подложке происходят, минуя жидкую фазу. Это возможно, когда температура испарения выше температуры, необходимой для испарения наименее летучего компонента, но ниже температуры плавления испаряемого материала. Недостатком метода мгновенного испарения является сравнительно высокая скорость

напыления, зависящая существенным образом от температуры испарителя и размера зерен.

Дальнейшим развитием метода вакуумного испарения со многими источниками стала технология эпитаксии из молекулярных пучков или *молекулярно-лучевая эпитаксия* (МЛЭ).

Отличительными чертами технологии получения пленок методом молекулярно-лучевой эпитаксии являются:

- сверхвысокий вакуум в камере ($1,33 \cdot 10^{-8}$ Па);
- контроль структуры и состояния подложки в течение всего процесса напыления;
- контроль и регулирование состава конденсата остаточной атмосферы;
- контроль состава молекулярных пучков.

Прецизионное управление составом молекулярных пучков позволяет производить напыление любых структур, как из отдельных элементов, так и из их произвольного сочетания. Этот метод позволяет создать структуры с любым заданным профилем легирования.

К достоинствам метода МЛЭ следует также отнести:

- возможность оперативного контроля и управления стехиометрией состава структур;
- обеспечение формирования весьма однородных по составу и свойствам пленок практически любой толщины с заданным профилем легирования;
- исключительные возможности для автоматизации всего процесса напыления с помощью встроенной микро-ЭВМ.

Химические методы эпитаксии основаны на осаждении из газовой фазы вещества, полученного в результате ряда химических реакций. Например, восстановление хлоридов Si и Ge в водороде: $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2 = \text{Si} + 4\text{HCl}$ или пиролизное разложение моносилана: $\text{SiH}_4 = \text{Si} + 2\text{H}_2$ и др. Химические процессы проводятся в реакторах. В реактор подается газовая смесь необходимого состава и соединения легирующих элементов.

Методы *жидкофазной эпитаксии* основаны на процессах кристаллизации

из раствора или расплава. Обычно жидкофазная эпитаксия производится при температуре 400 – 500 °С, что позволяет получать многослойные эпитаксиальные структуры и пленки заданной конфигурации.

Методы *твердофазной эпитаксии* основаны на процессах ориентированного роста при изотермическом отжиге.

Эпитаксиальные структуры для различных применений выпускаются в виде готовых круглых пластин диаметром 80, 100, 150, 200 мм и толщиной от 200 до 400 мкм.

Марку эпитаксиальной структуры принято обозначать дробью, в числителе которой приводится характеристика эпитаксиального слоя, а в знаменателе – характеристика кремниевой подложки.

Например:

$$125 \frac{10КЭФ0,5}{200КДБ10(100)}$$

Перед дробью стоит цифра, указывающая на диаметр эпитаксиальной структуры. Так, в представленном примере, 125 указывает, что подложка кремния имеет диаметр 125 мм. Обозначение - (110) означает, что она ориентирована в плоскости 110. Запись КДБ «сообщает» о дырочной (Д) проводимости кремниевой (К) подложки, поскольку она легированная бором (Б). С удельным объемным сопротивлением 10 Ом · см и толщиной 200 мкм. Эпитаксиальная структура, которая выращена на этой подложке, представляет собой пленку кремния толщиной 10 мкм с электронной проводимостью, легированная фосфором (КЭФ) с удельным сопротивлением 0,5 Ом · см.

Техника термического осаждения в вакууме

Рассмотрим один из распространенных методов напыления в вакууме - термическое испарение или сублимация материалов. Если вещество нагреть до достаточно высокой температуры, некоторые атомы или молекулы приобретают достаточно энергии для того, чтобы разорвать химические связи и покинуть

вещество. Жидкости испаряются, а твердые вещества сублимируют. Используя соотношение (1) можно записать выражение для потока I атомов или молекул на подложку, расположенную на расстоянии L от источника напыления, в виде:

$$I = \frac{p(T)A}{\pi L^2 \sqrt{2\pi m k_b T}} \quad (15)$$

где $p(T)$ - это равновесное давление паров напыляемого материала при температуре T , A - площадь, с которой происходит испарение или сублимация.

Чтобы получить обычные скорости напыления от 0,1 до 1 МС/мин. на расстоянии $L = 10$ см и с площади $A = 0,5$ см², требуется равновесное давление паров порядка $\sim 1,33 \cdot 10^{-3}$ Па ($\sim 10^{-5}$ Торр). Какая должна быть температура источника, чтобы иметь такое давление паров, можно оценить по графикам равновесных давлений паров, представленных на рисунке 15. Либо, например, по таблице 4, в которой представлены данные для давлений насыщенных паров металлов.

Рисунок 15 — График равновесных давлений паров различных химических элементов

Таблица 4 – Давление насыщенного пара различных металлов

Металл	Точка плавления	Температура, K , при указанном давлении пара (Па)				
		$p = 1,13 \cdot 10^{-9}$	$p = 1,13 \cdot 10^{-8}$	$p = 1,13 \cdot 10^{-7}$	$p = 1,13 \cdot 10^{-6}$	$p = 1,13 \cdot 10^{-5}$
Серебро	1234	721	759	800	847	899
Алюминий	932	815	800	806	958	1015
Золото	1336	915	964	1020	1080	1150
Барий	983	450	480	510	545	583
Бериллий	1556	832	878	925	980	1035
Углерод		1695	1765	1845	1930	2030 _c
Кальций	1123	470	495	524	555	590
Кадмий	594	293	310	328	347	368
Церий	1077	1050	1110	1175	1245	1325
Кобальт	1768	1020	1070	1130	1195	1265
Хром	2176	960	1010	1055	1110	1175
Цезий	302	213	226	241	257	274
Медь	1357	855	895	915	995	1060
Железо	1809	1000	1050	1105	1165	1230
Германий	1210	940	980	1030	1085	1150
Ртуть	234	170	180	190	201	214

Источники напыления

В зависимости от конструкции экспериментальной установки используются различные источники напыления. Здесь представлены наиболее распространенные типы источников.

Рассмотрим *простые* термические источники, которые составляют группу источников, имеющих простое устройство, и обычно самодельных. По существу, они представляют собой открытые нагреватели без радиационных или изолирующих экранов и без каких-либо средств уменьшения температурных градиентов. Они изготавливаются из фольги (лодочки и трубки) или проволоки (спирали и корзинки) тугоплавких металлов, и нагреваются прямым пропусканием электрического тока через них. Основной недостаток этих источников это то, что они не обеспечивают стабильной скорости напыления.

Спиральи и корзинки. Они делаются из одной или нескольких скрученных вольфрамовых проволок. Обычно они выгнуты в виде латинской буквы «V» (см. рис. 16, а). Небольшой кусочек напыляемого материала наплавляется на

проволоку. Для увеличения количества материала, а, следовательно, и времени работы источника используются источники в форме корзинки (см. рис. 16, б). Материал, испаряемый из спирали или корзинки, должен смачивать вольфрамовую проволоку, но не реагировать с ней. В противном случае используют керамический тигель, на который навита проволочная спираль (см. рис. 16, в).

Рисунок 16 — Простые источники напыления: а - спираль «V»-образной формы; б - корзинка; в - корзинка с тиглем; г - лодочка; д - открытая и е - закрытая трубочки.

Лодочки и трубки. Вольфрамовые, танталовые и молибденовые фольги - тоже подходящий материал для изготовления простых термических источников. Наиболее распространенные формы - лодочки (см. рис. 16, г) и трубки. У трубок один конец может быть открытым (см. рис. 16, д), либо оба конца закрыты, а напыление ведется из небольшого отверстия в середине трубки (см. рис. 16, в). Очевидно, что трубки дают более направленный пучок по сравнению с лодочками. На рисунке 17 приведена фотография закрытой трубочки из СВВ-камеры АмГУ.

Рисунок 17 — Закрытая трубочка на фланце с токовводами

Сублимационные источники. Некоторые материалы вроде Re и Si имеют достаточно высокое давление паров при температурах заметно ниже точки плавления и могут сублимироваться. В этом случае проволоку или брусок, сделанные из этих материалов, можно нагревать, пропуская через них электрический ток.

Ячейки Кнудсена. В тех случаях, когда необходим высокостабильный пучок, применяют ячейки Кнудсена. В них используется принцип молекулярной эффузии, впервые продемонстрированной Кнудсеном в 1909 году. Ячейка содержит тигель (из вольфрама в классической ячейке Кнудсена или оксида алюминия, пиролитического нитрида бора или графита в современных ячейках), окруженный нагревателем и несколькими радиационными экранами (см. рис. 18).

Рисунок 18 — Ячейки Кнудсена

Материал напыляется из отверстия, причем поток имеет косинусоидальное распределение; если отверстие достаточно мало. Скорость напыления очень стабильна, и ее величина задается температурой печи, которая контролируется с помощью термопары. Для начала и прерывания напыления служит подвижная заслонка, расположенная около выходного отверстия ячейки.

Простые термические источники и ячейки Кнудсена в хорошо подходят для напыления материалов, которые имеют относительно высокое давление паров и относительно низкую температуру плавления (например, Al, Ag, As, Bi, Sb, Cu, Ga, In, Mg).

Электронно-лучевые испарители. В электронно-лучевых испарителях твердые материалы в виде порошка или гранул помещаются в тигель, где нагреваются мощным электронным пучком. Электроны излучаются с горячей спирали, расположенной под тиглем, и с помощью постоянных электромагнитов фокусируются на поверхности материала (см. рис. 19). В результате локального плавления образуется область жидкой фазы, из которой происходит испарение материала. Так как расплав окружен твердым материалом того же вещества, электронно-лучевые испарители менее подвержены загрязнению по сравнению с другими типами термических источников.

Рисунок 19 — Сверхвысоковакуумный электронно-лучевой испаритель

Благодаря высокой скорости напыления и большой емкости, электронно-лучевые испарители применимы в установках промышленного масштаба. Они годятся для напыления материалов с относительно низким давлением паров, таких как Mo, Nb, Si, Ta, W и Zr.

SAES-геттеры. Щелочные металлы обладают свойствами, которые делают их очень неудобными для напыления в сверхвысоком вакууме.

Во-первых, они очень активно реагируют с парами воды, присутствующими в воздухе, что сильно затрудняет загрузку источника материалом.

Во-вторых, они имеют очень высокое давление паров уже при температурах, используемых при прогреве вакуумной системы. Разработан и имеется в продаже специальный тип источников, называемый SAES-геттером, позволяющий проводить напыление щелочных (Li, K, Ca, Cs) и щелочно-земельных (Ba, Sr) металлов. Обычно в таких источниках используется смесь хромата металла и восстановитель. Хромат - это соль хромовой кислоты, имеющая формулу Me_2CrO_4 , где символ Me обозначает щелочной металл. В качестве восстановителя используется пористый геттер St 101 (Zr 84% - Al 16%). Кроме восстановительного действия сплав St 101 обладает способностью необратимо сорбировать практически все химически активные газы, возникающие в ходе восстановительной реакции, что позволяет получать чистый поток атомов металла.

Смесь хромата и восстановителя помещена в металлический контейнер с щелью, через которую и ведется напыление. Действие источника вызывается нагревом до соответствующей температуры (температура лежит в диапазоне от 550 до 850°С и зависит от типа металла). Нагрев инициирует реакцию восстановления и последующее испарение высвобождающихся в реакции атомов щелочного металла

Измерители толщины пленок

Один из самых распространенных способов определения толщины пленок связан с применением кварцевых резонаторов.

В датчике с кристаллическим резонатором используют пьезоэлектрические свойства кварца. Резонатор представляет собой тонкую пластину кварца, к обеим поверхностям которой подведены электрические контакты. Такой резонатор включается в электронную схему генератора. Приложение переменного электрического поля приводит к возникновению колебаний кварцевой пластины по толщине. Резонансная частота этих колебаний обратно пропорциональна толщине пластины d_q :

$$f = \frac{c_t}{2d_q}, \quad (16)$$

где c_t — скорость распространения упругих волн в направлении толщины пластины. Рабочие поверхности пластины не являются узловыми.

При изготовлении кварцевых пластин необходимо учитывать температурную зависимость резонансной частоты. Известно, что температурный коэффициент частоты (ТКЧ) кварца связан с упругими постоянными последнего. В выражение для ТКЧ входят как положительные, так и отрицательные члены, величины которых зависят от ориентации колебаний относительно основных кристаллографических осей монокристалла. Поскольку изменение частоты, связанное с флуктуациями температуры, влияет на точность определения массы, кварцевые пластинки вырезают из монокристалла в такой ориентации, чтобы различные члены в выражении для ТКЧ компенсировали друг друга. Этому

требованию отвечает срез, плоскость которого составляет угол примерно 35° с плоскостью $с, x$, как показано на рис. 20. Ориентация такого среза обозначается как АТ-срез и именно эта ориентация используется во всех датчиках толщины.

Обычно углы среза выбирают между $35^\circ 10'$ и $35^\circ 20'$, Зависимость резонансной частоты f_0 сдвиговых колебаний пластины, вырезанной под углом АТ-среза, от толщины пластины имеет вид:

$$f_0 = \frac{N}{d_q}, \quad (17)$$

где $N = 1,67 \cdot 10^6$ Гц \cdot мм.

а)

б)

Рисунок 20 — а) вырез кварцевой пластины из кристалла кварца; б) — готовый кварцевый датчик: на кварцевую пластину нанесены контакты.

Эта частота стабильна при фиксированной температуре до тех пор, пока масса кристалла остается постоянной. Если поместить кварцевый датчик рядом с подложкой, то напыляемый материал увеличит массу кварца на величину Δm и уменьшит его резонансную частоту на величину Δf .

$$\Delta f = \frac{Kf_0^2 \Delta m}{\rho_q N A} = \frac{K N \Delta m}{\rho_q d_q^2 A}, \quad (18)$$

где ρ_q - плотность кварца (2.65 г/см³), A - площадь кристалла кварца, а K - константа, обычно близкая к единице, которая зависит от распределения напыленного материала по площади A кристалла.

В качестве A надо брать полную площадь поверхности пластины кристалла. Однако часто бывает, что электроды покрывают не всю поверхность кристалла. В этом случае под A понимают площадь электродов.

Принято, что кристаллы толщиной порядка 0,3 мм с начальными частотами 5—6 МГц наилучшим образом удовлетворяют противоречивым требованиям высокой чувствительности и возможности измерять количество вещества в широком диапазоне.

На практике, при определении толщины напыленной пленки, следует учесть следующие замечания:

Во-первых, линейная зависимость между Δm и Δf выполняется только тогда, когда толщина пленки материала много меньше толщины кристалла кварца.

Во-вторых, датчик не получает точно такую же дозу, что и подложка. Справочный коэффициент должен быть рассчитан, исходя из геометрии системы.

В-третьих, следует убедиться, что коэффициент прилипания напыляемых атомов или молекул в самом деле равен единице для данной температуры подложки.

В-четвертых, важно, чтобы температура датчика не менялась в ходе измерений, так как собственная частота кварца зависит от температуры. Для АТ-среза величина коэффициента пропорциональности между частотой и температурой близок к нулю при 30°C и остается меньше $\pm 5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ при температурах в диапазоне $\pm 30^\circ\text{C}$.

Основными приборами, необходимыми для работы датчика, являются ге-

нератор и частотомер. Для измерения малых изменений частоты на уровне резонансной частоты f_0 необходимо использовать дорогие приборы, позволяющие проводить измерения с точностью до седьмого знака. Обычно используют генератор сравнения, содержащий второй кристалл. Сигнал от этого генератора с фиксированной частотой и сигнал от детектора подаются на смеситель, на выходе которого появляется сигнал промежуточной частоты. Этот сигнал и сигнал от генератора с плавно регулируемой частотой подаются на второй смеситель. Далее сигнал из второго смесителя оцифровывается, данные могут выводиться через дисплей счетчика импульсов или на компьютер через интегратор и соответствующий интерфейс. Блок-схема этого прибора приведена на рисунке 21.

Рисунок 21 — Блок-схема измерителя толщины пленки

Преимущества такого прибора заключаются в том, что он позволяет работать в области частот, где наблюдается наибольшая чувствительность, независимо от толщины пленки, осажденной на поверхности кристалла. Выходной сигнал находится в области звуковых частот и управляет пересчетной схемой

На рисунке 22 показан промышленный USB контроллер для измерения

толщины и кварцевый датчик с системой охлаждения.

Рисунок 22 — Промышленный USB контроллер для измерения толщины и кварцевый датчик с системой охлаждения

На рисунке 23 показана схема проведения эксперимента с применением измерителя толщины. Для проведения ростовых экспериментов, например, при использовании твердофазной эпитаксии, необходимо на первом этапе определить скорость осаждения вещества-источника, а на втором - собственно осуществить осаждение этого вещества на образец, формируя слой нужной толщины. При этом необходимо соблюдать следующие правила. Так, необходимо обеспечить подводку кварцевого датчика и образца на одинаковое расстояние к источнику, в противном случае необходимо будет учитывать разницу в расстояниях при окончательном расчете скорости осаждения. Также следует контролировать температуру образца и кварцевого датчика (она должна оставаться неизменной). Сделать это можно разными способами, например, используя термопары или пирометр. Причем термопары необходимо устанавливать в месте держателя образца/кварцевого датчика, а пирометром можно пользоваться снаружи камеры при наличии смотровых окон, вмонтированные во фланцы. Следует учитывать и то, что возможно использование лишь узкоспектральных пирометров диапазона 0,8...1,1 мкм, которые позволяют проводить измерения температуры предмета непосредственно сквозь стекло.

Рисунок 23 — Проведение ростового эксперимента методом твердофазной эпитаксии: а) калибровка источника с помощью измерителя толщины и кварцевого датчика; б) получение пленки заданной толщины.

Экспериментальные методы физики твердого тела

При исследовании твердого тела современных исследователей чаще всего интересует *структура* поверхности, ее *химический состав* и некоторая информация об *электронной структуре* в виде определения химического состояния адсорбированных атомов или молекул, определения поверхностной зонной структуры или плотности энергии электронных состояний. В приведенном в таблице 5 списке основных методов, даются указания о типе информации, получаемой с помощью каждого метода. Отметки в виде плюса без скобок показывают, что данный вид информации действительно извлекается из эксперимента, тогда как плюсы в скобках указывают на потенциально возможное или редкое, и только в специализированном режиме, использование метода для данного вида измерений. Ясно, что отдельные методы часто

дают информацию более чем по одной из трех перечисленных областей и объем этой информации значительно варьируется.

Таблица 5. Информационные характеристики основных методов исследования поверхности

Метод	Структура	Состав	Электронная структура или химическое состояние
1	2	3	4
Дифракция медленных электронов (ДМЭ)	+		
Дифракция (отраженных) быстрых электронов (ДОБЭ)	+		
Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)	(+)	+	+
Развитая тонкая структура края поглощения рентгеновских лучей поверхностью	+	(+)	
Электронная оже-спектроскопия (ЭОС)		+	+
Спектроскопия потенциала появления (СПП)		+	+
Спектроскопия ионизационных потерь (СИП)		+	+
Ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия (УФЭС)	(+)	(+)	+
Ионно-нейтрализационная спектроскопия (ИНС)			+
Спектроскопия рассеянных медленных ионов (СРМИ)	+	+	
Спектроскопия рассеянных быстрых ионов (СРБИ)	+	+	
Вторично-ионная масс-спектроскопия (ВИМС)		+	

Продолжение Таблицы 5.

1	2	3	4
Температурно-программируемая десорбция (ТПД)		+	(+)
Электронно- и фотонно-стимулированная десорбция (ЭСД и ФСД)	+	(+)	(+)

Полевая эмиссионная микроскопия (ПЭМ)			+
Полевая ионная микроскопия (ПИМ)	+		
Методы измерения работы выхода			+
Рассеяние молекулярных пучков (РМП)	+	+	
Отраженно-адсорбционная ИК-спектроскопия	+	+	(+)
Спектроскопия характеристических потерь энергии электронов высокого разрешения (СХПЭЭВР)	+	+	(+)

Один из выводов, который можно сделать при изучении поверхностей этими методами, заключается в том, что использование только одного из перечисленных методов часто недостаточно. По крайней мере обычно необходима хотя бы ограниченная информация одновременно по каждой из трех областей: структуре, составу и электронному состоянию. По этой причине в большинстве исследований используются несколько экспериментальных методик в одной камере, и именно такой многометодный подход сильно выигрывает при использовании СВВ-камер из нержавеющей стали с ремонтируемыми фланцами. При исследовании хорошо определенных поверхностей, по-видимому, правильно будет заключить, что двумя наиболее общими методами, сопутствующими исследованиям с помощью других методов, являются дифракция медленных электронов (ДМЭ) и электронная оже-спектроскопия (ЭОС). ДМЭ обеспечивает простое и удобное описание дальнего порядка на поверхности, тогда как ЭОС дает некоторые указания о химическом составе и, в частности, характеризует чистоту поверхности. Кроме того, оба метода можно осуществить на одном и том же оборудовании (оптика ДМЭ и анализатор с задерживающим полем (АЗП)), хотя такая конфигурация далека от совершенства.

Список использованной литературы:

1. Введение в физику поверхности /К.Оура, В.Г. Лифшиц, А.А. Саранин, А.В. Зотов, М. Катаяма - М.: Наука, 2006. - 490 с.];
2. Щука А.А. Электроника: Учебное пособие. – СПб.: БХВ-Петрбург,

2005. - 800с.;

3. И. А. Случинская, Основы материаловедения и технологии полупроводников, М.: Мир, 2002. — 376 с.;

4. Технология тонких пленок (справочник). Под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга. Нью-Йорк, 1970. Пер. с англ. Под ред. М.И. Елинсона, Г.Г. Смолко. т.1, М., «Сов. Радио», 1977, 664с.;

5. Вудраф Д. Делчар Т. Современные методы исследования поверхности: Пер. с англ. – М., Мир, 1989. – 564 с..

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, ПОСТРОЕННЫЕ НА ЯВЛЕНИИ ВТОРИЧНОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ

При бомбардировке твердого тела электронами движение первичных электронов в веществе может иметь различный характер. Траектории, по которым движутся в веществе «мишени», падающие на нее первичные электроны, можно разделить на три типа:

1. *полное торможение;*
2. *неупругое отражение;*
3. *упругое отражение.*

Рисунок 24 — Три типа траекторий, по которым движутся в веществе «мишени», падающие на нее первичные электроны.

Полное торможение. Первичный электрон движется в глубь мишени по зигзагообразной траектории, постепенно теряя энергию в столкновениях с электронами вещества и изменяя направление движения (процесс рассеяния) в результате этих столкновений (кривая 1 на рисунке 24). Полностью передав исходную кинетическую энергию электронам вещества, первичный электрон останавливается в мишени на некоторой глубине L_{eff} , которую называют эффективной глубиной проникновения первичного электрона в мишень. При фиксированной энергии первичных электронов, бомбардирующих мишень, глубина L_{eff} приблизительно постоянна, она растет с увеличением энергии первичных электронов. Итак, в рассматриваемом случае происходит полное поглощение энергии первичного электрона и соответственно его полное торможение в веществе мишени.

Неупругое отражение. После ряда столкновений с электронами вещества мишени на сравнительно небольшой глубине первичный электрон начинает двигаться к поверхности (кривая 2 на рисунке 24) в результате рассеяния на большие углы. Если при достижении поверхности энергия первичного электрона превышает работу выхода данного материала, он покидает твердое тело и возвращается в вакуум. Этот тип взаимодействия падающих электронов с твердым телом называется неупругим отражением электронов.

Упругое отражение. Падающий электрон отражается от приповерхностных атомных слоев материала мишени практически без потерь энергии (кривая 3 на рисунке 24) происходит упругое отражение электрона.

При полном торможении падающего электрона в мишени (кривая 1 на рисунке 24) и при неупругом отражении (кривая 2 на рисунке 24) в области траектории движения первичного электрона возникают возбужденные электроны - электроны вещества «мишени», получившие некоторую дополнительную энергию в результате столкновения с первичным электроном.

Возбужденные электроны движутся из области образования во все стороны, в том числе к поверхности мишени. Как и первичные электроны, возбужденные электроны при движении теряют свою энергию в столкновениях с электронами вещества. В вакуум выходят только те возбужденные электроны, энергия которых у поверхности превышает работу выхода материала мишени. Электроны, покидающие поверхность твердого тела в результате такого процесса, называются *истинно* вторичными электронами.

Таким образом, в потоке электронов, идущих от поверхности мишени, можно выделить электроны трех групп: *истинно вторичные электроны, неупруго отраженные электроны и упруго отраженные электроны.*

Количественной характеристикой явления вторичной электронной эмиссии служит *коэффициент вторичной электронной эмиссии («сигма»)*, который может быть представлен в виде:

$$, \quad (19)$$

где δ – «дельта» - коэффициент истинной вторичной электронной эмиссии;

η – «эта» - коэффициент неупругого отражения первичных электронов;

ϵ_r – «эр» - коэффициент упругого отражения первичных электронов.

В приведенной записи $I_{\text{пр}}$ – соответственно токи, обусловленные истинно вторичными электронами, неупруго отраженными электронами и упруго отраженными электронами.

Вид зависимости коэффициента вторичной электронной эмиссии σ от энергии первичных электронов E_p (см.рис. 25) одинаков для металлов диэлектриков и полупроводников. Для большинства веществ максимальное значение коэффициента вторичной электронной эмиссии σ_m больше единицы. Это значит, что число эмитированных поверхностью электронов больше, чем число падающих на нее частиц. Исключением являются *Be, C, Mg, Al, K, Ca, Sc, Ti, Sr, Cr* и *Ba*, для которых σ_m не превышает единицы.

Рисунок 25 — Зависимость коэффициента вторичной электронной эмиссии от энергии первичных электронов

Как видно из рисунка 25 для веществ, у которых $\sigma_m > 1$, коэффициент вторичной электронной эмиссии больше единицы в области энергий первичных электронов E_p , ограниченной *первой I* и *второй II критическими энергиями*. В этом диапазоне энергий работают вторично-электронные эмиттеры в различных электровакуумных приборах (фотоэлектронных умножителях, электронно-лучевых трубках с памятью, магнетронах и т.д.). В этих устройствах слабый электрический ток будет усиливаться только при условии, что $\sigma_m > 1$.

Для диэлектрических материалов максимальное значение коэффициента вторичной электронной эмиссии значительно превосходит единицу. Известны материалы, в которых σ_m достигает 25. Столь большое значение σ в сравнении с проводниками и полупроводниками связано с большой средней длиной свободного пробега электронов в диэлектрических материалах. Существенное отличие коэффициента вторичной электронной эмиссии в непроводящих материалах приводит к появлению поверхностного заряда на образце под действием первичного электронного пучка, что значительно искажает спектр вторичных электронов и делает невозможным анализ этого спектра. Значения второй критической энергии для диэлектриков находятся в интервале от 2 до 10 кэВ. Выбором соответствующей энергии первичных электронов в соответствии с зависимостью $\sigma(E_p)$ для данного образца можно практически исключить влияние поверхностного заряда.

Для чистых поверхностей металлов $0,5 < \sigma_m < 1,8$. Значение энергии первичных электронов, при которой наблюдается максимум коэффициента вторичной электронной эмиссии E_{pm} находится в области от 0,2 до 0,9 кэВ. В полупроводниках максимальное значение коэффициента вторичной электронной эмиссии больше 1, но не превышает, как правило 1,5. Максимум σ находится в интервале энергий первичных электронов от 0,3 до 0,8 кэВ. Малые значения коэффициента вторичной электронной эмиссии в металлах и полупроводниках связаны с тем, что электроны в этих материалах быстро теряют свою энергию при взаимодействии либо с электронами проводимости (в металлах и вырож-

денных полупроводниках) либо с валентными электронами (в узкозонных полупроводниках). В этом случае энергии этих электронов недостаточно для преодоления потенциального барьера у поверхности твердого тела и коэффициент вторичной электронной эмиссии значительно ниже, чем в диэлектриках.

Дифференциальный энергетический спектр вторичных электронов

Разделение вторичных электронов на три ранее указанные группы производится на основании анализа распределения вторичных электронов по энергиям. На рисунке 26 изображен дифференциальный энергетический спектр вторичных электронов, т.е. зависимость числа вторичных электронов с данной энергией от величины энергии вторичных электронов E_2 .

Рисунок 26 — Дифференциальный энергетический спектр вторичных электронов: I - истинно вторичные электроны; II - неупруго отраженные электроны; III - упруго отраженные первичные электроны

Наибольшее число в потоке вторичных электронов обычно составляют истинно вторичные электроны, которым соответствует пик в области малых энергий энергетического спектра (область I на рисунке 26). Неупругоотраженным электронам соответствует область II энергетического спектра, и наконец,

узкий пик в правой части спектра, соответствующий энергии первичных электронов E_p , обусловлен упругим отражением первичных электронов (область III на рисунке 26). Следует отметить, что физической границы между областями I и II энергетического спектра не существует, поскольку невозможно разделить истинно вторичные электроны, покидающие поверхность с достаточно высокими энергиями, и неупруго отраженные электроны с такими же энергиями. В качестве границы между областями I и II *условно* принята энергия 50 эВ. Максимум пика истинно вторичных электронов соответствует энергиям 1-5 эВ.

Оже-электронная спектроскопия

Метод оже-спектроскопии - один из наиболее распространенных методов изучения поверхности. Атом, имеющий вакансию на внутреннем уровне, может перейти в невозбужденное состояние либо с испусканием рентгеновского кванта, либо безрадиационным путем - с испусканием электрона. Такой безрадиационный переход впервые обнаружил в 1925 г. французский ученый Пьер Оже, в честь которого процесс и получил свое название. Термин «оже-процесс» связывается с любым возбуждением электрона, при котором возбуждающий электрон передает свою энергию вторичному электрону, так называемому оже-электрону. Конечное состояние атома при оже-процессе - атом с двумя вакансиями. Если одна из вакансий в конечном состоянии находится на том же уровне (подуровень может быть другой), что и вакансия, созданная первичным электронным пучком, безрадиационный переход носит название Костера-Кронига.

Метод оже-спектроскопии основан на изучении распределения оже-электронов по энергиям. Поскольку большая часть электронных уровней носит дискретный характер, метод дает информацию об энергетическом расположении уровней, а, следовательно, о химическом составе вещества. Измерение величины тока испускаемых оже-электронов позволяет в принципе производить не только качественные, но и количественные исследования, что делает метод электронной оже-спектроскопии (ЭОС) пригодным для анализа элементного

состава. Низкоэнергетические оже-электроны сильно поглощаются уже в одном монослое вещества и могут испускаться только из нескольких поверхностных слоев. Таким образом, метод оже-спектроскопии является методом анализа элементного состава тонкой приповерхностной области толщиной 0,5-2,0 нм. Это свойство, а также быстрота получения информации, высокая чувствительность, возможность получения сведений обо всех элементах на поверхности при $z > 2$, о состоянии и количестве этих элементов делают метод электронной оже-спектроскопии весьма эффективным средством исследования. Поскольку оже-спектроскопия - двухэлектронная спектроскопия, полученные с ее помощью результаты значительно труднее интерпретировать, чем данные по одноэлектронной фотоэлектронной спектроскопии. Однако возможность исследования изменений в локальных плотностях состояний для атомов, вступающих на поверхности в химическую связь, компенсирует эти недостатки метода, который становится особенно эффективным, когда используется в совокупности с другими методами исследования поверхности: сканирующей туннельной микроскопией (СТМ), фотоэлектронной спектроскопией (ФЭС), дифракцией медленных электронов (ДМЭ), методом характеристических потерь энергии электронами (ХПЭЭ), электронной спектроскопией и др.

Со времени открытия эффекта Оже прошло много лет, однако состояние вакуумной техники, необходимой для получения спектров, низкая чувствительность метода не позволяли использовать оже-спектроскопию в полной мере до 1968 г., когда Харрис предложил метод дифференцирования кривых энергетического распределения $N(E)$. После этого электронная оже-спектроскопия стала развиваться весьма интенсивно, и уже в 70-х годах прошлого века были опубликованы многие работы, связанные с разными аспектами этого метода.

На рисунке 27 показан фрагмент электронной структуры атома, в состав которого входят три электронных уровня, частично или полностью занятые электронами (на рисунке 27 они обозначены как K , L_1 , $L_{2,3}$). Если атом обстреливается ускоренными электронами, энергия которых выше потенциала ионизации уровня, то существует вероятность ионизации этого уровня, в результате

чего на нем образуется вакансия (обозначена светлым кружком). Такое состояние энергетически невыгодно для атома, поэтому через некоторое время вакансия заполняется за счет перехода электрона с вышележащего уровня, например, L_1 . При этом выделяется энергия, равная разности энергий связи электрона на уровнях K и L_1 . В дальнейшем процесс может идти двумя путями: либо будет испущен рентгеновский фотон, либо эта энергия безызлучательным способом будет передана другому электрону, находящемуся, например, на уровне $L_{2,3}$. Если этой энергии будет достаточно, то произойдет ионизация уровня $L_{2,3}$, в результате чего будет испущен электрон. Реализация второй возможности - это собственно оже-процесс, а эмитируемый электрон - оже-электрон.

Рисунок 27 — Процесс ионизация атомов внешним излучением в результате, которого может: а - испущен рентгеновский фотон; б - образован оже-электрон.

Электрон, представленный на рисунке 27, испускается в вакуум с энергией:

$$(20)$$

где слагаемое U учитывает, что в конечном состоянии атом оказывается дважды ионизованным в результате образования вакансий на уровнях L_1 и L_2 . Он учитывает увеличение энергии связи L_2 - электрона, когда удален L_1 - электрон и L_1 - электрона при наличии вакансии на уровне L_2 . Точное вычисление слагаемого $U(L_1, L_2)$ затруднено, однако часто используют эмпирическое соотношение, достаточно хорошо согласующееся с экспериментальными результатами.

Приближенное значение энергии E_{ABC} оже-перехода ABC в атоме с атомным номером Z было получено эмпирически Чангом и Дженкинсом:

$$, (21)$$

где $E_i(Z)$ – энергия связи i -уровней в элементе с атомным номером Z ,

$E_i(Z+1)$ – энергия связи тех же уровней, но для следующего элемента периодической таблицы.

Более приемлемым с физической точки зрения выражением для энергии оже - перехода является:

$$, (22)$$

где $F(BC: x)$ – энергия взаимодействия между дырками B и C в конечном атомном состоянии и R_x – энергия релаксации. Она возникает вследствие дополнительного экранирования атомного остова, если на нем находится дырка и обусловлена притяжением или релаксацией внешних электронных уровней к этому остову. Член $R_x^{\text{внутр}}$ есть энергия внутриатомной релаксации (в изолированном атоме). В области ионизированного атома появляется дополнительный член $R_x^{\text{внеш}}$, он называется энергией вне атомной релаксации. Значения, полученные по формуле (22) являются более точными. Значения пиков для диф-

ференциального и интегрального преобразования не совпадают и поэтому, когда говорят об энергии пика оже - перехода, то подразумевается дифференциальный спектр.

Обратимся к конкретной задаче, например, связанной с изучением механизмов роста тонких пленок. Следует пояснить, что она заключается в исследовании характеристики пиков оже-переходов атомов подложки и пленки в зависимости от степени покрытия подложки материалом пленки. Как уже отмечалось, метод исследования основан на том факте, что число электронов, дающих вклад в интенсивность соответствующей линии спектра, зависит от расположения атомов материала, через который эти электроны проникают после того, как они покинут атомы подложки или адсорбированной пленки. Интенсивность сигнала I , прошедшего сквозь пленку, зависит от средней длины свободного пробега электронов при определенной энергии и количества материала, через который они проходят. В зависимости от механизма роста интенсивности сигналов от пленки и подложки будет по-разному зависеть от степени покрытия подложки пленкой.

Так, при послойном росте (рост Франка Ван дер Мерве), в первом приближении уменьшение интенсивности dI спектральной линии электронов от подложки прямо пропорционально приращению толщины нанесенной пленки dh :

$$dI = -Cdh \quad (23)$$

В этом случае наблюдается экспоненциальное уменьшение сигнала от подложки I_S с увеличением толщины пленки h :

$$\frac{I_S}{I_{S0}} = \exp\left(-\frac{h}{\lambda}\right) = \exp\left(-\frac{nd}{\lambda}\right), \quad (24)$$

где I_{S0} - интенсивность линии с чистой поверхности подложки, d – толщина монослоя пленки, а n – число монослоев.

Для интенсивности линии от пленки I_F справедливо:

$$\frac{I_F}{I_{F\infty}} = 1 - \exp\left(-\frac{nd}{\lambda}\right), \quad (25)$$

где $I_{F\infty}$ - интенсивность линии объемного чистого материала.

Тонкую структуру зависимости сигнала от подложки дает анализ изменения интенсивности пика в процессе последовательного заполнения каждого слоя растущей пленкой. Основная идея этого анализа состоит в том, что сигнал подложки, не полностью покрытой монослоем другого элемента со степенью покрытия Θ , описывается простой суммой неослабленной эмиссии с $(1-\Theta)$ доли поверхности подложки и ослабленной эмиссии с Θ доли поверхности подложки. При этом предположении:

$$\frac{I_S}{I_{S0}} = (1 - \Theta) + \Theta \exp\left(-\frac{d}{\lambda}\right) \quad (26)$$

Первое слагаемое в этом выражении описывает вклад в сигнал свободной поверхности подложки, а второе слагаемое – вклад от той части поверхности подложки, которая закрыта одним слоем пленки.

Преобразовывая последнее выражение к виду:

$$\frac{I_S}{I_{S0}} = 1 - \Theta \left[1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda}\right) \right], \quad (27)$$

получим, что в диапазоне $0 \leq \Theta \leq 1$ зависимость интенсивности спектральной линии подложки от степени покрытия Θ линейна.

В процессе роста второго слоя дополнительное ослабление сигнала подложки этим слоем, степень заполнения которого Θ , приводит к следующему соотношению:

$$\frac{I_S}{I_{S0}} = (1 - \Theta) \exp\left(-\frac{d}{\lambda}\right) + \Theta \exp\left(-\frac{2d}{\lambda}\right), \quad (28)$$

где $(1 - \Theta)$ и Θ обозначает, какая часть поверхности покрыта, соответственно, одним и двумя слоями Θ , изменяется от 0 до 1.

На этой фазе роста зависимость сигнала подложки также имеет линейный характер, однако, наклон прямой иной, чем для первого слоя.

Последовательно применяя приведенные выше рассуждения для пленки, состоящей из $(n+1)$ атомных слоев, приходим к следующему общему выражению:

$$\frac{I_s}{I_{s0}} = (1 - \Theta) \exp\left(-\frac{nd}{\lambda}\right) + \Theta \exp\left[-\frac{(n+1)d}{\lambda}\right], \quad (29)$$

здесь $0 \leq \Theta \leq 1$, $n=1,2,3,\dots$; $(1 - \Theta)$ часть поверхности, покрытая n слоями, Θ – часть поверхности, покрытая $(n+1)$ слоем.

График зависимости, представленный последним выражением представляет ломаную линию, состоящую из отрезков прямой, вершины которой лежат на экспоненте, соответствующей росту Франка Ван дер Мерве, как это показано на рисунке 28.

Рисунок 28 — Нормированный выход оже-электронов подложки как функция средней толщины покрытия: 1- послойный рост, 2- монослой с островками, 3- островки, покрывающие 50% поверхности.

В случае образования монослоя и островков или роста Странски-Крастанова ослабление сигнала от подложки при заполнении первого слоя, также как и в случае послойного роста, определяется соотношением:

$$\frac{I_S}{I_{S0}} = (1 - \Theta) + \Theta \exp\left(-\frac{d}{\lambda}\right). \quad (30)$$

На второй стадии роста, когда происходит образование островков, ослабление сигнала подложки зависит от доли поверхности, покрытой островками. Например, если островки высотой в 2 слоя покрывают 50% поверхности первого слоя, то:

$$\frac{I_S}{I_{S0}} = (1 - \Theta) \exp\left(-\frac{d}{\lambda}\right) + \Theta \exp\left[-\frac{3d}{\lambda}\right], \quad 0 \leq \Theta \leq 0,5, \quad (31)$$

где $(1 - \Theta)$ - часть поверхности, покрытая n слоями, Θ - часть поверхности, покрытая $(n+1)$ слоем.

Сравнивая полученное выражение с формулой для послойного роста, видно, что в случае роста Странски-Крастанова кривая I_S/I_{S0} пойдет выше экспоненциальной зависимости, и не будет стремиться к нулю с ростом числа слоев. Схематично кривая затухания для механизма роста Странски-Крастанова представлена кривой 2 на рисунке 28.

Для роста с образованием островков (рост Вольмера-Вебера) выход электронов из подложки еще выше, чем в механизме Странски-Крастанова, поскольку некоторая часть подложки остается непокрытой пленкой. Качественно зависимость интенсивности линии подложки в спектре электронов от степени покрытия для этого механизма роста представлена кривой 3 на рисунке 28.

Регистрация оже-электронов

В области энергий, в которой находятся оже-электроны, существует большое количество неупругорассеянных первичных электронов, которые образуют сплошной спектр, являющийся фоном, на котором приходится выделять оже-электроны. Ток неупругорассеянных электронов на несколько порядков

превышает ток оже-электронов, поэтому возникает обычная труднорешаемая задача выделения полезного сигнала на уровне большого фона.

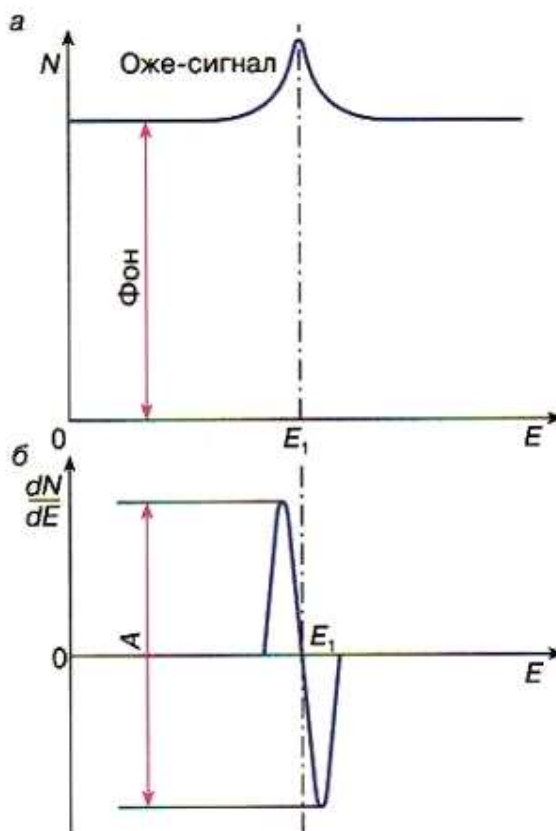


Рисунок 29 — Участок энергетического спектра вторичных электронов: *a* – до дифференцирования, $N(E)$, *б* – после дифференцирования

Эта задача впервые была решена в 1962 году Л.А. Харрисом, после чего и начался период бурного развития оже-электронной спектроскопии. Харрис предложил продифференцировать спектр $N(E)$, то есть превратить его в dN/dE в результате чего фон практически исчезает, а на месте слабого оже-сигнала колоколообразной формы появляется интенсивный двухполярный пик с амплитудой A (см. рис. 29, б), который легко может быть зарегистрирован. При этом дифференцирование осуществляется электрическими методами непосредственно в процессе записи спектра.

Глубина выхода оже-электронов

Главным преимуществом ЭОС по сравнению с многими другими методами является очень малая глубина анализа, что делает эту методику пригодной для исследования поверхности. В свою очередь, глубина анализа определяется длиной свободного пробега электронов в твердом теле в смысле неупругих взаимодействий. Понятно, почему это так. Если зародившийся в твердом теле оже-электрон при движении к поверхности испытает хоть одно неупругое взаимодействие (например, совершит ионизацию атома), то он потеряет часть энергии и не будет зарегистрирован в интересующем нас месте энергетического спектра вторичных электронов, который формируется при бомбардировке твердого тела ускоренными электронами. То есть оже-электроны, рожденные на глубине большей, чем длина свободного пробега, не будут нести информацию о нахождении атомов данного сорта. Длина свободного пробега в сильной степени зависит от скорости движения, а следовательно, и от энергии электронов. Обычно исследуются оже-электроны с энергиями от нескольких десятков электрон-вольт до нескольких килоэлектрон-вольт. Во всех материалах длина свободного пробега (а следовательно, и глубина анализа) таких электронов не превышает 2-3 нм, то есть величины, сопоставимой с периодом кристаллической решетки твердого тела. При этом львиная доля информации поступает с глубины 0,5 - 1,0 нм, что и делает ЭОС уникальным методом исследования поверхности.

Оже-анализ

Испускаемые оже-электроны имеют хорошо определенную кинетическую энергию, которая прямо связана с положением уровней в атоме, поэтому по энергетическому положению оже-пика можно идентифицировать этот атом. Энергии оже-переходов известны для всех атомов (кроме водорода и гелия) сведены в таблицы или представлены графически как на рисунке 30.

Изменение химического окружения атома меняет энергии связи электронов, вызывая *химические сдвиги*, и приводит к перераспределению электронной

ПЛОТНОСТИ СОСТОЯНИЙ В ВАЛЕНТНОЙ ЗОНЕ.

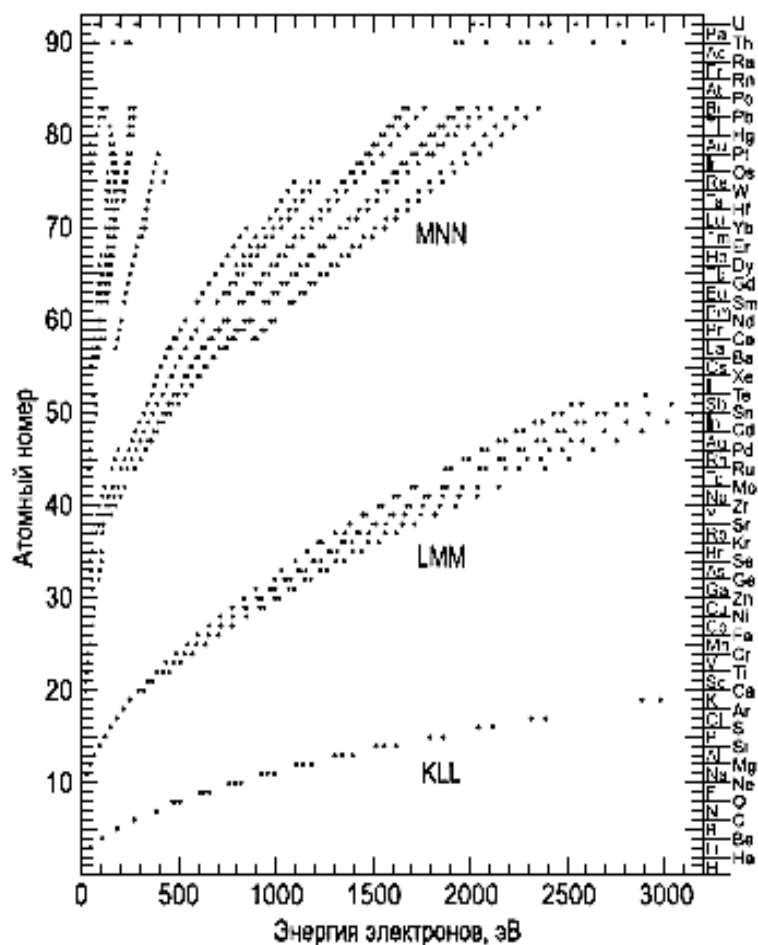


Рисунок 30 — Основные энергии оже-электронов для разных элементов, используемые для качественного анализа. Указаны три основных серии: *KLL*, *LMM* и *MNN*. Точками показано положение наиболее интенсивных пиков, серым – области в которых наблюдаются менее интенсивные пики.

Другие возможные применения ЭОС включают определение распределений данного элемента на поверхности и вглубь образца. Для получения распределения по поверхности снимается интенсивность оже-пика данного элемента как функция положения электронного пучка, который сканирует поверхность. Использование потока электронов в качестве первичного пучка имеет то преимущество, что он может быть сфокусирован, позволяя получать пространственное разрешение до 10 нм. Состав образца как функция глубины может быть определен, если сочетать ЭОС с ионным травлением образца. Интен-

сивность определенного пика снимается как функция времени распыления, после чего по интенсивностям пиков вычисляют состав, а время распыления пересчитывается в глубину.

Хотя ЭОС принято считать неразрушающим методом, однако следует иметь в виду, что в некоторых случаях электронно-стимулированные процессы, такие как электронно-стимулированная десорбция или нагрев мишени, могут приводить к нежелательным побочным эффектам.

Количественный анализ. Электронная оже-спектроскопия позволяет проводить количественный химический анализ, то есть определять из измеренных интенсивностей оже-пиков концентрацию атомов данного сорта, присутствующих на поверхности. Общее выражение для тока оже-электронов I_j от атомов элемента i может быть записано в виде (рассматривая в качестве примера KLM оже-переход):

$$I_j = I_p \sigma_i(E_k, E_p) \gamma_i(KLM) (1 + r_i) \exp(-z/\lambda_i(E_{KLM}) \cos \Theta) \quad , \quad \text{где (32)}$$

I_p - интенсивность пучка первичных электронов с энергией E_p ;

$\sigma_i(E_k, E_p)$ - сечение ионизации внутреннего уровня K электронами с энергией E_p ;

$\gamma_i(KLM)$ - вероятность KLM оже-перехода;

$(1 + r_i)$ - фактор обратного рассеяния, который учитывает эффект обратного рассеяния первичных электронов (ионизация глубоких уровней происходит не только за счет первичного пучка электронов, но и под действием обратно рассеянных и вторичных электронов, которые увеличивают число создаваемых электронных вакансий в $[1 + r_i(E_k, E_p, \Theta_0)]$ раз, где Θ_0 - угол падения первичного пучка);

$n_i(z)$ - концентрация атомов элемента i , как функция глубины z ;

$\exp(-z/\lambda_i(E_{KLM}) \cos \Theta)$ - описывает вероятность выхода оже-электрона с глубины z без потерь энергии. Здесь $\lambda_i(E_{KLM})$ - длина затухания (*attenuation length*), а Θ_0 - угол выхода оже-электронов, отсчитанный от нормали к поверх-

ности. Длина затухания зависит от энергии электрона и до некоторой степени от материала. В настоящее время для оценки глубины выхода электронов используют именно длину затухания, а не длину свободного пробега до неупругого рассеяния. Длина затухания короче, чем длина свободного пробега до неупругого рассеяния. В ней учтена роль упругих рассеяний, которые увеличивают путь, проходимый электроном в твердом теле и при наличии неупругого рассеяния увеличивают вероятность потери энергии электронам;

T - характеризует пропускание анализатора (светосилу);

\int - интегрирование проводится по азимутальному углу φ , полярному углу Θ и глубине z .

Таким образом, представленное выражение в его полной форме дает скорее представление о том, какие факторы дают вклад в интенсивность оже-сигнала, чем служит формулой, подходящей для практических нужд. Это обусловлено следующими проблемами:

- точные величины многих множителей (например, σ_i , γ_i) для конкретной системы могут быть неизвестны.

- в формуле рассматриваются абсолютные значения тока, что трудно достижимо на практике.

- функция распределения атомов данного типа по глубине $n_i(z)$ в общем случае неизвестно, и интегрирование по z не может быть проведено.

Первые две проблемы можно до некоторой степени обойти, если измерять интенсивность оже-пиков в произвольных единицах, а затем применять определенную процедуру нормировки. Обычный путь преодоления третьей проблемы - это сделать разумные предположения о характере зависимости $n_i(z)$ и проводить расчет в рамках выбранной модели.

Анализаторы энергии электронов

Прибор для записи спектров называется *анализатором энергии электронов* или просто *энергоанализатором*. Цель анализатора выделить из всего спектра вторичных электронов только электроны с определенной энергией, на-

зывается энергией пропускания.

Запись энергетического спектра вторичных электронов является ключевым моментом любой электронной спектроскопии. В зависимости от задачи спектры записываются либо в виде $N(E)$ (число электронов как функция энергии), либо в виде его первой или второй производных: $dN(E)/dE$ или $d^2N(E)/dE^2$.

Энергией пропускания управляют с помощью напряжений, прикладываемых к электродам анализатора. Для получения всего спектра изменяют напряжения на электродах и записывают ток электронов как функцию энергии пропускания. В большинстве анализаторов для электронной спектроскопии используются электростатические силы. Они могут быть подразделены на два основных класса: *анализаторы задерживающего поля* и *анализаторы отклоняющего типа*.

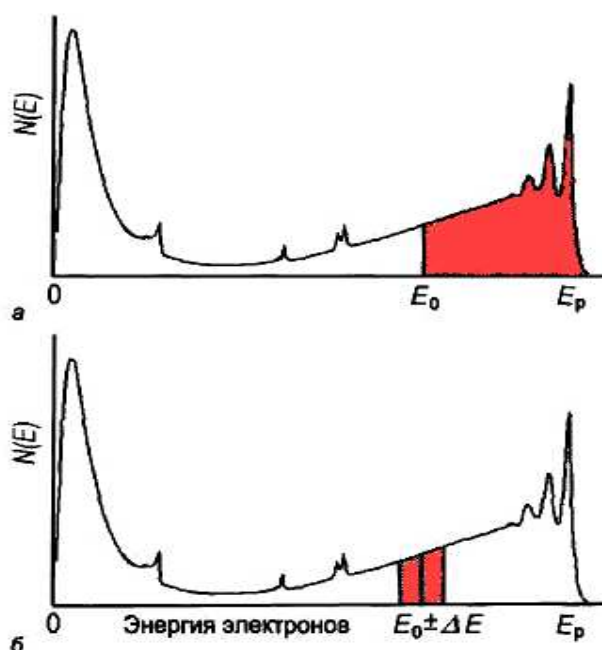


Рисунок 31 — Затемненная область на спектре вторичных электронов соответствует электронам, выделяемым *а* - анализаторами задерживающего поля (все электроны с энергией выше E_0); *б* - анализаторами отклоняющего типа (электроны в пределах энергетического окна $E_0 \pm \Delta E$).

Анализаторы задерживающего поля (АЗП) функционируют путем отсе- чения электронов с энергией меньше, чем $E_0 = eV_0$, где V_0 - это напряжение, прикладываемое к задерживающему электроду. В результате на коллектор по- ступает ток электронов, равный:

$$(33)$$

В *анализаторах отклоняющего типа* регистрируются только электроны в пределах узкого энергетического окна (см. рис. 31, б). Выделение электронов происходит за счет использования геометрии, в которой только электроны с определенной энергией проходят по заданной траектории, ведущей к коллекто- ру. Это достигается приложением электростатического поля поперек направле- ния движения электронов. Для увеличения чувствительности анализаторов они разработаны таким образом, что все электроны, имеющие одинаковую энергию, но попадающие во входное отверстие анализатора под несколько различными углами, фокусируются на выходном отверстии анализатора. Наиболее распро- страненные анализаторы отклоняющего типа:

- «*цилиндрическое зеркало*»;
- *концентрический полусферический анализатор*;
- *127°- ный секторный цилиндрический анализатор*.

В анализаторе типа «*цилиндрическое зеркало*» (рис. 32, а) электроны, по- кидающие мишень, попадают в область между двумя концентрическими ци- линдрами через конический кольцевой зазор. Когда к внешнему цилиндру при- ложен отрицательный потенциал V_a , а внутренний цилиндр заземлен, электро- ны в области между цилиндрами отклоняются, и только электроны с опреде- ленной энергией E_0 (энергией пропускания) проходят через выходное отверстие и попадают на электронный умножитель. Энергия пропускания E_0 пропорцио- нальна V_a и определяется геометрией анализатора (отношение eV_a/E_0 обычно между 1 и 2). Для обеспечения фокусировки электронов положение образца и входного окна анализатора подстраивается так, чтобы угол входа электронов составлял $42^\circ 19'$. Анализатор типа «*цилиндрическое зеркало*» характеризуется

высокой чувствительностью, но имеет скромное разрешение по энергии. Для увеличения разрешения используются *двухпролетные* анализаторы, состоящие из двух последовательно соединенных анализаторов. Анализаторы типа «цилиндрическое зеркало» широко используются в оже-спектроскопии.

Рисунок 32 — Схематическое изображение основных анализаторов отклоняющего типа: *а* - анализатор типа «цилиндрическое зеркало»; *б* - концентрический полусферический анализатор; *в* - 127°-ный секторный цилиндрический анализатор. Во всех анализаторах внешние электроды находятся под отрицательным потенциалом по отношению к внутренним электродам.

Устройство *концентрического полусферического анализатора* схематически показано на рис. 32, *б*. Основные элементы анализатора - это две концентрические полусферы. Внешняя полусфера заряжена отрицательно по отношению к внутренней для того, чтобы создать электростатическое поле для уравнивания центробежной силы электронов при их движении по круговой траектории. Входное и выходное отверстия имеют форму круга. Эффективность полусферического анализатора связана с фокусировкой электронов, отклонившихся на угол 180°. Концентрические полусферические анализаторы широко используются в ФЭС и ЭОС, особенно когда требуются измерения с

угловым разрешением.

Принцип работы 127° -ного анализатора (рис. 32, в), называемого также *секторным цилиндрическим анализатором*, схож с принципом работы полусферического анализатора. В качестве электродов в нем используются два концентрических цилиндрических сектора с углом $127^\circ 17'$, для которого выполняется условие фокусировки электронов. 127° -ный анализатор характеризуется высоким разрешением по энергии, но имеет не слишком высокую чувствительность. В основном он используется в измерениях СХПЭЭ высокого разрешения, причем и в виде монохроматора, и в виде энергоанализатора.

Что касается разрешения по энергии, анализаторы отклоняющего типа могут быть использованы в двух режимах:

- режим постоянного значения $\Delta E/E$;
- режим постоянного значения ΔE .

Режим постоянного значения $\Delta E/E$ используется, когда энергия пропускания E_0 сканируется изменением напряжения, прикладываемого к электродам. В этом случае ширина энергетического окна непрерывно увеличивается с ростом энергии, оставляя отношение $\Delta E/E$ неизменным. Величина $\Delta E/E$ в основном определяется угловыми размерами входного и выходного отверстий. Ток, измеряемый в режиме постоянного значения $\Delta E/E$, пропорционален $EN(E)$.

В режиме постоянного значения ΔE энергия пропускания электронов E_0 поддерживается постоянной, что обеспечивает постоянное разрешение ΔE . В этом случае спектр электронов непрерывно «перемещают» через фиксированное энергетическое окно ΔE , используя ускоряющее или замедляющее напряжение на входе анализатора.

Энергоанализатор типа цилиндрическое зеркало

Наибольшее распространение, как уже говорилось выше, в ЭОС получил энергоанализатор типа цилиндрическое зеркало (АЦЗ). Изучим его подробнее. Анализатор этого типа состоит из двух коаксиальных полых металлических цилиндров (см. рис. 33). Во внутреннем цилиндре A имеются узкие прорезы S_I и

S_2 для прохождения входящих и выходящих электронов соответственно. К внешнему цилиндру B прикладывается отрицательный по отношению к внутреннему цилиндру потенциал V_{ab} . В пространстве между цилиндрами электростатическое поле изменяется обратно пропорционально радиусу r :

$$(34)$$

здесь r_a и r_b – соответственно радиусы внутреннего и внешнего цилиндров.

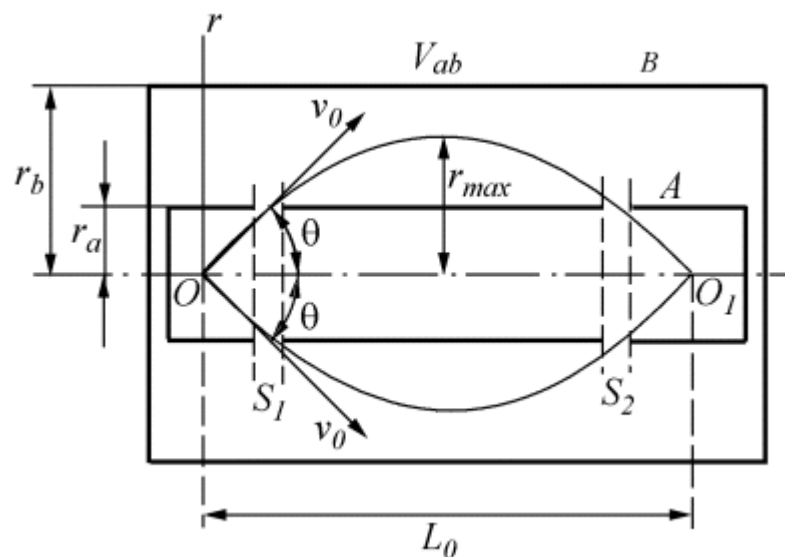


Рисунок 33 — Схема анализатора типа цилиндрическое зеркало

Электроны, влетевшие в энергоанализатор от источника O с некоторой скоростью v_0 под углом влета θ , в результате отклонения от первоначальной траектории под действием электрического поля, будут двигаться по криволинейной траектории и сфокусируются на выходе в точке O_1 , в которой располагается коллектор электронов, например, электронный умножитель.

Наилучшая фокусировка электронного пучка в АЦЗ достигается при угле влета электронов $\theta = 42^\circ 18,5'$. В этом случае расстояние между точками O и O_1 , т.е. между образцом и детектором электронов $L_0 = 6,12r_a$. Максимальное удале-

ние электронов от оси анализатора $r_{max} \approx 0,3L_0$.

Важнейшей характеристикой энергоанализатора является его *разрешающая способность* R . В случае бесконечно узких входной и выходной щелей через энергоанализатор проходят лишь электроны со строго определенной энергией E_0 . При конечной ширине щелей S_1 и S_2 АЦЗ будет пропускать электроны с угловым разбросом $\pm \Delta\theta$ и энергетическим разбросом ΔE . Две группы электронов равной интенсивности с некоторой средней энергией E считаются разрешенными, если при их наложении результирующая кривая имеет минимум. Минимальное энергетическое расстояние между этими группами электронов ΔE_{min} при данном значении E и определяет разрешающую способность анализатора:

(35)

Уменьшить ΔE_{min} можно уменьшением ширины щелей, однако при этом уменьшается чувствительность прибора, так как уменьшается доля электронов, достигающих детектора электронов. Пропускная способность анализатора, показывающая какая часть общего потока электронов, испускаемого источником, доходит до детектора, характеризуется *светосилой* энергоанализатора. Светосила определяется произведением площади сбора электронов на функцию пропускания энергоанализатора. Улучшить разрешающую способность анализатора без уменьшения его светосилы можно уменьшением энергии электронов E , влетающих в анализатор. С этой целью перед входной щелью анализатора ставят замедляющие электроны сетки или систему электронных линз.

Величина, обратная разрешающей способности анализатора, $\rho = 1/R$ называется *относительным разрешением* анализатора. Энергетическое расстояние ΔE_{min} в последней формуле часто называют *абсолютным разрешением* энергоанализатора. Для АЦЗ $\rho = 0,15 \dots 0,5\%$.

Промышленные анализаторы, совмещающие высокую светосилу с достаточно хорошим разрешением, конструируют на базе *двухпролетного* АЦЗ, согласованным со сферическими сетками, осуществляющими предварительное торможение электронов. Двухпролетный анализатор, представляет собой два

последовательных обычных АЦЗ. На рисунке 34 представлен электронный энергетический анализатор РНІ модель 15-255g.

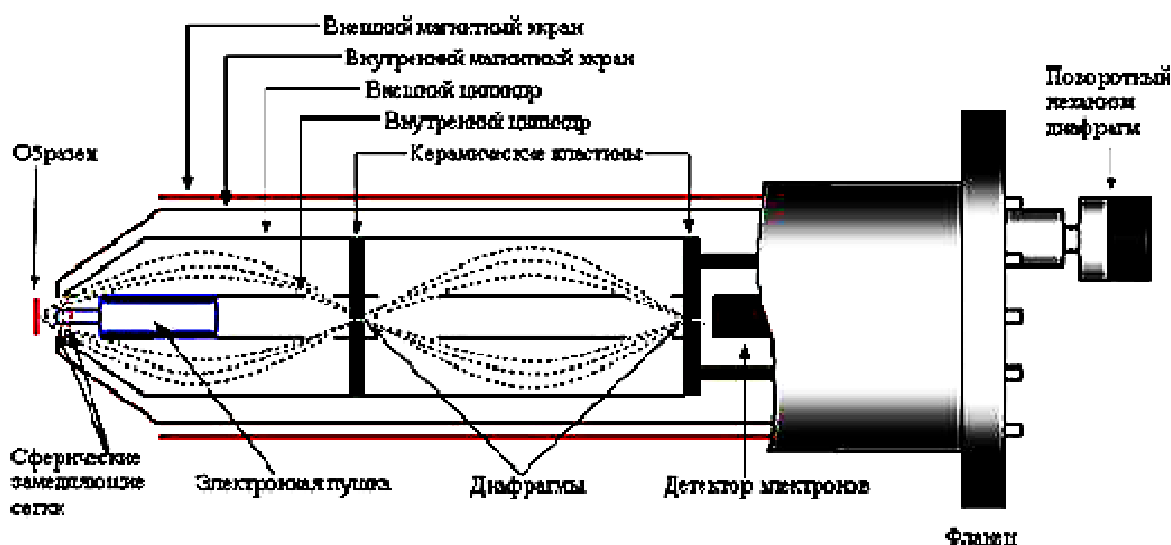


Рисунок 34 — электронный энергетический анализатор РНІ модель 15-255g в разрезе.

Соотношение между энергией электронов E_0 , регистрируемых АЦЗ, и разностью потенциалов между внешним и внутренним цилиндрами V_{ab} определяется соотношением:

$$(36)$$

где e – заряд электрона; V_{ab} - отрицательный по отношению к внутреннему цилиндру потенциал, прикладываемый к внешнему цилиндру; r_a и r_b – соответственно радиусы внутреннего и внешнего цилиндров.

С помощью формулы, приведенной ниже, рассчитывается основная характеристика АЦЗ – его разрешение:

$$(37)$$

где ω - ширина щели равная для входа и выхода, r_a - внутренний радиус

анализатора, угловая апертура $\Delta \alpha = 6^\circ$.

На рисунке 35 показана в разрезе исследовательская камера электронного энергетического анализатора РНІ модель 15-255g с базовым давлением $1 \cdot 10^{-8}$ Па.

Рисунок 35 — Электронный энергетический анализатор РНІ модель 15-255g: вид в разрезе СВВ камеры и фотография анализатора, полученная в процессе замена катода.

Рисунок 36 — Схема экспериментальной установки в АмГУ. Обозначения: 1 – прибор РНІ model 590; 2 – самописец; 3 – СВВ камера; 4 – 3-х координатный манипулятор перемещения и вращения; 5 – магниторазрядный насос; 6 – фланцы с токовводами; 7 – образец; 8 – прибор контроля осаждения пленок; 9 – образцовый кварц; 10 – пирометр; 11 – коммутационная панель; 12,13,14 – блоки питания.

На рисунке 36 представлен вид научно-исследовательского комплекса, организованный для проведения получения и исследований тонких пленок в Амурском государственном университете.

В заключение обзора аппаратной части оже-анализа, хотелось бы добавить, что в большинстве приборов оснащенных электронными пушками для получения электронов используют термоэмиссионные катоды. Прямонакаль-

ные катоды изготавливают из проволоки чистых металлов (вольфрам, тантал и др.), которой часто придают V-образную форму. Вольфрамовые катоды, работают при температурах 2500 - 2700 К. На рисунке 37 показан вид электронной пушки и вольфрамового катода.

Рисунок 37 — Электронная пушка: а) ее схема; б) фотография реальной пушки; в) устройство пушки.

Спектроскопия характеристических потерь энергии электронами

Спектроскопия характеристических потерь энергии электронами (ХПЭЭ) основана на явлении неупругого рассеяния электронов на поверхности твердых тел. Так как глубина проникновения падающих электронов определяется энергией падающего пучка, этот метод эффективен для исследования, как самой поверхности, так и приповерхностной области.

Неупруго рассеянные электроны (рис. 38), которые потеряли фиксированные порции энергии в ходе взаимодействия с поверхностью твердого тела и служат объектом исследования. Потери покрывают очень широкий диапазон энергий от 10^{-3} до 10^4 эВ и могут происходить в результате различных процессов рассеяния, таких как:

- возбуждение глубоких уровней ($100-10^4$ эВ);
- возбуждение плазмонов и электронных межзонных переходов (1-100 эВ);
- возбуждение колебаний атомов поверхности и адсорбата ($10^{-3}-1$ эВ).

Рисунок 38 — Распределения по энергиям вторичных электронов: 1 - упругий пик (электроны, не потерявшие энергию), 2 - пики характеристических потерь энергии электронами, 3 - пики, соответствующие оже-электронам; $\hbar\omega_{pv}$ и $\hbar\omega_{ps}$ - энергии потерь, соответствующие объемному и поверхностному плазмонам.

Изучение первой группы потерь является предметом спектроскопии ХПЭЭ глубоких уровней. В зависимости от того, какие глубокие уровни исследуются, для метода требуются источники возбуждения с достаточно высокой энергией первичного пучка (в несколько кэВ и выше). В результате, вклад объема в этом случае очень велик.

Обычная спектроскопия ХПЭЭ имеет дело со второй группой потерь, то есть с потерями на возбуждение плазмонов и межзонных переходов. Для исследования этих потерь используют средние энергии первичного пучка (от 100эВ до нескольких кэВ). Спектры ХПЭЭ обычно содержат и объемные, и поверхностные компоненты. Когда спектроскопия проводится с малыми первичными энергиями ($E_p \leq 20\text{эВ}$) и с высоким разрешением по энергии, то ее называют спектроскопией ХПЭЭ *высокого разрешения*. Эта спектроскопия позволяет изучать поверхностные фононы и колебательные моды адсорбированных атомов и молекул.

Как правило, в обычной спектроскопии ХПЭЭ и спектроскопии ХПЭЭ глубоких уровней используют стандартные анализаторы энергии электронов, такие как анализаторы типа «цилиндрическое зеркало» или сферические анализаторы. В случае же спектроскопии ХПЭЭ высокого разрешения требуется более сложное оборудование, включающее цилиндрические секторные анализаторы, которые используются и в качестве монохроматора для первичного пучка электронов, и в качестве собственно анализатора энергии для вторичных электронов.

Далее речь будет идти об обычной спектроскопии ХПЭЭ. На рисунке 39 приведена схема стандартного эксперимента по получению спектров характеристических потерь.

Электроны падающего пучка могут отражаться от поверхности как упруго (без потерь энергии), так и неупруго, теряя энергию $\Delta E = E_p - E$, где E_p - энергия падающих электронов, E - энергия рассеянных электронов, ΔE - так называемая энергия потерь. Если мы построим число электронов, потерявших энергию ΔE , как функцию энергии потерь, то получим спектр характеристических потерь энергии электронами.

Рисунок 39 — Схема эксперимента ХПЭЭ

В начале 1930-х годов Е. Рудберг объяснял потери энергии электронами в спектрах ХПЭЭ межзонными переходами. Он предполагал, что потери энергии являются результатом отдельных электрон-электронных взаимодействий (одночастичных возбуждений). В результате таких взаимодействий происходят переходы электронов твердого тела на вышележащие электронные уровни, и электроны падающего пучка теряют часть своей энергии.

Существенный прогресс в понимании потерь энергии электронами был достигнут благодаря концепции плазменных колебаний электронной плотности (или электронных плазменных колебаний) в твердом теле. Было предложено, что падающий электрон теряет часть своей энергии в результате возбуждения электронных плазменных колебаний в твердом теле. Квант абсорбированной (потерянной) таким образом энергии получил название «*плазмон*». Плазмон может возбуждаться в случае передачи малой величины импульса, когда длина волны плазменных осцилляций X много больше, чем «межэлектронное расстояние» R_0 . В противном случае возникают одночастичные возбуждения.

Экспериментально измеренные значения энергии потерь могут быть использованы для определения частоты плазменных колебаний, которая связана с усредненной *плотностью валентных электронов*. Наиболее вероятны объемные и поверхностные плазменные возбуждения. Это означает, что некоторая часть падающих электронов может отражаться с разной энергией. Таким образом, экспериментальные спектры ХПЭЭ дают важную информацию об элек-

тронной структуре объема и поверхности твердого тела.

Наиболее часто встречающийся в литературе процесс – абсорбция объемного и поверхностного плазмонов. Это значит, что часть падающих электронов теряет энергию $\Delta E = \hbar\omega_{pv}$, а часть – $\Delta E = \hbar\omega_{ps}$, где $\hbar\omega_{pv}$ и $\hbar\omega_{ps}$ – объемный и поверхностный плазмоны соответственно. Энергии данных плазмонов не зависят от энергии падающих электронов и являются характеристиками только твердого тела. Таким образом, эти величины могут с успехом использоваться в исследовании их свойств. Например, плотность валентных электронов в твердом теле n_0 может быть выражена через энергию объемного плазмона:

$$\frac{\Delta E}{\hbar} = \omega_{pv} = \left(\frac{4\pi n_0 e^2}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (38)$$

Так как объемная плазменная частота непосредственно определяется плотностью валентных электронов на той глубине, куда проникает падающий электронный пучок. Таким образом, методы ХПЭЭ можно применять для исследования валентной электронной плотности на различных расстояниях от поверхности. Кроме того, метод ХПЭЭ является методом локального анализа и очень чувствителен к строению области рассеяния электронов. Это значит, что, используя метод ХПЭЭ спектроскопии можно исследовать область протяженностью несколько нанометров.

Проблема определения плотности валентных электронов тесно связана с движением электронной плазмы в электромагнитном поле. Такие процессы описываются уравнениями Максвелла электромагнитного поля в среде.

Уравнения Максвелла в твердом теле могут быть записаны в следующем виде:

$$\text{rot}\vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad (39)$$

$$\text{rot}\vec{H} = \frac{4\pi}{c} \vec{j}_{ext} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}, \quad (40)$$

$$\text{div}\vec{B} = 0, \quad (41)$$

$$\operatorname{div}\vec{D} = 4\pi\rho_{ext} \quad (42)$$

Среди указанных методик исследования особое место занимает спектроскопия ХПЭЭ. С одной стороны, сам метод, разрабатывавшийся еще Ридбергом, Бомом и Пайнсом, Ритчи и многими другими, известен уже более 80 лет. С другой стороны, теория метода ХПЭЭ пока еще далека до завершения, несмотря на усилия исследователей-теоретиков (Либш, Ишида и др.), интенсивно работающих в данной области. Именно это обстоятельство, затрудняющее интерпретацию спектров ХПЭЭ, и привело к некоторому охлаждению экспериментаторов к этому методу в последние годы.

Одной из причин, препятствующих развитию теории ХПЭЭ, по видимому, является сложность самого объекта исследования — поверхности, в частности поверхности кремния. Уже хорошо известно, что на поверхности кремния (чистой или покрытой тонким слоем адсорбата) в определенных условиях может формироваться новое двумерное вещество — поверхностная фаза, которая находится в состоянии термодинамического равновесия с кремниевой подложкой и имеет состав, структуру и свойства, отличающиеся от состава, структуры и свойств "объемного" кремния, "объемного" адсорбата и их возможных "объемных" соединений. Одной из фундаментальных характеристик "монокристаллической" поверхностной фазы на кремнии является ее кристаллическая структура, которая характеризуется определенной периодичностью, отличной от периодичности кремниевой подложки. Эта характеристика нашла отражение в обозначениях поверхностных фаз, в которые входят ориентация подложки, тип адсорбата и имеется указание на период решетки.

Каждая поверхностная фаза, в соответствии с "двумерной" фазовой диаграммой, существует в определенном диапазоне температур и величин покрытий адсорбата. Формирование поверхностной фазы на кремнии не обязательно связано с присутствием атомов адсорбата на поверхности. Так, на поверхности чистого кремния могут образовываться поверхностные фазы Si(111)7x7, Si(111)2x1 и др., которые имеют кристаллическую, электронную структуры и

физические свойства, отличающиеся от таковых в объемном кремнии.

Таким образом, экспериментатор, анализирующий спектры ХПЭЭ, имеет дело с системой "подложка - поверхностная фаза". Анализировать этот объект достаточно сложно, так как на спектр ХПЭЭ поверхностной фазы (например, поверхностной фазы кремний - адсорбат) налагается на спектр кремниевой подложки. В свою очередь, теоретику приходится описывать спектры характеристических потерь в системе двумерная пленка - подложка, причем кристаллическая и электронная структуры двумерной пленки, представляющей собой поверхностную фазу (как, впрочем, и состав поверхностной фазы), зачастую оказываются неизученными.

Особенно важно то обстоятельство, что при анализе поверхностных слоев кремния, покрытого слоем адсорбата, следует учитывать ситуации, когда на поверхности адсорбировано чужеродных атомов меньше (или больше), чем необходимо для формирования поверхностной фазы. В этих случаях, естественно, речь идет об анализе *поверхности* (а не поверхностной фазы), спектры ХПЭЭ которой зависят от ее состава, т. е. количества нанесенного адсорбата. Зачастую это является одной из причин отличия спектров ХПЭЭ, полученных разными авторами. При анализе кремниевой подложки, покрытой поверхностной фазой (т. е. двумерным веществом конкретного состава), спектр ХПЭЭ имеет вполне определенное распределение *пилов потерь* и поэтому может служить характеристикой данного двумерного вещества (разумеется, с учетом искажающего влияния спектра подложки).

Высокая чувствительность метода, возможность проведения неразрушающего послойного анализа электронной структуры приповерхностного слоя, совместимость его с другими методами исследования поверхности делают метод ХПЭЭ привлекательным для исследователей.

Анализ с помощью СХПЭЭ

Термин *спектроскопия характеристических потерь энергии электронами* (СХПЭЭ) имеет двойное значение. С одной стороны он используется как

общий термин для обозначения всех методик, имеющих дело с потерями энергии электронами (включая спектроскопию ХПЭЭ глубоких уровней и спектроскопию ХПЭЭ высокого разрешения). С другой стороны он имеет более узкое значение для обозначения методики характеристических потерь, имеющей дело только с потерями в диапазоне от нескольких эВ до нескольких десятков эВ. Потери в этом диапазоне в основном связаны с возбуждением плазмонов и электронных межзонных переходов (см. рис. 40). Следует отметить, что в общем случае интерпретация природы пиков потерь является достаточно сложной задачей.

Рисунок 40 - Спектр ХПЭЭ чистой поверхности Si(111)7x7. Пики потерь на спектре соответствуют возбуждению объемного плазмона ($\hbar\omega_p$), поверхностного плазмона ($\hbar\omega_{ps}$), объемных межзонных переходов (E_1, E_2) и переходов из заполненных поверхностных состояний (S_1, S_2, S_3). Энергия первичного пучка - 100 эВ.

Возбуждение межзонных электронных переходов. Возбуждение межзонных электронных переходов в полупроводниках и диэлектриках включает в се-

бля переход электрона из заполненного состояния валентной зоны или заполненных поверхностных состояний в незаполненное состояние зоны проводимости. Таким образом, этот процесс практически аналогичен возбуждению глубоких уровней, используемому в СХПЭЭ глубоких уровней, но энергии потерь в данном случае значительно меньше.

Возбуждение плазмонов. Первичный электрон может также потерять энергию на возбуждение колебаний электронной плотности (плазменных колебаний) в твердом теле. Квант плазменных колебаний называется плазмоном. Классический расчет показывает, что собственная частота объемных колебаний однородного электронного газа по отношению к положительно заряженному ионному остову дается выражением (в единицах СГСЭ):

$$\omega_p = \left(\frac{4\pi n e^2}{m} \right)^{1/2} \quad (43)$$

Это выражение известно как формула Лэнгмюра, где e и m - это заряд и масса электрона, соответственно, а n - плотность электронов. Таким образом, $\Delta E = \hbar\omega_p$ - энергия *объемного плазмона*.

Формула Лэнгмюра выведена для однородного электронного газа, то есть в рамках модельного приближения, которое казалось бы должно быть справедливо только для простых металлов. Однако, оказывается, что эта формула разумно применима для многих металлов и даже для полупроводников (например, Si, Ge, InSb) и диэлектриков (например, SiC, SiO₂). В последних случаях в плазменных колебаниях участвуют все валентные электроны.

Присутствие поверхности отражается в появлении поверхностного плазмона. Колебания этого типа локализованы на поверхности, и их амплитуда быстро затухает с глубиной. Для классического случая резкой границы между однородным электронным газом и вакуумом частота поверхностного плазмона связана с частотой объемного плазмона соотношением:

$$\omega_{sp} = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}} \quad (44)$$

В качестве примера на рис. 41 показан спектр ХПЭЭ алюминия. Два интенсивных пика потерь с энергией 10.3 и 15.3 эВ соответствуют возбуждению поверхностного и объемного плазмонов, соответственно. Остальные пики связаны с потерями на многократные возбуждения плазмонов.

Рисунок 41 - Спектр ХПЭЭ алюминия. Указаны потери на возбуждение объемного (15.3 эВ) и поверхностного (10,3 эВ) плазмонов.

В СХПЭЭ анализе наибольший интерес представляют энергетические положения пиков потерь. Поэтому спектры ХПЭЭ обычно записывают в виде $N(E)$ или $d^2N(E)/dE^2$. В последнем случае, хотя форма пика искажается, но зато он становится более заметным при том, что его энергетическое положение сохраняется неизменным.

Наиболее частое использование метода СХПЭЭ связано с решением следующих задач:

Определение плотности электронов. Используя формулу Лэнгмюра, можно определить плотность электронов, участвующих в плазменных колебаниях (например, плотность валентных электронов в полупроводнике). Однако следует помнить, что формула эта верна только тогда, когда эффективная масса электрона в твердом теле близка массе свободного электрона и электронная плотность одинакова по всей глубине зондирования.

Химический анализ. Так как плотность электронов - это индивидуальная характеристика каждого вещества, то измеренная энергия плазмона может служить для идентификации материала образца. Так пример, представленный на рис. 42 показывает, что можно различить Si, имеющий пик объемного плазмона с энергией 17 эВ и SiO₂ с пиком объемного плазмона при 22 эВ.

Рисунок 42 - Спектры ХПЭЭ от пленки SiO₂ толщиной 18 Å на подложке Si(111), записанные при различных энергиях первичного пучка электронов (100, 300, 500, 1000 и 1500 эВ). На спектрах указаны пики потерь на возбуждение объемного плазмона в Si (17 эВ) и в SiO₂ (22 эВ)

Анализ распределения элементов по глубине. Глубина зондирования в методе СХПЭЭ определяется энергией первичных электронов. Таким образом, варьируя энергию первичных электронов, можно получить информацию о распределении элементов по глубине. В качестве примера, на рис. 42 показан набор спектров ХПЭЭ SiO₂ толщиной 18 Å на подложке Si (111), записанный при различных энергиях первичных электронов в диапазоне от 100 до 1500 эВ. Хорошо видно, что при увеличении энергии первичных электронов вклад ком-

поненты от подложки Si возрастает, а вклад от пленки SiO₂ соответственно уменьшается. В принципе на основе количественного анализа этих данных можно определить толщину пленки.

Фотоэлектронная спектроскопия

Фотоэлектронная спектроскопия (ФЭС) - это наиболее широко используемый метод для изучения электронной структуры заполненных состояний на поверхности и в приповерхностной области. Физической основой метода служит фотоэлектрический эффект, в котором электрон, первоначально находящийся в состоянии с энергией связи E_i , поглощает фотон с энергией $\hbar\omega$ и покидает твердое тело с кинетической энергией

$$(45)$$

где $\phi = E_{vacuum} - E_{Fermi}$ - работа выхода материала (см. рис. 43).

Рисунок 43 - Схематическая диаграмма, иллюстрирующая процесс фотоэмиссии на поверхности металла. Показано соответствие между плотностью заполненных состояний $D(E_i)$ в твердом теле и спектром фотоэмиссии $I(E_k)$, проинтегрированным по углам. Пики упругих фотоэлектронов наложены на непрерывный фон неупругих вторичных электронов.

Для того, чтобы зарегистрировать фотоэлектрон, должны быть выполнены следующие условия:

- Энергия фотона должна быть достаточна, чтобы электрон смог покинуть твердое тело, то есть $\hbar\omega \geq E_i + \varphi$;
- Скорость электрона должна быть направлена в сторону внешней поверхности;
- Электрон не должен потерять энергию в столкновениях с другими электронами на своем пути к поверхности.

В зависимости от энергии (длины волны) фотонов, используемых для возбуждения электронов, фотоэлектронная спектроскопия обычно подразделяется на два типа:

- РФЭС (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия) или ЭСХА (электронная спектроскопия для химического анализа), в которых используется рентгеновское излучение с энергией квантов в диапазоне 100 эВ -10 кэВ (соответствующие длины волн в диапазоне от 100 до 1 нм). Как следствие, РФЭС зондирует глубокие основные уровни.
- УФЭС (ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия), в которой используются фотоны ультрафиолетового спектрального диапазона 10-50 эВ (соответствующие длины волн от 1000 до 250 Å). В результате, УФЭС используется для изучения валентной зоны и зоны проводимости.

Следует заметить, что это разделение на два типа достаточно условно как с точки зрения объекта исследования (подразделение энергетических уровней на основные и валентные само по себе условно); так и с точки зрения используемых источников излучения (при использовании синхротронного излучения можно изучать фотоэмиссию в диапазоне от мягкого ультрафиолетового излучения до жесткого рентгеновского). Более того, в обоих методах используются одни и те же физические процессы.

Экспериментальное оборудование ФЭС

Экспериментальное оборудование для фотоэмиссионных измерений (см.

рис. 44) включает в себя монохроматический источник фотонов, образец, который находится в сверхвысоком вакууме, и электронный энергоанализатор для регистрации спектров фотоэлектронов. Источники фотонов можно подразделить на *лабораторные источники* (которые различаются для РФЭС и УФЭС) и источники *синхротронного излучения*, которые покрывают весь диапазон энергий, требуемый для исследования фотоэмиссии.

Лабораторные источники для РФЭС - это рентгеновские трубки, в которых рентгеновское излучение создается бомбардировкой мишени высокоэнергетическими электронами. Обычные материалы мишени - это *Mg* и *Al*. в эмиссионных спектрах которых доминантными являются дублеты $K_{\alpha 1, 2}$ (переходы $2_{p1/2} \rightarrow 1_s$ и $2_{p3/2} \rightarrow 1_s$) при 1253,6 эВ (*Mg* $K_{\alpha 1,2}$) и 1486,6 эВ (*Al* $K_{\alpha 1,2}$). Ширина дублетной полосы $K_{\alpha 1,2}$ составляет ~700-800 мэВ для обоих материалов. Как следствие этого (факта, а также из-за наличия сателлитных пиков с заметной интенсивностью (например, интенсивность пика *Mg* $K_{\alpha 3,4}$ составляет ~10 % от интенсивности пика $K_{\alpha 1,2}$) рентгеновские источники используются в комбинации с монохроматорами.

В качестве лабораторных источников для УФЭС используются газоразрядные лампы, причем чаще всего это гелиевые лампы. В этих источниках в зависимости от давления газа и тока разряда генерируется одна из двух интенсивных линий с энергией фотонов 21.2 эВ (*He I*) и 40.8 эВ (*He II*). Благоприятные характеристики (малая ширина линий (3 мэВ для *He I* и 17 мэВ для *He II*) и низкая интенсивность сателлитов) позволяют использовать гелиевые газоразрядные источники без монохроматора.

Современная альтернатива лабораторным источникам - это использование возможностей синхротрона. Источник фотонов в этом случае - это излучение, генерируемое пучком ускоряемых заряженных частиц. Спектр синхротронного излучения представляет собой по существу широкий континуум от нескольких эВ до нескольких кэВ. Используя подходящие монохроматоры, можно выделить фотоны с необходимой энергией. Дополнительные преимущества, включающие высокие интенсивность и стабильность. 100 %-ную поляри-

зацию в плоскости ускорителя, высокую степень коллимации пучка, делают синхротронное излучение мощным инструментом современных исследований с помощью метода ФЭС.

Рисунок 44 - Схема оборудования для проведения исследований с помощью метода ФЭС, включающего в себя источник фотонов, образец и полусферический концентрический энергоанализатор. Только электроны, влетающие в анализатор с определенной энергией и под определенным углом, достигают коллектора. Для записи спектра электроны замедляются напряжением, приложенным ко всему анализатору по отношению к заземленному образцу. В качестве примера на правой панели показан РФЭС спектр алюминия.

В зависимости от задачи применяются различные типы энергоанализаторов. Полусферические анализаторы (как на рис. 44) и 127° -ные дефлекторы используются для проведения измерений с угловым разрешением. Анализаторы типа «цилиндрическое зеркало» применяют в тех случаях, когда не требуется углового разрешения. Анализаторы задерживающего поля используют для сбора фотоэлектронов в широком телесном угле для изучения плотности заполненных состояний.

Анализ с помощью метода ФЭС

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Спектр фотоэмиссии - это своего рода слепок плотности заполненных состояний исследуемого материала. Конечно в реальности это соответствие не столь однозначное, как на показанной идеальной схеме. Кроме пиков собственно упругих фотоэлектронов на спектре РФЭС присутствуют и другие особенности, такие как непрерывный фон неупругих вторичных электронов, оже-пики и пики плазменных потерь (на низкоэнергетической части каждого фотоэмиссионного пика), как видно на рис. 43. Более того, надо иметь в виду, что сечение возбуждения для разных электронных уровней различны, что сильно сказывается на форме спектра. Например, рентгеновские кванты возбуждают электроны не только с глубоких основных уровней, но и из валентной зоны. Однако на спектрах РФЭС пики фотоэлектронов из валентной зоны очень слабы (рис. 45) из-за того, что сечение фотоэлектрического возбуждения мелких уровней очень мало для типичных значений энергий, используемых в РФЭС.

Рисунок 45 - Спектр РФЭС образца Na, возбужденного синхротронным излучением с энергией фотонов 100 эВ. Указаны также оже-пики и пики плазменных потерь. Отметим очень слабую интенсивность пиков фотоэлектронов из валентной зоны в диапазоне энергий связи от 0 до примерно 3 эВ.

В общем случае вероятность фотоэмиссии максимальна при энергии фотонов, близкой к порогу ионизации, и она быстро уменьшается, когда энергия фотонов значительно превосходит энергию связи электрона. Поэтому, РФЭС - это метод для исследования в основном глубоких остовных уровней.

Остовные уровни проявляют себя в спектрах РФЭС в виде острых пиков, положение которых определяется энергией связи электронов, что в свою очередь является характеристикой данного элемента. Другими словами, присутствие пиков при данных энергиях является свидетельством присутствия в поверхностной области данного элемента, и, значит, спектр РФЭС содержит информацию о химическом составе поверхности.

На качественном уровне можно выяснить какие элементы присутствуют, сравнивая энергии пиков на экспериментальном спектре с известными энергиями связи в элементах (рис. 46).

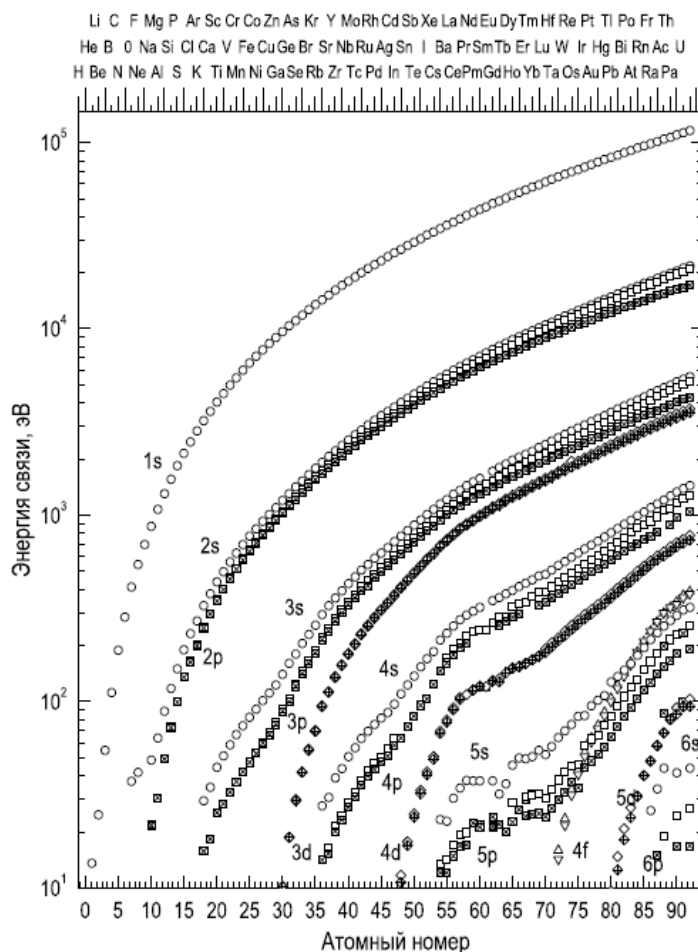


Рисунок 46 - Энергии связи заполненных остовных уровней элементов

На количественном уровне из измеренных амплитуд пиков на спектре РФЭС можно определить концентрацию элементов, из которых состоит поверхность. По аналогии с количественным оже-анализом можно записать общее выражение для интенсивности тока фотоэлектронов с основного уровня элемента i в виде:

$$(46)$$

где J_0 - интенсивность первичного рентгеновского пучка;

γ - угол между направлением первичного рентгеновского пучка и направлением выхода фотоэлектрона;

$L_i(\gamma)$ - угловая зависимость фотоэмиссии;

$\sigma_i(h\nu)$ - сечение фотоионизации основного уровня K фотоном с энергией $h\nu$.

Все остальные обозначения те же, что и для количественного оже-анализа (см. для формулы 32).

В отличие от оже-анализа в последней формуле отсутствует фактор обратного рассеяния, но зато добавилась угловая анизотропия фотоэмиссии.

Ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия. Из-за того, что в УФЭС используются фотоны относительно низких энергий (обычно менее ~ 50 эВ), то в фотоэмиссионном процессе происходит возбуждение только валентных уровней. Отметим, что кроме уровней, соответствующих заполненным состояниям поверхности, существуют также заполнению орбитали адсорбированных молекул. Принимая во внимание большое сечение фотоэмиссии валентных состояний при энергиях возбуждения, используемых в УФЭС, становится ясным почему этот метод считается мощным инструментом изучения структуры валентной полосы поверхности и ее модификации в результате различных процессов на поверхности, таких как адсорбция, рост тонких пленок, химические реакции и так далее.

В зависимости от задачи УФЭС обычно используется в одном из двух режимов:

- УФЭС с интегрированием по углам;
- УФЭС с угловым разрешением.

В УФЭС *с интегрированием по углам* в идеальном случае детектируются все фотоэлектроны, испускаемые в полупространство над поверхностью образца. Использование анализатора задерживающего поля обеспечивает хорошее приближение. Полученные данные используют для определения распределения плотности состояний в валентной зоне.

В УФЭС *с угловым разрешением* детектируются фотоэлектроны, испускаемые только в определенном выбранном направлении. Для решения этой задачи подходят 127° -ный секторный и полусферический энергоанализаторы. В этом типе измерений фиксируется не только энергия электрона, но также и его волновой вектор, что позволяет определять закон дисперсии поверхностных состояний.

В качестве финального замечания отметим, что следует иметь в виду, что УФЭС, хотя и является поверхностно-чувствительным методом, но он чувствителен не только к поверхности, но и к объему. Это означает, что требуются определенные усилия чтобы разделить в спектре фотоэмиссии вклады поверхности и объема.

Существуют несколько тестов, которые позволяют проверить действительно ли данные пики соответствуют поверхностным состояниям:

- Дисперсионная кривая поверхностных состояний не меняется при изменении энергии фотонов, используемых для возбуждения (как, например, на рис. 47, б). Это является следствием того, что для поверхностных состояний существенна только параллельная компонента волнового вектора, а сам волновой вектор не играет существенного значения. Очевидно, что это несправедливо для объемных зон.

- Поверхностные состояния находятся внутри объемной запрещенной зоны.

- Поверхностные состояния более чувствительны к состоянию поверхности. Например, если пики на спектре от чистой поверхности затухают при адсорбции газа, то наиболее вероятно, что они соответствуют поверхностным состояниям.

Рисунок 47 - Определение дисперсии sp - состояний поверхности $Cu(111)$ с помощью метода УФЭС с угловым разрешением: *a* - экспериментальные спектры фотоэмиссии $Cu(111)$, снятые для нескольких значений углов, близких к нормали к поверхности (геометрия эксперимента показана на вставке). Наибольший интерес представляет положение основного максимума, второй пик из-за дублета в спектре излучения $Ar I$; *б* - Определенная дисперсионная кривая поверхностных состояний $Cu(111)$, приведенная вместе с проекцией континуума объемных состояний (затемненная область). Отметим, что дисперсионная кривая не меняется при изменении энергии фотонов (белые кружки соответствуют 16.8 эВ, темные кружки 11.8 эВ).

Растровая электронная микроскопия

Растровый электронный микроскоп является вакуумным прибором, так как при нормальном атмосферном давлении электронный пучок сильно рассеивается и поглощается, что делает невозможным его фокусировку. Поэтому рабочий вакуум в камере микроскопа должен быть 10^{-5} Torr , или лучше. Схема основных узлов растрового микроскопа приведена на рис.48.

Рисунок 48 – Схема основных узлов растрового микроскопа: 1- электронная пушка; 2 – отклоняющая и фокусирующая системы; 3 – модуль высокого напряжения; 4 – система управления пучком электронов; 5 – усилитель; 6 – детектор электронов; 7 – образец.

Электронный пучок от источника электронов специальной конденсорной системой формируется в виде хорошо сфокусированного зонда и проходит через систему управляющих электродов или электромагнитов, которые перемещают пучок по поверхности образца по траектории, образующей растр, аналогичный телевизионному растру.

Перемещение зонда по поверхности образца должно происходить с очень высокой точностью и будет, в конечном счете, наряду с размером зонда, определять величину разрешения прибора. В результате взаимодействия пучка электронов с поверхностью образца возникает ответная реакция, которая регистрируется соответствующими датчиками. Регистрируемый датчиками сигнал используется в дальнейшем для модуляции яркости электронного пучка в электронно-лучевой трубке монитора. Величина этого вторичного сигнала будет зависеть от физических свойств поверхности образца и может меняться от точки к точке. В результате на экране монитора образуется изображение поверхности образца, отображающее топографию соответствующего физического свойства исследуемого образца. Таким образом можно исследовать топографию неоднородностей дефектов и состояния поверхности: например, топологию поверхности (границы зерен, поры, трещины, неоднородности состава и др.) - в отраженных или вторичных электронах; распределение элементного состава по поверхности образца - в характеристическом рентгеновском излучении; распределение донорных или акцепторных центров - по величине поглощенного тока; топографию магнитной доменной структуры - во вторичных электронах и пр.

Коэффициент увеличения изображения в РЭМ определяется отношением линейных размеров растра, освещаемого зондом, на поверхности образца d и на экране монитора D , т.е. $M = D / d$.

Разрешение, достигаемое в РЭМ, ограничено эффективным размером элемента изображения, или, другими словами, размером области в образце, возбуждаемой электронным зондом, имеющим диаметр d_z . С другой стороны величина тока сфокусированного электронного пучка, взаимодействующего с поверхностью образца, определяет интенсивность вторичных сигналов. Поэто-

му электронно-оптическая система, формирующая зонд, должна обеспечивать получение максимально возможного тока при минимально возможном размере зонда.

Формирование электронного зонда

Электронная пушка состоит из источника электронов (вольфрамовый катод; катод из гексаборида лантана LaB_6 ; автоэмиссионный катод), модулятора (цилиндра Венельта) и анода. Модулятор обычно находится под более отрицательным (на несколько сотен вольт) потенциалом по отношению к катоду, что позволяет сфокусировать электронный пучок в области, расположенной за модулятором, с диаметром d_0 и расходимостью α_0 и называемой *кроссовером*. На рис.49 показана схема электронной обычной пушки.

Рисунок 49 – Схема устройства электронной пушки.

Типичные значения d_0 и α_0 для электронных пушек, используемых в рентгеновских микроанализаторах и растровых электронных микроскопах, состав-

ляют $d_0 \approx 25 \div 100$ нм и $\alpha_0 \approx (3 \div 10) \cdot 10^{-3}$ рад.

Для вольфрамового катода при плотности тока $J_0 = 1.75$ А/см² и ускоряющем напряжении 25кV ток пучка составляет $I_z = 100 \div 200$ мкА. Для получения достаточного разрешения обычно необходимо уменьшить размеры зонда до величины $50\text{Å} \div 1\text{мкм}$, т.е. в 10000 раз, при этом существенно уменьшается ток пучка до 0.01нА.

Уменьшенное изображение кроссовера в дальнейшем формируется конденсорной системой, которая может состоять из одной или нескольких линз, причем последняя линза, формирующая минимальное пятно зонда на поверхности объекта, называется объективной линзой.

Если aberrации в конденсорной системе полностью отсутствуют, можно показать, что минимальный размер пятна d на образце будет иметь вид:

$$\text{где} \quad (47)$$

Из приведенного соотношения видно, что для увеличения тока пучка при постоянном диаметре зонда необходимо увеличивать апертуру электронного пучка. Ситуация существенно усложняется при учете aberrаций линз, так как увеличение апертуры будет приводить к дополнительному размытию пучка, и, поэтому, увеличение апертуры всегда ограничено, а следовательно ограничен и ток зонда. В общем случае при учете дифракционной, сферической и хроматической ошибок эффективный минимальный диаметр зонда определяется соотношением:

$$(47)$$

Подставляя сюда соответствующие величины aberrаций, получим:

(48)

Приведенное уравнение можно исследовать на экстремум, продифференцировав его по α , и определить минимальную величину диаметра зонда и максимальный ток зонда:

(49)

(50)

(51)

Анализ полученных соотношений показывает, что ток пучка зонда пропорционален диаметру зонда в степени $8/3$. В то же время величина вторичных сигналов (эмиссия вторичных электронов, генерация рентгеновского излучения, катодолюминесценция и др. эффекты) пропорциональна величине тока зонда и, следовательно, улучшая разрешение, мы будем снижать чувствительность метода.

Имеется несколько способов увеличения тока зонда. С одной стороны, можно увеличивать ускоряющее напряжение, снижая длину волны электронов, с другой - необходимо уменьшать абберрации линз и в первую очередь сферическую абберрацию. Наконец, есть способы увеличения плотности тока путем перехода на катоды из гексаборида лантана. Однако следует иметь в виду, что все эти меры имеют естественное ограничение, связанное с тем, что в результате взаимодействия электронов пучка с материалом образца происходит заметное увеличение области, в которой генерируются вторичные сигналы по сравнению с диаметром зонда. Поэтому разрешающая способность в РЭМ определяется в первую очередь не диаметром зонда, а размерами области, в которой происхо-

дит генерация вторичных эффектов.

Детекторы вторичных сигналов в РЭМ

Оценки, сделанные выше, показывают, что при диаметре зонда 100\AA его ток составляет очень малую величину, около 0.01нА . Даже если предположить, что коэффициент вторичной эмиссии равен единице, ток вторичных электронов составит лишь $0,01\text{нА}$. Это приводит к необходимости регистрировать в РЭМ такие слабые сигналы, что, в свою очередь, является сложной технической задачей.

Сцинтилляционный детектор. В настоящее время наиболее широкое распространение в РЭМ для регистрации вторичных электронов получили сцинтилляционные детекторы. Устройство такого детектора показано на рис.50. Вторичные электроны попадают на сцинтиллятор, преобразующий энергию электрона в световой импульс, который улавливается фотокатодом, преобразуется снова в фототок и затем усиливается фотоэлектронным множителем. Между сцинтиллятором и фотоэлектронным множителем помещается световод, позволяющий вывести фотоумножитель, работа которого крайне чувствительна к внешним электрическим и магнитным полям, за пределы вакуумной камеры РЭМ. Так как большинство используемых сцинтилляторов генерируют свет под действием электронов с энергией более 10кэВ , на его внешнюю поверхность наносится тонкий полупрозрачный металлический слой и на него подается положительное напряжение около 12кВ для сбора и ускорения низкоэнергетической части спектра (истинно) вторичных электронов. Чтобы исключить влияние этого электрического поля на первичные электроны зонда, сцинтиллятор помещается внутрь цилиндра Фарадея, на который подается напряжение порядка нескольких десятков вольт ($-50 \div +250\text{В}$), причем небольшой положительный потенциал используется для сбора низкоэнергетических электронов, которые, попадая внутрь цилиндра, ускоряются дополнительным потенциалом, имеющимся на поверхности сцинтиллятора. Отрицательное напряжение на коллекторе полностью запирает вход детектора для низкоэнер-

гетической части вторичных электронов, позволяя наблюдать контраст только в отраженных электронах. Детектор в таком виде получил название детектора Эверхарта-Торнли, по имени разработавших его авторов. Следует подчеркнуть, что эффективность сбора низкоэнергетических электронов будет выше, чем для высокоэнергетических. Это становится понятным из рис.50. Угол сбора электронов низкоэнергетической части спектра увеличивается за счет положительного потенциала коллектора. Для отраженных электронов угол сбора определяется только размером входного угла детектора, и его расстоянием до образца.

Рисунок 50 – Схема устройства детектора Эверхарта-Торнли

Наконец, необходимо подчеркнуть, что материал сцинтиллятора постепенно деградирует за счёт накопления радиационных дефектов под действием подающих на него электронов, ухудшая эффективность детектора, и требует периодической замены.

Полупроводниковый детектор. Вторичные электроны, попадая в материал полупроводника вблизи р-п-перехода, рождают в нем электронно-дырочные пары, что приводит к появлению тока в цепи р-п-перехода. Этот ток будет пропорционален количеству электронов, поглощенных в монокристалле полупроводника. Для получения достаточной величины сигнала ток в дальнейшем усиливается специальными малошумящими усилителями.

Электроны должны иметь энергию, достаточную для образования электронно-дырочных пар, поэтому полупроводниковый детектор (ППД) обычно используется для регистрации высокоэнергетической части вторичных электронов. Так как p-n-переход может иметь значительную площадь, эффективность сбора и регистрации отраженных электронов при помощи ППД выше, чем для детектора Эверхарта-Торнли.

Детектор излучения катодолюминесценции. Количество света, испускаемое мишенью под действием электронов зонда, обычно мало, поэтому для увеличения эффективности сбора световых квантов используют специальные зеркала, изготовленные в виде половины эллипсоида вращения, в один из фокусов которого помещают мишень, а в другой - световод - приемник, уводящий свет за пределы вакуумной камеры микроскопа. Далее свет регистрируется либо интегральным детектором – фотоэлектронным умножителем, либо спектрометром, позволяющим исследовать распределение испущенного образцом света по длинам волн. В зеркале имеется отверстие для пропускания электронного пучка - зонда, направляемого на образец.

Регистрация рентгеновского излучения. Для регистрации рентгеновского излучения обычно используются два типа систем. Во-первых, применяются кристалл-дифракционные спектрометры с изогнутыми для увеличения светосилы кристаллами-анализаторами. Приемником рентгеновского излучения обычно служит сцинтилляционный детектор. В качестве кристалла-сцинтиллятора обычно используются монокристаллы NaI(Tl). Во-вторых, применяются энергодисперсионные системы типа ППД на основе Si(Li) p-n-перехода.

Энергодисперсионные детекторы имеют существенно более низкое энергетическое разрешение ($100\div 150\text{эВ}$) по сравнению с кристалл-дифракционными спектрометрами (меньше 10эВ), однако благодаря одновременной регистрации всего спектра без каких-либо перемещений образца и детектора и возможности его быстрой обработки на ЭВМ эти детекторы получили в настоящее время очень широкое распространение.

Взаимодействие электронного пучка с веществом

При попадании электронов зонда на поверхность мишени-образца происходит множество достаточно сложных явлений, связанных с передачей энергии электронов пучка веществу мишени. В первом приближении все эти явления можно разделить на две большие группы: упругое рассеяние, связанное с изменением траекторий электронов при малой потере энергии; неупругое рассеяние, обусловленное неупругим взаимодействием с ядрами атомов, и неупругим взаимодействием со связанными электронами. Для описания взаимодействия потока частиц с веществом обычно используют следующие два понятия - сечение взаимодействия и длина свободного пробега частиц. Сечение взаимодействия определяется, как:

$$(52)$$

а длина свободного пробега:

$$(53)$$

где n - число столкновений в единице объема; n_m - число атомов в единице объема мишени; n_0 - число падающих частиц в единицу времени; ρ - плотность; A - атомный вес; N_0 - число Авогадро.

Основные механизмы упругих и неупругих потерь энергии электронов в веществе

Упругое рассеяние электронов, как правило, возникает в результате кулоновского взаимодействия электронов с полем ядра - это так называемое Резерфордское рассеяние, и происходит, как правило, на углы порядка десятков градусов. Сечение рассеяния зависит от угла рассеяния ϕ и атомного номера Z и описывается формулой Резерфорда:

$$(54)$$

Возможен и процесс многократного рассеяния на малые углы в результате взаимодействия электронов с электронным облаком атома. В каждом акте рассеяния электрон испытывает незначительное отклонение, однако после нескольких актов взаимодействия электрон может существенно изменить направление движения практически на обратное. Вероятности механизмов первого или второго типа рассеяния сильно зависят от материала мишени и энергии падающего пучка электронов.

Неупругое рассеяние электронов в материале мишени происходит в результате множества механизмов, например, таких как, возбуждение электронного газа решетки (плазмоны), возбуждение электронов проводимости (вторичные электроны, наведенный ток), ионизация внутренних электронных оболочек атома (оже-электроны и характеристическое рентгеновское излучение), возбуждение тормозного рентгеновского излучения, возбуждение фотонов (катодоллюминесценция) и пр.

Процесс потерь энергии электронами связан с многократными актами их взаимодействия с кулоновскими полями ядер и электронами атомных оболочек.

Неупругое рассеяние электронов в материале мишени происходит в результате множества механизмов, например, таких как, возбуждение электронного газа решетки (плазмоны), возбуждение электронов проводимости (вторичные электроны, наведенный ток), ионизация внутренних электронных оболочек атома (Оже-электроны и характеристическое рентгеновское излучение), возбуждение тормозного рентгеновского излучения, возбуждение фотонов (катодоллюминесценция) и пр.

Процесс потерь энергии электронами связан с многократными актами их взаимодействия с кулоновскими полями ядер и электронами атомных оболочек и носит многоступенчатый характер. Описание траекторий электронов в таких многократных случайных актах обычно проводится в рамках метода Монте-Карло.

Расчет потерь энергии электронов в мишени в предположении непрерывности потерь впервые был сделан Бете на основе квантовой теории. Оконча-

тельное выражение для скорости потерь энергии электронов имеет вид:

(55)

где E_m - средняя энергия электронов, e - заряд электрона, ρ – плотность вещества, Z - атомный номер, A - атомный вес, N_0 - число Авогадро. Параметр J - получил название среднего потенциала ионизации элемента.

Для описания средних потерь энергии иногда используют еще выражение средней тормозной способности:

(56)

которая определяет средние потери энергии на единицу длины и единицу плотности, т.е. на единицу массовой толщины. Зная средние потери, можно легко определить полную длину пробега электрона в мишени:

(57)

которая будет складываться из участков траекторий между каждыми двумя соседними по времени актами взаимодействия. Выражение для полной длины пробега было посчитано Канайя и Окайма с учетом полного сечения рассеяния, учитывающего как упругие, так и неупругие акты взаимодействия, и имеет вид:

(58)

Следует подчеркнуть два обстоятельства: во-первых, полная длина пробега не совпадает с глубиной проникновения электрона в мишень; во-вторых, приведенные формулы очень приближенны и могут дать лишь грубые оценки этих величин.

Рассмотрим несколько подробнее основные механизмы взаимодействия электронного пучка с веществом мишени.

Основные источники сигналов, используемых в РЭМ для формирования изображения

Отраженные электроны (рассеянные назад электроны). Ранее уже отмечалось, что отраженные электроны могут возникать как в результате однократного упругого отражения, так и в актах малоуглового многократного рассеяния.

Оценки показывают, что для энергии падающих электронов $10 \div 30$ кэВ и мишеней, содержащих легкие элементы (с малым атомным номером), несколько более половины всех отраженных электронов рождается в результате многократных малоугловых актов взаимодействия. Для тяжелых элементов ситуация меняется на обратную. Коэффициент отражения:

$$(59)$$

здесь n_r, n_z - количество отраженных и падающих электронов соответственно, а i_r, i_z - ток отраженных электронов и ток зонда) зависит от атомного номера атомов мишени. Эта полуэмпирическая зависимость имеет вид:

$$(60)$$

причем для сложных мишеней, содержащих атомы разных элементов (Z_1, Z_2, \dots, Z_N - атомные номера элементов; C_1, C_2, \dots, C_N - концентрации), с хорошим приближением можно считать, что средний коэффициент отражения равен:

$$(61)$$

Наличие такой связи между током отраженных электронов и атомным номером элемента позволяет при определенных условиях качественно оценивать элементный состав приповерхностного слоя образца.

На первый взгляд может показаться, что все отраженные электроны

должны иметь энергию, близкую к энергии падающего пучка. Однако это не так. Как отмечалось выше, часть отраженных электронов образуется в результате однократного акта - упругого рассеяния, другая часть может возникнуть в результате многократных актов рассеяния на малые углы, и, наконец, могут быть электроны, образовавшиеся в результате совместного действия двух этих процессов - электрон растрчивает часть энергии на неупругие столкновения и, наконец, отражается упруго, но уже с меньшей энергией. Как показывают специальные оценки, сделанные на основании расчетов рассеяния по методу Монте-Карло, и соответствующие эксперименты, с ростом атомного номера элементов мишени растет доля электронов, рассеянных преимущественно по упругому механизму (см. рис.51).

Рисунок 51 – Зависимость коэффициента эмиссии электронов от атомного номера элементов мишени, где η - коэффициент отражения; δ - коэффициент истинно вторичной эмиссии.

Однако всегда имеется значительная часть электронов, проникшая вглубь мишени и растратившая часть энергии на неупругие взаимодействия. Такие электроны также имеют вероятность покинуть образец в виде отраженных электронов, уменьшающуюся с ростом глубины. При этом область взаимодействия электронов зонда расширяется под поверхностью образца. Если падающий пучок электронов хорошо сфокусирован и имеет практически нулевое по-

перечное сечение, отраженные электроны покидают поверхность мишени из области, диаметр которой примерно равен длине пробега электронов в мишени.

Распределение количества электронов в этой области имеет вид колокола, причем наибольшая часть электронов сосредоточена внутри области $0.5R$. Поэтому разрешение сканирующего микроскопа в отраженных электронах обычно оценивается этой величиной. Оценки глубины выхода отраженных электронов дают величину, приблизительно равную $0.3R$. Коэффициент отражения электронов зависит от угла наклона мишени по отношению к пучку зонда. При увеличении угла наклона коэффициент отражения η возрастает. Угловое распределение отраженных электронов зависит от угла падения: при нормальном падении оно симметрично; с увеличением угла появляется ярко выраженная асимметрия в направлении первичного пучка.

Вторичные электроны. Вторичными электронами, как уже говорилось, обычно называют электроны, эмитированные мишенью при бомбардировке её первичным электронным пучком. Они имеют непрерывный энергетический спектр от 0 до энергии электронов зонда - E_z и состоят из упруго и неупругоотраженных электронов и истинно вторичных электронов, образовавшихся в процессе взаимодействия электронов зонда с электронами зоны проводимости. Ниже пойдет речь только об истинно вторичных электронах, которые в растровой электронной микроскопии получили название просто вторичных электронов. Такие электроны имеют энергию существенно меньше 50эВ. На рис.52 показано распределение по энергии электронов, покидающих поверхность образца в результате воздействия на нее электронов зонда. Высокоэнергетическая часть спектра представляет здесь упруго и неупругоотраженные электроны.

Рисунок 52 – Энергетический спектр электронов покидающих поверхность мишени под действием электронов зонда РЭМ.

В низкоэнергетической части спектра ($5 \div 10 \text{ эВ}$) имеется острый и очень яркий пик - это и есть вторичные электроны. Коэффициент эмиссии вторичных электронов определяется, как

$$(62)$$

где n_s, i_s - число или ток вторичных электронов, n_z, i_z - число или ток электронов зонда, δ_s - коэффициент истинно вторичных электронов, η_e – коэффициент рассеяния упруго отраженных электронов, η_{ne} - коэффициент рассеяния неупругоотраженных электронов.

Следствием низкой энергии вторичных электронов является их малая глубина выхода. Для того чтобы покинуть поверхность мишени, электрон должен преодолеть энергетический барьер, равный работе выхода, которая составляет обычно несколько электрон-вольт. Поэтому вероятность выхода вторичных электронов резко убывает с увеличением глубины. Это не означает, конечно, что вторичные электроны генерируются только в тонкой приповерхностной области.

Образование вторичных электронов происходит во всей области взаимодействия электронов зонда с мишенью, однако покинуть поверхность мишени могут лишь электроны, возникшие в тонком приповерхностном слое. Следует подчеркнуть, что вторичные электроны образуются не только непосредственно под действием первичных электронов зонда, но и за счет взаимодействия отраженных из более глубоких слоев электронов с электронами зоны проводимости в области их выхода из образца, т.е. вблизи поверхности выхода. Отсюда сле-

дует, что поперечные размеры области выхода вторичных и отраженных электронов совпадают. В то же время глубина выхода для вторичных электронов на два порядка меньше соответствующей величины для отраженных электронов и составляет приблизительно $0.003R$.

Вторичные электроны в отличие от рассеянных назад электронов не обнаруживают заметной зависимости от атомного номера. С увеличением угла наклона образца коэффициент эмиссии вторичных электронов δ_s возрастает, что связано с увеличением длины эффективного пути первичных электронов вблизи поверхности мишени, в то же время направления выхода вторичных электронов не меняются при наклоне мишени, т.е. направления выхода вторичных электронов изотропны относительно падающего пучка.

Следует подчеркнуть, что завершённой теории электронной эмиссии электронов в настоящее время не существует. Для описания этих сложных процессов используют различные приближения квантовой механики и, достаточно часто, полуэмпирические соотношения.

Рентгеновское излучение. Наряду с отраженными и вторичными электронами в материале мишени за счет неупругих потерь энергии электронов зонда возникает рентгеновское излучение. Известно, что возможно два принципиально различных пути возникновения рентгеновских квантов.

В результате торможения электронов зонда в кулоновских полях атомов образуется так называемое тормозное или непрерывное рентгеновское излучение. Анализ процессов генерации рентгеновского излучения показывает, что область генерации имеет значительно большие размеры, чем для отраженных или рассеянных электронов. При взаимодействии рентгеновского излучения с веществом могут наблюдаться фотоэффект, связанное с ним поглощение рентгеновского кванта и когерентное и некогерентное рассеяние. Фотоэффект заключается в том, что атом, поглотивший рентгеновский квант, эмитирует электрон (фотоэлектрон) с одной из своих внутренних оболочек, после чего он может вернуться в исходное состояние либо путём испускания нового рентгеновского кванта (рентгеновская флуоресценция), либо выбросить второй электрон

(оже-электрон) при безизлучательном переходе. Прохождение рентгеновского излучения через слой вещества толщиной z сопровождается ослаблением его интенсивности (за счет фотоэффекта).

Оже-электроны. О них уже достаточно много говорилось выше, поэтому напоминаю коротко главное.

Поскольку в оже-электронной эмиссии часто участвуют валентные электроны и существенную роль играет энергия связи внутренних уровней, энергия оже-электронов будет определяться химическим окружением. Под влиянием энергии связи электронные уровни могут сдвигаться на несколько эВ. Поэтому оже-спектры будут содержать информацию о химическом окружении атома, испустившего оже-электрон.

Другая особенность использования оже-электронов связана с очень малыми энергиями оже-электронов. Так для электронов с энергией от 50эВ ÷ 2кэВ средняя длина пробега составляет около 0.1 ÷ 2.0 нм. Таким образом, область взаимодействия для оже-электронов будет ограничена толщиной под поверхностью мишени в несколько межатомных расстояний и площадью на поверхности, задаваемую диаметром зонда. Таким образом, основная область применения оже-электронов - это исследования состояния атомов на поверхности мишени.

Катодолюминесценция - это люминесценция, возникающая при возбуждении кристаллической решетки мишени под действием электронов зонда. Ускоренные электроны, попадая в кристаллическую решетку диэлектрика или полупроводника, вызывают ионизацию атомов, возникают вторичные электроны, которые в свою очередь могут производить ионизацию, пока окончательно не растратят всю энергию или не покинут мишень. Образовавшиеся дырки, перемещаясь по решетке, захватываются центрами люминесценции, где через какое-то время происходит рекомбинация электронов и дырок, приводящая к образованию фотонов, спектр которых аналогичен спектру фотолюминесценции для данной решетки. Спектр катодолюминесценции располагается обычно в ультрафиолетовой или видимой части спектра и характеризует тип центра ре-

комбинации. Изучение спектров катодолюминесценции позволяет исследовать распределение и тип центров рекомбинации в кристаллической решетке.

Наведенный ток - это увеличение электропроводности диэлектриков и полупроводников, возникающее при бомбардировке поверхности мишени электронами зонда, в результате чего в кристаллической решетке за счет неупругих процессов потерь энергии электронами зонда генерируются электронно-дырочные пары. Если в кристаллической решетке присутствуют какие-либо электрически активные дефекты, они будут служить центрами рекомбинации, при этом будет изменяться ток, снимаемый с мишени. Картины распределения наведенного тока по поверхности образца будут содержать информацию о распределении электрически активных дефектов в образце.

Подводя итог обзору основных источников сигналов, используемых в РЭМ для формирования изображения, можно представить их в виде схематического изображения, показанного рисунке 53.

ния сигнала для формирования изображения в РЭМ: 1 – электронный зонд, 2 – образец, 3 – детектирование вторичных электронов (детектор «сцинтиллятор-ФЭУ»), 4 – детектирование рентгеновского излучения, 5 – детектирование отраженных электронов (полупроводниковый детектор), 6 – регистрация катодолюминесценции, 7 – сигнал наведенного потенциала, 8 – детектор прошедших электронов, 9 – сигнал поглощенных электронов.

Область взаимодействия электронов зонда с веществом

Электроны зонда, проникая в материал мишени, многократно взаимодействуют с электронами атомов, решётки, с электрическими полями ядер, теряя энергию вплоть до захвата электрона зонда каким-либо центром решетки. Так как траектории движения каждого электрона имеют весьма сложную форму, в образце мишени образуется область, в которой электроны зонда растрачивают всю свою энергию. Эта область получила в литературе название области взаимодействия.

Согласно формуле Резерфорда сечение упругого рассеяния обратно пропорционально энергии частиц. Поэтому при первых актах взаимодействия, когда энергия частиц ещё велика, вероятность рассеяния на большие углы мала.

На этом этапе наиболее вероятным процессом взаимодействия является неупругое рассеяние на малые углы.

С продвижением электронов в глубь мишени они теряют часть энергии, возрастает вероятность упругих взаимодействий, т.е. возрастает угол рассеяния, а это в свою очередь ведет к увеличению поперечных размеров области взаимодействия с ростом глубины. Таким образом из общих соображений следует, что область взаимодействия должна иметь форму груши, висящей от поверхности внутрь мишени.

На рис.54 показан вид области взаимодействия и её ориентация под поверхностью мишени.

Область взаимодействия можно наблюдать экспериментально, используя некоторые органические материалы, например, полиметилметакрилат, в кото-

рых под действием электронов происходят химические реакции, приводящие к частичному или полному распаду молекул.

Можно подобрать специальные растворители, которые будут удалять разложившиеся молекулы, в результате в материале образуется полость, соответствующая области взаимодействия электронов с веществом мишени.

Рисунок 54 – Области сигналов и пространственное разрешение при облучении поверхности объекта потоком электронов (зонд). Области генерации: 1 – оже-электронов, 2 – вторичных электронов, 3 – отраженных электронов, 4 – характеристического рентгеновского излучения, 5 – тормозного рентгеновского излучения, 6 – флуоресценции.

На рис.55 показана область взаимодействия, полученная таким способом. Как и следует из соображений, приведенных выше, глубина области взаимодействия примерно соответствует полной длине пробега электрона в веществе мишени и составляет согласно формулы Канайя-Окаяма несколько микрон. Из рис.55 видно, что глубина области взаимодействия несколько больше её ширины.

Рисунок 55 – Пример: реальная фотография области взаимодействия электронного пучка с мишенью из полиметилметакрилата, полученная после растворения продуктов распада.

Траектории движения электронов, а, следовательно, и параметры области взаимодействия могут быть получены из расчетов по методу Монте-Карло. Суть таких расчетов состоит в следующем. Электрон зонда с энергией E_z попадает на поверхность мишени в некоторую точку r_0 . В результате упругого или неупругого взаимодействия электрон отклонится от первоначального направления движения на угол φ_0 и, двигаясь в материале мишени с новым значением энергии E_0 , пройдет расстояние δr_0 до следующего акта взаимодействия в точке r_1 . В этой точке произойдет новое взаимодействие, в результате чего параметры

очередного отрезка траектории будут $(\varphi_i, E_i, \delta r_i)$. Каждая следующая точка взаимодействия на траектории будет характеризоваться параметрами $(\varphi_i, E_i, \delta r_i)$. Расчет траектории и потерь энергии производится до тех пор, пока энергия электрона не уменьшится до некоторого порогового значения (≈ 500 эВ), при котором происходит захват электрона зонда мишенью.

Значения $(\varphi_i, E_i, \delta r_i)$ получают из соответствующих распределений по закону случайных чисел. Число шагов в расчете оказывается достаточно большим, порядка 1000.

Для получения хорошей статистики приходится рассчитывать порядка нескольких тысяч траекторий. Если теперь нанести все полученные таким образом траектории на диаграмму (см. рис.56), получится расчетное изображение области взаимодействия. Часто на практике для грубых оценок области взаимодействия по формуле Канайе-Окаяме определяют полную длину пробега электронов для заданного значения энергии зонда, и из точки на поверхности мишени строят полусферу этого радиуса, выделенная полусфера и принимается для простоты за область взаимодействия электронов зонда с мишенью.

Рисунок 56 – Характер траекторий электронов, полученных в результате расчета по методу Монте-Карло, и формирование области взаимодействия.

Основные механизмы формирования изображения в РЭМ

Механизмы формирования изображения в РЭМ отличаются от формирования изображения в оптическом или просвечивающем электронных микроскопах. В оптическом и просвечивающем ЭМ изображение формируется при помощи линз и носит, таким образом, дифракционный характер.

Изображение в РЭМ - это результат отображения изменений от точки к точке в характере взаимодействия электронов зонда с поверхностью мишени. Если в точке A_1 вторичный сигнал имеет величину S_1 , а в соседней точке A_2 - соответственно S_2 , то говорят, что существует контрастность между этими точками, характеризуемая коэффициентом контраста

$$(64)$$

Контраст между двумя точками на изображении может различаться вследствие различия во взаимодействии электронов зонда с материалом мишени.

Контраст, определяемый атомным составом мишени. Рассмотрим, например, формирование контраста на образце, имеющем области, различающиеся по атомному составу. Ранее отмечалось, что коэффициент отражения электронов η зависит от атомного номера и растет с ростом последнего. Поэтому на экране монитора РЭМ области, содержащие элементы с высоким атомным номером, будут иметь более светлый контраст по сравнению с более легкими элементами. Таким образом можно проводить качественный анализ атомного состава поверхности, используя полированные и даже нетравленные образцы. Следует подчеркнуть, что коэффициент истинно вторичной эмиссии слабо зависит от атомного номера и, следовательно, во вторичных электронах такой контраст наблюдаться не будет.

Топографический контраст. Наибольшее применение методы РЭМ получили для изучения топографии поверхности. Этот тип контраста возникает за счёт влияния рельефа поверхности на отраженные, и вторичные электроны и имеет большое сходство с изображением, формируемым в световом микроско-

пе, и поэтому интерпретация его во многом аналогична описанию контраста в оптическом микроскопе. Выше отмечалось, что коэффициент вторичной эмиссии существенно зависит от ориентации образца по отношению к падающему пучку, причем с ростом угла падения растет и коэффициент вторичной эмиссии. С другой стороны, в рассеянии электронов присутствует ориентационный эффект - наибольшее число отраженных электронов лежит в плоскости падения и направлено в сторону движения первичных электронов (угол падения приблизительно равен углу отражения). Следует подчеркнуть, что при формировании топографического контраста в отраженных электронах преимущественную роль играет ориентационный эффект, в то время как контраст во вторичных электронах обусловлен в основном зависимостью $\eta(\theta)$. Интерпретация изображений рельефа поверхности, получаемых с помощью РЭМ, относительно проста и может быть основана на обычных приемах, используемых при анализе оптических микрофотографий. Однако качество изображений, получаемых с помощью РЭМ, всегда выше, чем на оптических фотографиях, так как в РЭМ значительно выше глубина резкости. Так при увеличении $\times 500$ глубина фокуса может достигать ~ 0.5 мм, что в тысячи раз больше, чем в оптическом микро-

скопе. Этот факт является очень важной отличительной особенностью растрового микроскопа.

Контраст каналирования электронов. Как уже отмечалось выше количество покинувших мишень электронов (отраженных и вторичных) быстро уменьшается с увеличением глубины на которой произошел последний перед выходом электрона акт взаимодействия. С другой стороны известно, что электроны при определенных углах падения могут захватываться каналами, которые образуются системами кристаллографических плоскостей. Для простоты рассуждений будем рассматривать только системы кристаллографических

плоскостей перпендикулярные поверхности кристалла.

Понятно, что угол входа электронов определяется отклонением пучка от оси прибора и в процессе сканирования изменяется. Из теории дифракции известно, что для электронов падающих на кристалл под точным Брегговским углом для данной системы плоскостей происходит резкое увеличение глубины проникновения электронов в материал мишени (эффект Бормана). Поэтому в этой точке поверхности кристалла происходит резкое уменьшение выхода электронов, что соответствует уменьшению её контраста на изображении.

Следовательно, если электронный зонд в процессе сканирования проходит угловой интервал от $\theta < \theta_B$ через $\theta = \theta_B$ до $\theta > \theta_B$, на экране монитора в месте соответствующем условию $\theta = \theta_B$ возникнет узкая темная полоса параллельная данной системе кристаллографических плоскостей. При малых увеличениях прибора ($10 \div 20 \times$) максимальный угол отклонения пучка от оптической оси при сканировании составляет приблизительно $\pm 10^\circ$. Если величина брегговского угла для какого-то семейства плоскостей лежит в этом интервале углов, возникнет контраст каналирования в виде полосы отображающей это семейство плоскостей. В случае когда это условие удовлетворяется для нескольких семейств плоскостей, на экране монитора формируется изображение пересекающихся полос, каждая из которых связана со своим определенным семейством кристаллографических плоскостей. Этот контраст получил название контраста каналирования. Обычно он используется для определения пространственной ориентировки кристалла или отдельных его участков.

Магнитный контраст. Так как на траектории движения электронов влияют магнитные поля, имеющиеся в образце или вблизи его поверхности, растровая микроскопия позволяет исследовать распределение магнитных полей на поверхности магнитных материалов. Все магнитные материалы можно условно разделить на две группы: одноосные кристаллы, у которых магнитные поля доменов замыкаются внешними полями вблизи образца; и кристаллы более высокой магнитной симметрии с очень малыми внешними полями благодаря присутствию в приповерхностном слое специальных замыкающих доменов.

Из электродинамики хорошо известно, что на электрон, движущийся в магнитном поле, действует сила Лоренца:

$$F = -e \cdot [v \times B], \quad (65)$$

где B - магнитная индукция; v - скорость электрона; e - заряд электрона.

Различают магнитный контраст 1-ого и 2-ого рода. Контраст, возникающий из-за перераспределения вторичных низкоэнергетических электронов во внешнем магнитном поле над поверхностью образца, получил в литературе название *магнитного контраста первого рода*. *Магнитный контраст второго рода* образуется в результате взаимодействия первичных электронов с магнитным полем внутри образца, когда под действием силы Лоренца происходит отклонение электронов, причем в соседних 180-градусных доменах – в противоположную сторону. Соответствующим наклоном образца можно так изменить путь электронов, что возникнет асимметрия контраста в соседних доменах.

Потенциальный (вольтовый) контраст. Совершенно очевидно, что аналогичные эффекты должны возникать и под действием неоднородностей электростатических полей на поверхности образца. Следует однако отметить, что заметный эффект возможен только для низкоэнергетических электронов с энергией порядка нескольких десятков эВ. Механизм такого контраста связан с изменением числа вторичных электронов, попадающих в детектор из различных точек образца за счет изменения их траекторий под действием распределенного потенциала на поверхности. Этот тип контраста особенно эффективно используется для наблюдения интегральных схем разной степени сложности в процессе их работы, и позволяет наблюдать за изменениями потенциального рельефа, происходящими при разнообразных переключениях в схеме.

Методы обработки видеосигнала в РЭМ

Как показывают специальные исследования, человеческий глаз может воспринимать примерно 12 градаций яркости (уровней серого) в шкале почернений (0÷1) от абсолютно белого до абсолютно черного. Это составляет при-

мерно 5% всей динамической широты фотоматериала. В то же время, как уже отмечалось ранее, величина тока вторичной эмиссии мала и для управления яркостью монитора требуется значительное усиление видеосигнала. Причем, даже после необходимого усиления полезная информация (переменная составляющая сигнала) может быть не видна на экране, так как она может содержаться в интервале изменений, значительно меньшем 5% от полного диапазона сигнала. В этих случаях возникает необходимость такого преобразования видеосигнала, при котором полезная информация будет видна на экране монитора. Так как в РЭМ сигналы, идущие от каждой точки объекта разделены во времени, эта задача может быть легко решена радиотехническими средствами. По существу задача сводится к преобразованию функции изображения $f(x,y)$ (картинки) при помощи некоторого оператора G таким образом, чтобы переменная, составляющая сигнала, стала доступна наблюдению. Для этой цели разработано несколько приемов.

Обращение контраста. Иногда при анализе сложных изображений бывает удобно изменить знак контраста на обратный. Это легко достигается вычитанием видеосигнала из некоторой постоянной составляющей:

$$f'(x, y) = A - f(x, y) \quad (66)$$

В современных растровых микроскопах обычно имеется такой режим работы.

Дифференциальное усиление. Этот метод обработки изображения иногда называется в литературе "методом подавления постоянной составляющей" и состоит в вычитании из функции изображения некоторой постоянной составляющей (пьедестала) и последующего усиления в K раз полученной разности

$$f'(x, y) = K \cdot [f(x, y) - a] \quad (67)$$

Нелинейное усиление (гамма-режим обработки). В целом ряде случаев возникает ситуация, когда некоторая часть деталей изображения заключена в очень узком интервале динамического диапазона, в то время как другая часть изображения охватывает весь динамический диапазон. В этом случае единст-

венным способом наблюдения является нелинейное усиление видеосигнала, т.е. искусственное "деформирование" изображения

$$f'(x, y) = [f(x, y)]^{1/\gamma} \quad (68)$$

Изменяя величину γ от нескольких десятых долей до нескольких единиц, можно перемещать область повышенного контраста по всему динамическому диапазону.

Дифференцирование сигнала. Дифференцирование изображения позволяет выделить высокочастотные составляющие сигнала и таким образом сделать более рельефными быстрые изменения контраста, например, края зерен, приводя к "оконтуриванию" разнообразных деталей изображения. Медленные изменения сигнала отображаются при дифференцировании средними значениями динамического диапазона. Поэтому обработка изображения путем его дифференцирования особенно полезна при определении положения, размеров и формы деталей изучаемого объекта. Поскольку дифференцирование по времени по существу соответствует дифференцированию по координате x , изображение приобретает определенную анизотропию, которая отсутствует в реальном объекте. Это следует иметь в виду особенно при отображении деталей, параллельных оси x .

Y-модуляция. Этот способ обработки видеоизображения позволяет получить на экране псевдо-пространственное изображение объекта за счёт того, что видеосигнал управляет не яркостью на мониторе, а величиной смещения по координате y . При этом получается как бы рельефное изображение поверхности и усиливается (улучшается) изображение мелкомасштабной структуры образца.

Необходимо отметить, что обработка изображения при помощи Y -модуляции искажает пространственное расположение деталей на картинке изображения и поэтому не может быть использовано для измерения положения последних.

Рассмотренные выше примеры обработки изображения показывают, сколь широки возможности получения и представления изображения в РЭМ по

сравнению с традиционной оптической микроскопией. Естественно приведенные примеры не исчерпывают всего многообразия применяемых в настоящее время методов обработки видеоизображения.

На рисунке 57 показан, используемый в АмГУ растровый сканирующий электронный микроскоп Hitachi TM-1000 и видеоизображения, полученные с его помощью. Среди основные характеристики этого микроскопа можно выделить следующие:

- увеличение: $\times 20-10\ 000$;
- разрешение: 30 нм;
- глубина резкости: 0,5 мм;
- детектор: твердотельный детектор обратнорассеянных электронов;
- размер области обзора: X=15 мм, Y=18 мм;
- максимальный размер образца: 70 мм в диаметре, 20 мм в высоту;
- режимы: обычный ($5 \cdot 10^{-2}$ Па) и низкого вакуума ($(30-50) \cdot 10^{-2}$ Па) для наблюдения образцов с низкой проводимостью или содержащих влагу биологических образцов.

Рисунок 57 – Растровый сканирующий электронный микроскоп Hitachi TM-1000 и видеоизображения, полученные с его помощью

Список использованной литературы:

1. Введение в физику поверхности / К. Оура, В.Г. Лифшиц, А.А. Саранин, А.В. Зотов, М. Катаяма ; [отв. ред. В.И. Сергиенко] ; Ин-т автоматизации и процессов упр. ДВО РАН. - М. : Наука, 2006. - 490 с.;
2. Лифшиц В. Г., Луняков Ю. В. Спектры ХПЭЭ поверхностных фаз на кремнии. Владивосток: Дальнаука, 2004. 315 с.;
3. Лифшиц В.Г., Репинский СМ. / Процессы на поверхности твердых тел. Владивосток: Дальнаука, 2003. - 704 с.;
4. Анализ поверхности методами оже - и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Бриггса Д. и Сиха М.П. , пер. с англ. - М.: Мир, 1987. – 600 с.;
5. Фельдман Л., Майер Д. Основы анализа поверхности и тонких пленок.- М.: Мир, 1989.- 564 с.;
6. Фомин Д.В. Формирование и полупроводниковые свойства тонких слоев на основе Fe и Ca₂Si на Si(111) / диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук / Институт автоматизации и процессов управления Дальневосточного отделения Российской академии наук. Владивосток, 2010;
7. Суворов Э.В. Физические основы современных методов исследования реальной структуры кристаллов. Черноголовка, 1999. 232 с.;
8. J.I.Goldstein, D.E.Newbury, P.Echlin, D.C.Joy, C.Fiori, E.Lifshin Scanning ElectronMicroscopy and X-ray Microanalysis New York: Plenum Press,1981.;

9. I.M.Watt The Principles and Practice of Electron Microscopy Cambridge University Press, Cambridge, 1985.;
10. R.Shimizu, T.Ikuta, T.E.Everhart, W.J.Devore Experimental and Theoretical Study of Energy Dissipation Profiles of keV Electrons in Polymethylmethacrylate J.Appl.Phys.46,4,1581-1584,1975.

ГЛАВА 3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, ПОСТРОЕННЫЕ НА ЯВЛЕНИИ ДИФРАКЦИИ

Дифракция электронов и рентгеновских квантов широко используется для исследования структуры поверхности. Информация о структуре поверхности обычно получают, анализируя электроны (или кванты) упруго рассеянные кристаллом. Интенсивность дифракционных пучков содержит информацию о расположении атомов внутри элементарной ячейки. Распределение дифракционных пучков в пространстве дает информацию о решетке кристалла. Решетка прямо определяется из картины дифракции, так как эта картина однозначно связана с обратной решеткой кристалла соотношением:

$$(69)$$

здесь \mathbf{k}_0 - это вектор падающей волны, \mathbf{k} - вектор рассеянной волны, \mathbf{G}_{hkl} - вектор обратной решетки. Так как рассеяние упругое, то $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}_0|$.

Легко видеть, что представленные соотношения выражают собой законы сохранения импульса и энергии, соответственно.

Графически дифракция может быть представлена с помощью построения Эвальда, которое проводится следующим образом (рис. 58):

- построить обратную решетку кристалла;

Рисунок 58 - Построение Эвальда для дифракции на трехмерной решетке

- нарисовать вектор падающей волны k_0 выбрав его начало таким образом, чтобы конец этого вектора упирался в узел обратной решетки;

- провести сферу радиуса $k_0 = 2\pi/\lambda$ с центром в начале вектора k_0 (точка O на рис. 58);

- найти узлы обратной решетки, лежащие на поверхности сферы и провести в эти точки векторы рассеянной волны.

Легко видеть, что векторы рассеянных волн k , полученные таким способом, удовлетворяют условиям сохранения импульса и энергии.

Рассмотрим случай дифракции электронов низких энергий. Использование для анализа поверхности электронов именно низких энергий объясняется двумя основными причинами.

- Во-первых, длина волны де-Бройля для электронов дается выражением:

$$(70)$$

то для типичных значений энергии электронов, используемых в ДМЭ (30-200 эВ), длина волны электрона составляет 1-2 Å, что удовлетворяет условию дифракции на атомных структурах, а именно длина волны равна или меньше межатомных расстояний.

- Во-вторых, средняя длина пробега таких низкоэнергетических электронов мала и составляет несколько атомных слоев. Поэтому большинство упругих рассеяний происходит в самых верхних атомных слоях образца.

В результате, ДМЭ дает информацию в основном о двумерной структуре поверхности образца.

Дифракция медленных электронов

Исходя из выше сказанного, становится понятным почему метод дифракции медленных электронов (ДМЭ) в настоящее время наиболее широко используется в исследованиях атомной структуры поверхностей и поверхностных фазовых переходов.

Применяемый в методе ДМЭ низковольтный электронограф сконструирован таким образом (см. рис. 59), что за счет замедляющей разности потенциалов, приложенной между экранирующей и фильтрующей сетками, выделяются лишь электроны, испытавшие упругое рассеяние в обратном направлении от поверхности кристалла (около 1 % от полного выхода) К экрану прилагается большой положительный потенциал, задающий ускорение электронов и определяющий энергию возбуждения ими люминофора экрана при ударе. Фото- или видеокамеры регистрируют возникающие дифракционные рефлекссы. За счет выделения электронов, испытавших упругое рассеяние на атомах поверхности и приповерхностных ионных плоскостей, отображаемая на экране дифракционная картина формируется лишь несколькими ближайшими к поверхности атомными плоскостями.

а)

б)

Рисунок 59 – а) Схема низковольтного электронографа с визуальным наблюдением дифракционных картин: 1 — кристалл; 2 — рассеянные пучки; 3 — первичный электронный пучок; 4 — экранирующая сетка; 5 — фильтрующая сетка; 6 — экран; 7 — электронная пушка; б) Картина дифракции медленных электронов Si(111)7x7.

В любом дифракционном методе важной характеристикой аппаратуры является степень когерентности зондирующего пучка. В случае ДМЭ, если не принимаются специальные меры по уменьшению энергетического и углового разбросов электронов в пучке, средний размер электронного волнового пакета (ширина когерентности) составляет обычно примерно 10 нм. Этим определяется максимальный размер области на поверхности, в границах которой можно исследовать корреляции во взаимном расположении частиц. В последнее время разработаны усовершенствованные низковольтные электронографы с уменьшенным энергетическим разбросом электронов и улучшенной фокусировкой, в которых ширину когерентности электронов удалось увеличить примерно до 100 нм.

Получаемая при ДМЭ картина представляет собой изображение поверхностной обратной решетки при наблюдении ее с большого расстояния от кристалла вдоль нормали к поверхности. Так как расстояние между соседними точками в обратной решетке обратно пропорционально расстоянию между точками в соответствующем направлении в прямой пространственной решетке, то для чисто планарной ячейки идеально плоской поверхности пространственный период в направлении нормали к поверхности бесконечен. Следовательно, точки обратной решетки вдоль нормали к поверхности расположены бесконечно плотно, и говорят о стержнях в обратном пространстве. Тем не менее трансляционная инвариантность в двух измерениях обеспечивает существование дифракции при условии выполнения двумерных условий Лауэ:

(71)

где k_i и k_j — волновые векторы падающего и рассеянного электронов соответственно, m и n — целые числа.

Лучше всего условия Лауэ иллюстрируются известной схемой Эвальда (см. рис.60). Стержень обратной решетки проходит через каждую точку поверхностной обратной решетки $\mathbf{g}_s = h\mathbf{A}_s + k\mathbf{B}_s$. Амплитуда волнового вектора электрона определяет радиус сферы.

Условие дифракции удовлетворяется для каждого пучка, распространяющегося в направлении от центра сферы до точки ее пересечения со стержнем обратной решетки. Как и в трехмерном случае, пучки обозначаются индексами того вектора обратной решетки, который обуславливает дифракцию.

Рисунок 60 - Построение Эвальда для электронов, падающих нормально на поверхность. Показаны девять лучей, испытавших обратное рассеяние.

Кристаллическая структура в направлении, перпендикулярном поверхности, разрывая стержни обратной решетки, приводит к образованию одномерной решетки точек и выполнению обычных условий Лауэ. Так как в методе ДМЭ анализируются всего лишь несколько приповерхностных атомных плоскостей, то выходящие пучки видны при любых энергиях электронов, пока соответствующий стержень обратной решетки находится в пределах сферы Эвальда. Са-

мо существование точечной дифракционной картины указывает на наличие упорядоченной поверхности и дает прямую информацию о симметрии подложки. Отметим, что симметрия расположения поверхностных атомов не может быть выше установленной с помощью ДМЭ. Истинная поверхностная структура может обладать более низкой симметрией. Такая ситуация реализуется, когда поверхность содержит области (домены), ориентированные по отношению друг к другу согласно правилам симметрии. Например, при исследовании поверхности можно обнаружить две системы рефлексов, которые обладают симметрией третьего порядка и повернуты на угол 60° по отношению одна к другой. В результате усреднения по реальному размеру электронного пучка поверхность будет обладать кажущейся симметрией шестого порядка.

Интерпретация картин ДМЭ

Рассмотрим, какую информацию о структуре поверхности можно извлечь из картин ДМЭ.

Четкость картины ДМЭ. Предварительный анализ картины ДМЭ обычно заключается в качественной оценке структурного совершенства изучаемой поверхности. От хорошо упорядоченной поверхности наблюдается картина ДМЭ с яркими четкими рефлексами и низким уровнем фона. Присутствие структурных дефектов приводит к тому, что рефлексы становятся менее интенсивными и более размытыми, а уровень фона возрастает. Отсутствие, каких либо рефлексов на картине ДМЭ указывает на то, что поверхность разупорядоченная (аморфная или мелкодисперсная поликристаллическая).

Геометрия картины ДМЭ. Следующий шаг заключается в рассмотрении геометрического расположения рефлексов. Для иллюстрации какого рода информация может быть при этом получена рассмотрим несколько наглядных примеров. Цель этих примеров проиллюстрировать связь между двумерными решетками поверхности и наблюдаемыми картинками ДМЭ. В общем случае, чтобы представить вид картины ДМЭ исследуемой поверхности, необходимо построить обратную решетку.

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

$$(72)$$

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

$$(73)$$

где n - вектор единичной длины, перпендикулярный поверхности.

На основе последнего соотношения можно легко выявить следующие свойства векторов a^* и b^* :

- векторы a^* и b^* лежат в той же плоскости поверхности, что и векторы a и b в реальном пространстве;
- векторы a^* и b^* лежат в той же плоскости поверхности, что и векторы a, b в реальном пространстве;
- вектор a^* перпендикулярен вектору b ; вектор b^* перпендикулярен вектору a ;

Длины векторов a^* и b^* равны:

$$(74)$$

Отметим, что в то время, как в прямом пространстве векторы a, b имеют размерность длины (например, нм), то векторы обратной решетки a^*, b^* имеют размерность обратной длины (1/нм).

На рис. 61 показаны обратные решетки для двумерных решеток Браве в прямом пространстве. Здесь опущена только квадратная решетка, которая может быть рассмотрена как простой частный случай прямоугольной решетки, когда $|a| = |b|$.

Из анализа рис. 61 можно вывести две основные закономерности:

- Каждая пара, включающая в себя прямую и соответствующую ей обратную решетки, принадлежат к одному и тому же типу решеток Браве (то есть если, например, прямая решетка гексагональная, то и обратная для нее решетка тоже гексагональная; если прямая решетка прямоугольная центрированная, то и обратная решетка тоже прямоугольная центрированная и т. д.).

- Угол между векторами обратной решетки связан с углом между векторами решетки в прямом пространстве соотношением:

$$(75)$$

Таким образом, для прямоугольной и квадратной решеток этот угол один и тот же (90°). А в случае гексагональной решетки, если угол для решетки в прямом пространстве 120° , то для обратной решетки он будет 60° (и наоборот).

.

Рисунок 61 - Векторы основных трансляций и элементарные ячейки двумерных решеток Браве в прямом пространстве и соответствующих им обратных решеток: *a* - косоугольная решетка; *b* - прямоугольная решетка (квадратная решетка - это по существу частный случай прямоугольной решетки, когда $|a| = |b|$); *e* - гексагональная решетка; *z* - прямоугольная центрированная решетка.

Итак, вернемся к анализу геометрии картины ДМЭ. Картина ДМЭ 1x1

представляет наиболее простой случай. Очевидно, что поверхность, имеющая структуру нижележащих плоскостей подложки, дала бы такую картину, но это не единственно возможный случай. Перпендикулярное смещение поверхностного слоя от его идеального объемного положения не изменит периодичность 1×1 поверхности. Не изменит ее и изменения состава или расположения атомов в пределах двумерной элементарной ячейки 1×1 . Некоторые атомарно чистые поверхности металлов (например, Ni(110), Pd(111), Rh(111), W(110) и так далее) дают примеры поверхностей со структурой 1×1 . В некоторых случаях говорят о *видимой (apparent)* картине 1×1 , которая относится к поверхностям, которые хотя и дают картину ДМЭ 1×1 , но на самом деле не имеют дальнего порядка (как, например, высокотемпературная поверхность Si(111) 1×1 со случайно мигрирующими адатомами или гетерогенная поверхность Si(111) 1×1 после облучения импульсным лазером). Чтобы указать, что эта картина не соответствует поверхности с истинной периодичностью 1×1 , видимая картина 1×1 иногда записывается в кавычках: “ 1×1 ”.

Если на поверхности образуется суперструктура, то на картине ДМЭ появляются новые рефлексы. Эти рефлексы называют *суперрефлексами* чтобы отличать их от рефлексов картины 1×1 , которые называют *основными рефлексами*. На рис. 62 схематически показаны картины ДМЭ от некоторых типичных суперрешеток (2×1 , 2×2 , $c(4 \times 2)$), образовавшихся на поверхности подложки с квадратной решеткой.

Рисунок 62 - Примеры супер решеток на подложке с квадратной решеткой поверхности и соответствующих им картин ДМЭ: а - 1×1 ; б - 2×1 ; в - 2×2 ; г - 4×2 . В реальном пространстве узлы решетки подложки показаны черными точками, а узлы суперрешетки белыми кружками. На картинах ДМЭ основные рефлексы показаны большими черными кружками, а суперрефлексы маленькими белыми кружками

На рис. 63 показаны картины ДМЭ от суперрешеток (2×1 , 2×2 , $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) на подложке с гексагональной решеткой. В частности, можно видеть, что удвоение периода в реальном пространстве приводит к появлению рефлексов половинного порядка (то есть расположенных посередине между основными рефлексами). В общем случае, чем длиннее период суперструктуры, тем плотнее располагаются суперрефлексы.

Рисунок 63 - Примеры суперрешеток на подложке с гексагональной решеткой поверхности и соответствующих им картин ДМЭ: а - 1×1 ; б - 2×1 ; в - 2×2 ; г - $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R300. В реальном пространстве узлы решетки подложки показаны черными точками, а узлы суперрешетки белыми кружками. На картинах ДМЭ основные рефлексы показаны большими черными кружками, а суперрефлексы маленькими белыми кружками

Профиль рефлекса ДМЭ. Дополнительную информацию можно получить, анализируя изменение интенсивности дифракции в пределах ширины одного пятна — так называемый профиль пятна. Например, при любом отклонении от совершенной двумерной периодичности стержни обратной решетки уже нельзя описывать с помощью дельта-функции. Если исследуется пучок с волновым вектором $k_{||}$, параллельным поверхности, то будет наблюдаться расширение и расщепление дифракционной картины. Аналогично, малые вариации топографии поверхности будут разрывать стержни в направлении, нормальном к поверхности. Ожидаемые точечные рефлексы можно найти, налагая сферу Эвальда на модифицированные «стержни» (см. рис. 64).

Рисунок 64 - Возможные дефектные структуры, соответствующие модификации стержней обратной решетки, и результирующий профиль ДМЭ точечных рефлексов: а - монотонная последовательность регулярных ступенек; б - регулярно расположенные ступеньки двух уровней; в - случайное расположение ступенек двух уровней; г - случайное расположение многоуровневых ступенек; д - островки адсорбата.

Заметим, что этот анализ не дает ответа на вопрос о расположении атомов и пределах отдельной ячейки поверхностной решетки.

Метод ДМЭ в принципе позволяет произвести так называемый полный структурный анализ поверхности, задача которого — определение положений всех атомов в элементарной ячейке поверхностной решетки относительно друг друга и относительно атомов подложки. Для этого экспериментальные зависимости интенсивности дифракционных рефлексов от энергии электронов (напряжения), так называемые $I(V)$ - кривые, сравниваются с рассчитанными на основе динамической теории ДМЭ. Квантовомеханические расчеты выполняются для различных гипотетических структур поверхностной решетки. Истинной считается та из них, для которой достигается наилучшее совпадение расчетных и экспериментальных данных. Необходимо отметить, что расчеты весьма сложны и реально выполнимы лишь для наиболее простых решеток. В большинстве же случаев приходится ограничиваться геометрическим анализом картин ДМЭ на основе кинематической теории дифракции, не учитывающей многократное рассеяние электронов. Последний эффект оценивается лишь качественно, поскольку он приводит к появлению на дифракционной картине рефлексов, запрещенных в кинематическом приближении. При этом достаточно надежно определяются симметрии и периоды поверхностной решетки, особенно, если при интерпретации картин ДМЭ используется также всевозможная до-

полнительная информация, например, о поверхностной концентрации адсорбированных частиц, механизме роста пленки и т.п. Однако положения поверхностных атомов относительно атомов подложки остаются неизвестными.

В качестве примера рассмотрим применение структурного анализа с помощью ДМЭ для изучения поверхностной релаксации в металлах, когда происходит смещение приповерхностных атомных плоскостей относительно их положения в объемном кристалле. На рис. 65 сравниваются экспериментальные кривые $I(V)$, полученные от поверхности (100) монокристалла меди, и расчетные кривые, построенные согласно динамической теории ДМЭ.

Рисунок 65 - Сравнение результатов теории ДМЭ с экспериментальными данными для поверхности Си (100).

Из представленных на рис.65 графиков видно, что для всех четырех лучей имеет место хорошее согласие. Поверхностная структура, как показывают эти вычисления, характеризуется осциллирующей релаксацией межплоскостного расстояния. т. е. расстояние между самыми верхними слоями меньше межплоскостного расстояния в кристалле ($\Delta d_{12}/d_{12} - 1.45\%$), в то время как расстояние

между следующими глубже расположенными плоскостями больше, чем в кристалле ($\Delta d_{23}/d_{23} -12.25\%$).

Тщательные эксперименты по ДМЭ позволили установить, что явление сжатия верхнего слоя является систематическим. Этот результат согласуется с изложенными выше представлениями о сглаживании распределения плотности заряда.

Наибольшее сглаживание и, следовательно, наибольшее сжатие поверхности имеют место на гранях кристалла, характеризующихся низкой плотностью заряда и значительной волнистостью (см. рис.66).

Метод ДМЭ успешно применяется для исследования фазовых переходов на поверхности. При фазовых переходах первого рода, когда на поверхности сосуществуют различные фазы, наблюдаемая дифракционная картина представляет собой суперпозицию картин от этих фаз, поскольку диаметр первичного пучка, как правило, больше, чем характерный размер островков сосуществующих фаз. В то же время если размер этих островков меньше ширины когерентности электронов, то наблюдается заметное уширение дифракционных рефлексов, позволяющее оценить этот размер.

Рисунок 66 - Зависимость релаксации верхнего слоя для железа от шероховатости поверхности (шероховатость — величина, обратная поверхностной плотности ионов)

При фазовых переходах второго рода метод ДМЭ дает возможность определить критические индексы. Отметим, что при этом, как правило, не требуется использования динамической теории ДМЭ и достаточно ограничиться кинематическим приближением. Основанием для этого служит то обстоятельство, что при обычной постановке эксперимента многократное рассеяние в поверхностном слое могут испытать лишь электроны, рассеянные в первичном акте на 90° . а таких электронов относительно мало. В кинематическом приближении интенсивности рефлексов пропорциональна квадрату степени дальнего порядка, так что можно довольно просто определить критический индекс параметра порядка β .

При некоторых условиях температурная зависимость интегральной интенсивности позволяет найти также критический индекс изменения теплоемкости α . Измеряя не только интегральную интенсивность, но и ее угловой профиль при различных температурах, можно найти индексы γ и ν .

Дифракция быстрых электронов

Дифракция быстрых электронов. Метод дифракции быстрых электронов (ДБЭ) обычно применяется для исследования тонких пленок, когда наблюдаются дифракционные картины, создаваемые проходящими сквозь пленку электронами. В этом случае получаемая информация относится больше к объемным, нежели к поверхностным свойствам системы. Для исследования структуры поверхностей метод ДБЭ (энергия электронов 10 - 100 кэВ) используется в отражательном режиме. Опыт выполняется таким образом, что первичный и рассеянные пучки распространяются относительно поверхности под скользящими углами. Это позволяет уменьшить глубину зондируемого приповерхностного слоя примерно до 1 нм. Современная аппаратура позволяет получить

пучки быстрых электронов с пространственной когерентностью 10^3 - 10^4 нм. что обеспечивает высокую разрешающую способность. Преимуществом метода ДБЭ является также то, что он

удобно сочетается с электронномикроскопическими исследованиями.

Метод ДБЭ оказывается весьма удобным для применения в установках молекулярно-лучевой эпитаксии, так как благодаря конструктивным особенностям аппаратуры ДБЭ перед образцом остается больше места для размещения испарителей, чем при использовании метода ДМЭ. Следя за изменением интенсивности зеркального рефлекса, можно просто определять число осажденных на подложку монослоев. Дело в том, что при зарождении каждого нового монослоя поверхность становится шероховатой, и это приводит к заметному уменьшению интенсивности рефлексов. Пройдя через минимум при половинном заполнении слоя, интенсивность вновь достигает максимума при завершении его застройки, так что число осцилляций интенсивности зеркального рефлекса равно числу нанесенных монослоев.

В отличие от ДМЭ размер сферы Эвальда (см. рис. 67) много больше расстояний между стержнями обратной решетки, и она пересекает эти стержни под скользящими углами, что приводит к заметному удлинению дифракционных рефлексов, так как и сфера Эвальда, и стержни обратной решетки имеют конечную толщину из-за инструментальных ограничений и несовершенства поверхности, соответственно.

Рисунок 67 - Построение Эвальда для условий дифракции быстрых электронов на отражение

Аппаратура ДБЭ

На рис. 68 схематически показана экспериментальная аппаратура для изучения поверхности методом ДБЭ. Пучок электронов высоких энергий из электронной пушки попадает под скользящим углом порядка $1\text{--}5^\circ$ на поверхность образца, а продифрагированные пучки электронов формируют картину ДБЭ на флюоресцентном экране. Для ДБЭ используется широкий набор электронных пушек от простейших пушек с электростатической фокусировкой пучка, работающих в диапазоне 5-20 кэВ, до значительно более сложных пушек, приближающихся по качеству к используемым в электронных микроскопах и работающих при более высоких энергиях (до 100 кэВ). Иногда для фокусировки и управления траекторией электронного пучка применяют магнитные линзы. Держатель образца вместе с образцом обычно помещается на платформу, которая позволяет вращать образец вокруг нормали к поверхности для того, чтобы получать картины ДБЭ для разных азимутальных направлений.

Рисунок 68 – Аппаратура ДБЭ

Флюоресцентный экран часто наносится прямо на внутреннюю сторону окна в СВВ камере вместе с прозрачной проводящей пленкой, которая предотвращает зарядку экрана. Так как энергия первичных электронов уже достаточно велика, чтобы вызвать свечение экрана, дополнительного ускорения электронов не требуется. Более того, обычно не требуется никакой фильтрации электронов, так как интенсивность дифракционных пучков много выше интенсивности фона. Это является следствием того, что энергия упруго рассеянных электронов выше энергии неупруго рассеянных электронов и они вызывают более интенсивное свечение экрана. Отметим, однако, что в некоторых усовершенствованных системах ДБЭ, предназначенных для количественного анализа, используются дополнительные возможности для отсека неупруго рассеянных электронов.

ДБЭ анализ

Из-за различия в геометрии рассеяния картина ДБЭ заметно отличается от картины ДМЭ. Однако для идеального кристалла это также проекция двумерной обратной решетки поверхности образца. Здесь рефлексы на датах соответствуют пересечению стержней обратной решетки большой сферы Эвальда под скользящими углами. В качестве примера на рис. 69, а показаны картины ДБЭ поверхности Si(111)7x7, полученные для двух азимутах падения первичного пучка. Схема на рис. 69, б помогает понять связь между обратной решеткой поверхности и наблюдаемой картиной ДБЭ.

Рисунок 69 – а) Картина ДБЭ (20кэВ) от поверхности Si(111)7x7, снятая при ориентации первичного пучка вдоль направления; б) Фрагмент двумерной обратной решетки структуры 7x7; в) Схематическое изображение картины ДБЭ,

где O - это точка прямого падения, а O' - зеркальный рефлекс. Для удобства понимания фрагмент $O'ACB$ обратной решетки помечен на схематической и экспериментальной картинах ДБЭ

Основная структурная информация, которую можно получить с помощью метода ДБЭ, очень близка получаемой с помощью ДМЭ:

Во-первых, по яркости и четкости дифракционных рефлексов можно качественно судить о структурном совершенстве поверхности. Однако здесь эта связь не столь очевидна, как в случае ДМЭ. Например, существуют разные мнения по поводу, являются ли признак ком совершенной поверхности точечные или вытянутые рефлексы.

Во-вторых, по проекции обратной решетки может быть восстановлена двумерная решетка поверхности в реальном пространстве.

Отметим, что для надежного определения полной двумерной периодичности необходимо получить картины ДБЭ для нескольких (по крайней мере, двух) азимутальных направлений.

В-третьих, ДБЭ используется для количественного структурного анализа, то есть для проверки моделей атомного строения поверхности. Здесь аналогом I-V кривых ДМЭ служат кривые качания ДБЭ (зависимости интенсивности рефлекса от угла падения первичного пучка).

Кроме перечисленных общих возможностей метод ДБЭ предоставляет еще несколько дополнительных, которые особенно полезны для изучения роста тонких пленок и для контроля формирования многослойных эпитаксиальных структур.

Первая дополнительная возможность связана с чувствительностью метода ДБЭ к шероховатости поверхности, что расширяет набор экспериментальных данных в область третьего измерения. Если на поверхности формируются трехмерные кристаллические островки (например, в результате осаждения адсорбата), то они могут быть сразу обнаружены по появлению новых рефлексов на картине ДБЭ. Эти рефлексы являются результатом дифракции электронов при прохождении электронов через островки, то есть дифракции «на просвет»

Вторая дополнительная возможность обусловлена тем фактом, что в геометрии метода ДБЭ электронная пушка и экран разнесены достаточно далеко от образца, оставляя пространство перед образцом свободной. Если это пространство использовать для источников напыления, то ДБЭ может быть использован для контроля структуры поверхности непосредственно в ходе напыления. Красивый пример такого контроля - это наблюдение осцилляции интенсивности дифракционного пучка на картине ДБЭ (осцилляции ДБЭ) во время роста GaAs(100) с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии (см. рис. 70).

Рисунок 70 - Наблюдение осцилляции интенсивности дифракционного пучка на картине ДБЭ во время роста GaAs(100) с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии

В эксперименте рост пленки GaAs шел тогда, когда открывалась заслонка на источнике Ga и происходило осаждение атомов Ga на поверхность подложки, которая постоянно находилась под пучком As. Одновременно измерялась интенсивность зеркального рефлекса на картине ДБЭ от поверхности

GaAs(100)2x4. На зависимости интенсивности от времени наблюдались четкие осцилляции, период которых точно совпадал с наращиванием одного монослоя (как было установлено с помощью независимых измерений).

В завершение обзора метода дифракции быстрых электронов, на рисунке 71 показаны картины ДБЭ при разном состоянии поверхности.

Рисунок 71 - Картины ДБЭ при разном состоянии поверхности

Дифракция рентгеновских лучей

Важным достоинством рентгеновского метода является высокая когерентность зондирующих пучков. Так, при использовании рентгеновских трубок с вращающимся анодом достигнута пространственная когерентность порядка 100 нм, а при использовании синхротронного излучения — порядка 1000 нм. Это позволяет получать информацию о структуре пленок и закономерностях

фазовых переходов в них с рекордной точностью. В то же время следует отметить, что применимость классических приемов рентгеноструктурного анализа при исследовании поверхностных решеток пока ограничена довольно узким набором систем с развитой и одновременно достаточно однородной поверхностью. В попытках преодолеть это ограничение развиваются и используются другие варианты метода. Одна из возможностей преодоления этих ограничений состоит в том, чтобы выполнять анализ при скользящем падении пучка. В другом варианте у исследуемой поверхности в режиме брэгговского отражения создается стоячая рентгеновская волна. В этом режиме фаза отраженного пучка очень резко зависит от угла, так что пространственное положение узлов и пучностей стоячей волны сильно изменяется при повороте образца. В частности, можно добиться того, чтобы центры адсорбированных атомов оказались в пучностях стоячей рентгеновской волны. Этот момент регистрируется по максимуму рентгеновской флуоресценции или фотоэлектронной эмиссии из адатомов. Проведя соответствующие расчеты, можно определить координаты поверхностных атомов с точностью порядка тысячных долей нанометра.

Преломление рентгеновских лучей при скользящем падении. Цель использования достоинств рентгеновской дифракции для анализа поверхности успешно достигнута благодаря тому, что:

- периодичность поверхности отличается от периодичности объема, откуда рефлексы поверхностной суперструктуры находятся в обратном пространстве отдельно от основных рефлексов. Таким образом, проблема анализа поверхности сводится к измерению интенсивности этих суперрефлексов над уровнем однородного фона неупругого рассеяния в объеме.

- оптимальное соотношение «сигнал-шум» достигается при скользящем падении рентгеновского излучения, когда угол падения равен или меньше критического угла для полного внутреннего отражения.

На рис. 72 схематически показано преломление рентгеновских лучей при падении на границу раздела между вакуумом и твердым телом. Согласно закону преломления Снелиуса:

(76)

где α_i и α_r - углы падения и преломления, соответственно, а n - коэффициент преломления в твердом теле (коэффициент преломления вне твердого тела принимается за единицу).

Рисунок 72 - Преломление волны рентгеновского излучения на границе между вакуумом и материалом. Для рентгеновских лучей коэффициент преломления большинства материалов немного меньше, чем коэффициент преломления вакуума. В результате при углах падения менее некоторого критического угла происходит полное внутреннее отражение.

В отличие от видимого света, для которого коэффициент преломления большинства материалов больше единицы, в случае рентгеновского излучения коэффициент преломления большинства материалов меньше единицы, хотя и незначительно. Он может быть представлен в упрощенном виде как:

(77)

где $\sum Z_j$ и $\sum A_j$ — это суммарный атомный заряд и суммарная атомная масса элементарной ячейки, соответственно, ρ — плотность вещества в г/см³, а λ - длина волны в Å. Типичные значения величины n отличаются от единицы примерно лишь на 10^{-5} .

Угол падения равен критическому $\alpha_i = \alpha_c$, когда $\alpha_r = 0$, то есть $\cos \alpha_c = n$, что для малых углов дает $\alpha_c = \sqrt{2\delta}$. Для длины волны рентгеновского излучения

в районе $1,5 \text{ \AA}$, типичные величины критического угла лежат в диапазоне $0,2^\circ$ - $0,6^\circ$.

Когда угол падения становится меньше критического, преломленная волна экспоненциально затухает в объеме на характерной глубине порядка нескольких десятков Å (например, для кремния эта глубина 32 \AA , а для золота 12 \AA). В результате, формируется так называемая «исчезающая» волна, которая распространяется параллельно поверхности. Поэтому дифракция таких волн дает информацию о структуре поверхностного слоя.

Структурный анализ с помощью РД

Сложность получения экспериментальных данных в РД компенсируется относительной простотой их обработки для структурного анализа благодаря применимости кинематического приближения. Для полного трехмерного анализа структуры с помощью РДСУ обычно используется трехэтапная процедура:

- на первом этапе определяется горизонтальная (*in-plane*) структура (то есть проекция трехмерной структуры на плоскость поверхности).

- на втором этапе определяется вертикальная (*out-of-plane*) структура (т.е. относительные высоты атомов).

- на третьем этапе производится привязка поверхности к объему (то есть определяется положение и ориентация суперструктуры поверхности относительно объема).

Аппаратура для рентгеновской дифракции. В качестве примера рассмотрим рентгеновский дифрактометр XRD 7000, выпускаемый компанией Шимадзу. Он состоит (см. рис. 73) из источника рентгеновского излучения, рентгеновского гониометра, в который помещают исследуемый образец, детектора излучения и электронного измерительно-регистрирующего устройства.

Технические характеристики:

- содержит сверхбыстрый позиционно-чувствительный детектор для скоростной съёмки;

- пакет программного обеспечения служит для обработки дифракто-

грамм, фазовой идентификации, количественного анализа многофазных образцов по методу Ритвельда;

- поддерживает определение размеров кристаллитов и микронапряжений по профилю линий;

- скорость сканирования 0,1~ 50 градусов/мин (тета s, тета d), -0,1~ 100 градусов/мин (2 тета);

- автосамплер включает 5 позиций;

- максимальные размеры исследуемого образца 400 мм x 550 мм x 400 мм;

- максимальная мощность 3 кВт;

- материал и тип анода – Cu, Mo, Co, Fe, Cr, широкий или линейный фокус;

- скорость сканирования - 0,1 – 100 градусов/мин.

Рисунок 73 – Устройство рентгеновского дифрактометра XRD 7000 компании Шимадзу

Направления использования:

- рентгенофазовый анализ любых поликристаллических материалов; неорганических порошков, сплавов, минерального сырья, руд, горных пород, некоторых органических материалов;

- рентгеноструктурный анализ;

- анализ керамики, огнеупоров, объектов окружающей среды, катализаторов, металлов, сплавов, фармацевтических препаратов.

Использование специальной приставки для анализа тонких плёнок (включает монохроматор), позволяет исследовать и область поверхности образцов (см. рис.74).

а)

б)

Рисунок 74 – Рентгеновский дифрактометр XRD 7000 компании Шимадзу: а) вид прибора, б) приставка к дифрактометру для исследования тонких плёнок, в - схема устройства.

Список использованной литературы:

1. В.В. Прудников, И. Прудникова Физика поверхности. Теоретические модели и экспериментальные методы. Издательство: ФИЗМАТЛИТ, 2011. - 392с.;
2. Введение в физику поверхности / К. Оура, В.Г. Лифшиц, А.А. Саранин, А.В. Зотов, М. Катаяма ; [отв. ред. В.И. Сергиенко] ; Ин-т автоматки и процессов упр. ДВО РАН. - М. : Наука, 2006. - 490 с.;
3. Мамонова М.В., В.В. Прудников, И. Прудникова Физика поверхности. Теоретические модели и экспериментальные методы. Издательство: ФИЗМАТЛИТ, 2011. - 392с.;
4. Кулешов В.Ф., Кухаренко Ю.Ф., Фридрихов С.А. и др./ Спектроскопия и дифракция электронов при исследовании поверхности твёрдых тел – Москва: Наука, 1985. – 290 с.;
5. Васильев Д.М. / Дифракционные методы исследования структур. М.: Металлургия 1977. 248 с.
6. Van Hove M.A., Tong S.Y./ Surface Crystallography by LEED - Berlin, Springer-Heidelberg, 1979. - 364 с..

ГЛАВА 4. МЕТОДЫ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ) - один из мощных современных методов исследования морфологии и локальных свойств поверхности твердого тела с высоким пространственным разрешением. В настоящее время практически ни одно исследование в области физики поверхности и тонкопленочных технологий не обходится без применения методов СЗМ.

Физическую основу сканирующей туннельной микроскопии составляют явления, определяемые туннелированием электронов в зазоре между атомарно острым зондом и поверхностью анализируемого образца. Рассмотрим случай, когда к поверхности электропроводящего образца подведен металлический зонд, заканчивающийся одним атомом. При расстоянии между ними, сравнимом с межатомным, т.е. 0,1-0,3 нм, волновые функции электронов, принадлежащих атому зонда и ближайших к нему атомов на поверхности образца, будут перекрываться, обеспечивая, таким образом, благоприятные условия для туннелирования электронов через этот зазор. В квазиклассическом приближении вероятность туннелирования в этих условиях W определяется, главным образом, величиной зазора z и приложенным напряжением V :

(78)

где h - постоянная Планка, m - масса и e - заряд электрона.

Туннельный ток в зазоре пропорционален вероятности туннелирования. Он экспоненциально зависит от величины зазора, а следовательно, очень чувствителен к атомно-структурным неоднородностям на поверхности образца. За

счет этого, перемещая зонд вдоль поверхности и контролируя протекающий по нему туннельный ток, можно анализировать топологию поверхности с атомным разрешением.

В сканирующем туннельном микроскопе эта идея реализуется следующим образом (см. рис. 75).

Рисунок 75 – Схема организации зондового микроскопа

Рассмотрим общие черты, присущие различным зондовым микроскопам. Пусть взаимодействие зонда с поверхностью характеризуется некоторым параметром V . Если существует достаточно резкая и взаимно однозначная зависимость параметра V от расстояния зонд – образец $V = V(z)$, то данный параметр может быть использован для организации системы обратной связи (ОС), контролирующей расстояние между зондом и образцом (см. рис. 75).

Система обратной связи поддерживает значение параметра V постоянным, равным величине V_0 , задаваемой оператором. Если расстояние зонд – поверхность изменяется (например, увеличивается), то происходит изменение (увеличение) параметра V . В системе ОС формируется разностный сигнал, пропорциональный величине $\Delta V = V - V_0$, который усиливается до нужной величины и подается на исполнительный элемент (*зонд*). Исполнительный элемент отрабатывает данный разностный сигнал, приближая зонд к поверхности или

отодвигая его до тех пор, пока разностный сигнал не станет равным нулю. Таким образом, можно поддерживать расстояние зонд-образец с высокой точностью. В существующих зондовых микроскопах точность удержания расстояния зонд-поверхность достигает величины $\sim 0.01 \text{ \AA}$. При перемещении зонда вдоль поверхности образца происходит изменение параметра взаимодействия V , обусловленное рельефом поверхности. Система ОС обрабатывает эти изменения, так что при перемещении зонда в плоскости X, Y сигнал на исполнительном элементе оказывается пропорциональным рельефу поверхности. Для получения СЗМ изображения осуществляют специальным образом организованный процесс сканирования образца. При сканировании зонд вначале движется над образцом вдоль определенной линии (строчная развертка), при этом величина сигнала на исполнительном элементе, пропорциональная рельефу поверхности, записывается в память компьютера. Затем зонд возвращается в исходную точку и переходит на следующую строку сканирования (кадровая развертка), и процесс повторяется вновь. Записанный таким образом при сканировании сигнал обратной связи обрабатывается компьютером, и затем СЗМ изображение рельефа поверхности $Z = f(x, y)$ строится с помощью средств компьютерной графики. Наряду с исследованием рельефа поверхности, зондовые микроскопы позволяют изучать различные свойства поверхности: механические, электрические, магнитные, оптические и многие другие.

Процесс сканирования микронзондом поверхности может происходить как в атмосфере или заранее заданном газе, так и в вакууме, и даже сквозь плёнку жидкости. СЗМ измеряет как нормальное к поверхности отклонение зонда (суб-ангстремное разрешение) так и латеральное — одновременно.

Сканирующая туннельная микроскопия

Принцип работы СТМ основан на явлении туннелирования электронов через узкий потенциальный барьер между металлическим зондом и проводящим образцом во внешнем электрическом поле (см. рис.76).

В СТМ зонд подводится к поверхности образца на расстояния в несколько ангстрем. При этом образуется туннельно-прозрачный потенциальный барьер, величина которого определяется, в основном, значениями работы выхода электронов из материала зонда φ_p и образца φ_s .

Рисунок 76 - Схема туннелирования электронов через потенциальный барьер в туннельном микроскопе

При качественном рассмотрении барьер можно считать прямоугольным с эффективной высотой, равной средней работе выхода материалов:

$$(79)$$

Как известно из квантовой механики, вероятность туннелирования электрона (коэффициент прохождения) через одномерный барьер прямоугольной формы равна:

$$(80)$$

где A_0 - амплитуда волновой функции электрона, движущегося к барьеру; A_t - амплитуда волновой функции электрона, прошедшего сквозь барьер; k - константа затухания волновой функции в области, соответствующей потенциальному барьеру; ΔZ - ширина барьера. Для туннельного контакта двух металлов (см. рис.77) константу затухания можно представить в виде:

$$(81)$$

где m - масса электрона, φ - средняя работа выхода электрона, h - посто-

янная Планка. При приложении к туннельному контакту разности потенциалов V между зондом и образцом появляется туннельный ток.

Рисунок 77 - Энергетическая диаграмма туннельного контакта двух металлов

В процессе туннелирования участвуют, в основном, электроны с энергией в окрестности уровня Ферми E_F . В случае контакта двух металлов выражение для плотности туннельного тока (в одномерном приближении) выглядит как:

$$(82)$$

где параметры j_0 и A задаются следующими выражениями:

$$(83)$$

При условии малости напряжения смещения ($eV < \phi$), выражение для плотности тока можно представить в более простом виде. Линеаризуя вторую экспоненту в выражении плотности туннельного тока по параметру eV , получаем:

$$(84)$$

Наконец, пренебрегая членом eV по сравнению с ϕ^* , выражение для плотности тока можно записать следующим образом:

(85)

Поскольку экспоненциальная зависимость очень сильная, то для оценок и качественных рассуждений часто пользуются упрощенной формулой:

(86)

в которой величина $j_0(V)$ считается не зависящей от изменения расстояния зонд-образец. Для типичных значений работы выхода ($\varphi \sim 4$ эВ) значение константы затухания $k = 2 \text{ \AA}^{-1}$, так что при изменении ΔZ на $\sim 1 \text{ \AA}$ величина тока меняется на порядок. Реальный туннельный контакт в СТМ не является одномерным и имеет более сложную геометрию, однако основные черты туннелирования, а именно экспоненциальная зависимость тока от расстояния зонд-образец, сохраняются также и в более сложных моделях, что подтверждается экспериментально.

Для больших напряжений смещения ($eV > \varphi^*$) из первого выражения для плотности туннельного тока получается хорошо известная формула Фаулера-Нордгейма для полевой эмиссии электронов в вакуум:

(87)

Экспоненциальная зависимость туннельного тока от расстояния позволяет осуществлять регулирование расстояния между зондом и образцом в туннельном микроскопе с высокой точностью. СТМ представляет собой электро-механическую систему с отрицательной обратной связью. Система обратной связи поддерживает величину туннельного тока между зондом и образцом на заданном уровне (I_0), выбираемом оператором. Контроль величины туннельного тока, а следовательно, и расстояния зонд-поверхность осуществляется посредством перемещения зонда вдоль оси Z с помощью пьезоэлектрического элемента (см. рис. 78).

Рисунок 78 - Упрощенная схема организации обратной связи по туннельному току

Изображение рельефа поверхности в СТМ формируется двумя методами. По методу постоянного туннельного тока (см рис. 79,а) зонд перемещается вдоль поверхности, осуществляя растровое сканирование; при этом изменение напряжения на Z - электроде пьезоэлемента в цепи обратной связи (с большой точностью повторяющее рельеф поверхности образца) записывается в память компьютера в виде функции $Z = f(x,y)$, а затем воспроизводится средствами компьютерной графики.

Рисунок 79 - Формирование СТМ изображений поверхности по методу постоянного туннельного тока (а) и постоянного среднего расстояния (б).

При исследовании атомарно гладких поверхностей часто более эффективным оказывается получение СТМ изображения поверхности по методу постоянной высоты $Z = \text{const}$. В этом случае зонд перемещается над поверхностью на расстоянии нескольких ангстрем, при этом изменения туннельного тока регистрируются в качестве СТМ изображения поверхности (см. рис. 79,б). Сканирование производится либо при отключенной ОС, либо со скоростями, превышающими скорость реакции ОС, так что ОС обрабатывает только плавные изменения рельефа поверхности. В данном способе реализуются очень высокие скорости сканирования и высокая частота получения СТМ изображений, что позволяет вести наблюдение за изменениями, происходящими на поверхности, практически в реальном времени.

Высокое пространственное разрешение СТМ определяется экспоненциальной зависимостью туннельного тока от расстояния до поверхности. Разрешение в направлении по нормали к поверхности достигает долей ангстрема. Латеральное же разрешение зависит от качества зонда и определяется, в основном, не макроскопическим радиусом кривизны кончика острия, а его атомарной структурой. При правильной подготовке зонда на его кончике с большой вероятностью находится либо одиночный выступающий атом, либо небольшой кластер атомов, который локализует его на размерах, много меньших, чем характерный радиус кривизны острия. Действительно, туннельный ток протекает между поверхностными атомами образца и атомами зонда. Атом, выступающий над поверхностью зонда, находится ближе к поверхности на расстояние, равное величине периода кристаллической решетки. Поскольку зависимость туннельного тока от расстояния экспоненциальная, то ток в этом случае течет, в основном, между поверхностью образца и выступающим атомом на кончике зонда.

С помощью таких зондов удается получать пространственное разрешение вплоть до атомарного (см. рис.80), что продемонстрировано многими исследовательскими группами на образцах из различных материалов.

Следует отметить, что для неоднородных образцов (до сих пор мы рассматривали однородные) туннельный ток является не только функцией расстояния от зонда до образца, но и зависит от значения локальной работы выхода электронов в данном месте поверхности. Для получения информации о распределении работы выхода применяется метод модуляции расстояния зонд-образец.

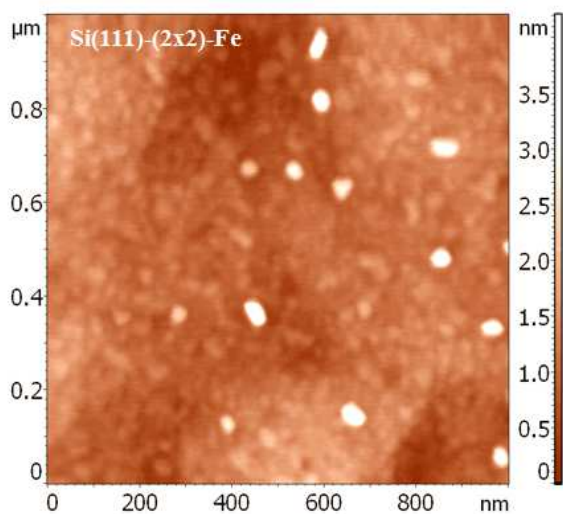
Рисунок 80 - Реализация атомарного разрешения в сканирующем туннельном микроскопе

Из каких материалов изготавливаются такие чувствительные зонды? В сканирующих туннельных микроскопах используются зонды нескольких типов. В первое время широкое распространение получили зонды, приготовленные из вольфрамовой проволоки методом электрохимического травления.

Другая широко применяемая методика приготовления СТМ зондов – перерезание тонкой проволоки из *PtIr* сплава с помощью обыкновенных ножниц. Перерезание производится под углом порядка 45 градусов с одновременным натяжением проволоки на разрыв.

Итак, подводя итог обзору сканирующей туннельной микроскопии, следует отметить, что кроме СТМ изображений атомарной структуры поверхности, такой как показано на рисунке 81,а сканирующий туннельный микроскоп позволяет получать вольт-амперные характеристики (ВАХ) туннельного кон-

такта зонд-поверхность в любой точке поверхности и исследовать локальные электрические свойства образца как показано на рисунке 81,б.



а

б

Рисунок 81 - а) СТМ изображение атомарной структуры поверхности Si(111)-(2x2)-Fe; б) СТМ спектр поверхности кристалла n-GaAs.

Туннельные спектры позволяют определить положения краев зоны проводимости и валентной зоны относительно уровня Ферми, а также идентифицировать спектральные пики, связанные с примесными состояниями внутри запрещенной зоны полупроводников.

Одним из приложений сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии является исследование неоднородности электрических свойств образцов сложного состава. В этом случае совместный анализ морфологии поверхности и вольт-амперных характеристик, снятых в различных точках поверхности, позволяет судить о распределении различных фаз на поверхности композитных структур, исследовать корреляции между технологическими параметрами их получения и электронными свойствами.

Атомно-силовая микроскопия

В основе работы АСМ лежит силовое взаимодействие между зондом и поверхностью, для регистрации которого используются специальные зондовые датчики, представляющие собой упругую консоль с острым зондом на конце (см. рис. 82). Сила, действующая на зонд со стороны поверхности, приводит к изгибу консоли. Регистрируя величину изгиба, можно контролировать силу взаимодействия зонда с поверхностью.

Рисунок 82 - Схематическое изображение зондового датчика АСМ

Качественно работу АСМ можно пояснить на примере сил Ван-дер-Ваальса. Наиболее часто энергию ван-дер-ваальсова взаимодействия двух атомов, находящихся на расстоянии r друг от друга, аппроксимируют степенной функцией - потенциалом Леннарда-Джонса:

(88)

Первое слагаемое в данном выражении описывает дальнедействующее притяжение, обусловленное, в основном, диполь - дипольным взаимодействием атомов. Второе слагаемое учитывает отталкивание атомов на малых расстояниях. Параметр r_0 – равновесное расстояние между атомами, U_0 - значение энергии в минимуме.

Потенциал Леннарда-Джонса позволяет оценить силу взаимодействия зонда с образцом. Общую энергию системы можно получить, суммируя элементарные взаимодействия для каждого из атомов зонда и образца.

Тогда для энергии взаимодействия получаем:

(89)

где $n_S(\mathbf{r})$ и $n_P(\mathbf{r}')$ - плотности атомов в материале образца и зонда.

Соответственно сила, действующая на зонд со стороны поверхности, может быть вычислена следующим образом:

(90)

Рисунок 83 иллюстрирует расчету энергии взаимодействия зонда и образца.

Рисунок 83 - К расчету энергии взаимодействия зонда и образца

В общем случае данная сила имеет как нормальную к поверхности, так и латеральную (лежащую в плоскости поверхности образца) составляющие. Реальное взаимодействие зонда с образцом имеет более сложный характер, однако основные черты данного взаимодействия сохраняются - зонд АСМ испытывает притяжение со стороны образца на больших расстояниях и отталкивание на малых.

Получение АСМ изображений рельефа поверхности связано с регистрацией малых изгибов упругой консоли зондового датчика. В атомно-силовой микроскопии для этой цели широко используются оптические методы (рис. 84).

Рисунок 84 - Схема оптической регистрации изгиба консоли зондового датчика АСМ

Основные регистрируемые оптической системой параметры - это деформации изгиба консоли под действием Z -компонент сил притяжения или отталкивания (F_z) и деформации кручения консоли под действием латеральных компонент сил (F_L) взаимодействия зонда с поверхностью. Если обозначить исходные значения фототока в секциях фотодиода через $I_{01}, I_{02}, I_{03}, I_{04}$, а через I_1, I_2, I_3, I_4 - значения токов после изменения положения консоли, то разностные токи с различных секций фотодиода $\Delta I_i = I_i - I_{0i}$ будут однозначно характеризовать величину и направление изгиба консоли зондового датчика АСМ. Действительно, разность токов вида:

$$(91)$$

пропорциональна изгибу консоли под действием силы, действующей нормали к поверхности образца (см. рис. 85).

Рисунок 85 - Соответствие между типом изгибных деформаций консоли зондового датчика и изменением положения пятна засветки на фотодиоде

Величина ΔI_z используется в качестве входного параметра в петле обратной связи атомно-силового микроскопа (см. рис. 86). Система обратной связи (*ОС*) обеспечивает $\Delta I_z = \text{const}$ с помощью пьезоэлектрического исполнительного элемента, который поддерживает изгиб консоли ΔZ равным величине ΔZ_0 , задаваемой оператором.

При сканировании образца в режиме $\Delta Z = \text{const}$ зонд перемещается вдоль поверхности, при этом напряжение на *Z*-электроре сканера записывается в память компьютера в качестве рельефа поверхности $Z = f(x, y)$. Пространственное разрешение АСМ определяется радиусом закругления зонда и чувствительностью системы, регистрирующей отклонения консоли. В настоящее время реализованы конструкции АСМ, позволяющие получать атомарное разрешение при исследовании поверхности образцов.

Рисунок 86 - Упрощенная схема организации обратной связи в атомно-силовом микроскопе

Зондирование поверхности в атомно-силовом микроскопе производится с помощью специальных зондовых датчиков, представляющих собой упругую консоль – кантилевер (cantilever) с острым зондом на конце (см. рис. 87,а). Датчики изготавливаются методами фотолитографии и травления из кремниевых пластин. Упругие консоли формируются, в основном, из тонких слоев легированного кремния, SiO_2 или Si_3N_4 .

Резонансная частота кантилевера определяется его геометрическими размерами и свойствами материала. Частоты основных мод лежат в диапазоне $10 \div 1000$ кГц. Добротность кантилеверов, в основном, зависит от той среды, в которой они работают.

Типичные значения добротности при работе в вакууме составляют $10^3 - 10^4$. На воздухе добротность снижается до $300 - 500$, а в жидкости падает до $10 - 100$. В атомно-силовой микроскопии применяются, в основном, зондовые датчики двух типов – с кантилевером в виде балки прямоугольного сечения и с треугольным кантилевером, образованным двумя балками. Вид зондовых датчиков с кантилевером в виде балки прямоугольного сечения представлен на рис.87,б.

а)

б)

Рисунок 87 – а- Схематичное изображение зондового датчика АСМ; б - электронно-микроскопические изображения выпускаемых серийно зондовых датчиков NSG11 из кремния с консолью прямоугольного сечения.

Условно методы получения информации о рельефе и свойствах поверхности с помощью АСМ можно разбить на две большие группы – контактные квазистатические и бесконтактные колебательные. В контактных квазистатических методиках остриё зонда находится в непосредственном соприкосновении с поверхностью, при этом силы притяжения и отталкивания, действующие со стороны образца, уравниваются силой упругости консоли. При работе АСМ в таких режимах используются кантилеверы с относительно малыми коэффициентами жесткости, что позволяет обеспечить высокую чувствительность и избежать нежелательного чрезмерного воздействия зонда на образец.

В квазистатическом режиме АСМ изображение рельефа исследуемой поверхности формируется либо при постоянной силе взаимодействия зонда с поверхностью (сила притяжения или отталкивания), либо при постоянном среднем расстоянии между основанием зондового датчика и поверхностью образца. При сканировании образца в режиме $F_z = \text{const}$ система обратной связи поддерживает постоянной величину изгиба кантилевера, а следовательно, и силу взаимодействия зонда с образцом (см. рис. 88,а). При этом управляющее напряжение в петле обратной связи, подающееся на Z-электрод сканера, будет пропорционально рельефу поверхности образца. При исследовании образцов с малыми (порядка единиц ангстрем) перепадами высот рельефа часто применя-

ется режим сканирования при постоянном среднем расстоянии между основанием зондового датчика и поверхностью ($Z = const$). В этом случае зондовый датчик движется на некоторой средней высоте Z_{cp} над образцом (см. рис. 88,б), при этом в каждой точке регистрируется изгиб консоли ΔZ , пропорциональный силе, действующей на зонд со стороны поверхности. АСМ изображение в этом случае характеризует пространственное распределение силы взаимодействия зонда с поверхностью.

Рисунок 88 – а) формирование АСМ изображения при постоянной силе взаимодействия зонда с образцом; б) формирование АСМ изображения при постоянном расстоянии между зондовым датчиком и образцом

При использовании кантилеверов с проводящим покрытием возможна регистрация вольт-амперных характеристик контакта зонд-образец в выбранной точке поверхности.

Недостаток контактных АСМ методик - непосредственное механическое взаимодействие зонда с поверхностью. Это часто приводит к поломке зондов и разрушению поверхности образцов в процессе сканирования. Кроме того, контактные методики практически не пригодны для исследования образцов, обладающих малой механической жесткостью, таких как структуры на основе органических материалов и биологические объекты. Для исследования таких образцов применяются колебательные АСМ методики, основанные на регистрации параметров взаимодействия колеблющегося кантилевера с поверхностью.

Данные методики позволяют существенно уменьшить механическое воздействие зонда на поверхность в процессе сканирования. Кроме того, развитие колебательных методик существенно расширило арсенал возможностей АСМ по измерению различных свойств поверхности образцов.

Формирование АСМ изображения поверхности в режиме колебаний кантилевера происходит следующим образом. С помощью пьезовибратора возбуждаются колебания кантилевера на частоте ω (близкой к резонансной частоте кантилевера) с амплитудой A_{ω} . При сканировании система обратной связи АСМ поддерживает постоянной амплитуду колебаний кантилевера на уровне A_0 , задаваемом оператором ($A_0 < A_{\omega}$).

Напряжение в петле обратной связи (на z -электроде сканера) записывается в память компьютера в качестве АСМ изображения рельефа поверхности. Одновременно при сканировании образца в каждой точке регистрируется изменение фазы колебаний кантилевера, которое записывается в виде распределения фазового контраста.

На рис. 89, в качестве примера, приведены АСМ изображения участка пленки полиэтилена, полученные в "полуконтактном" режиме (амплитудный и фазовый контраст).

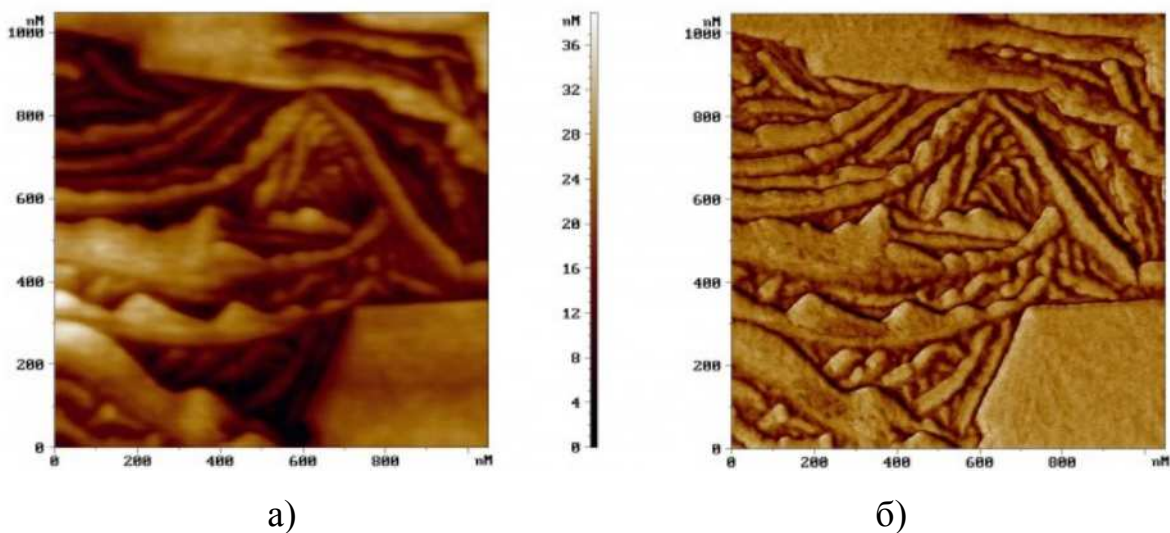


Рисунок 89 - АСМ изображения участка поверхности пленки полиэтилена, полученные в "полуконтактном" ("*tapping mode*") режиме: а) рельеф поверхности, полученный в режиме постоянной амплитуды; б) соответствующее распределение фазового контраста

Электросиловая и магнитно-силовая микроскопии

В электросиловой микроскопии для получения информации о свойствах поверхности используется электрическое взаимодействие между зондом и образцом. Рассмотрим систему, состоящую из зондового датчика, у которого зонд имеет проводящее покрытие, и образца, представляющего собой тонкий слой материала на хорошо проводящей подложке (см. рис 90).

Рисунок 90 - Схема измерения электрического взаимодействия зонда с образцом

Пусть между зондом и образцом подано постоянное напряжение U_0 и переменное напряжение $U_{\sim} = U_1 \sin(\omega t)$. Если тонкий слой на подложке представляет собой полупроводник или диэлектрик, то он может содержать поверхностный заряд, так что на поверхности образца существует распределение потенциала $\varphi(x, y)$. Напряжение между зондом и поверхностью образца можно представить в виде:

$$(92)$$

Система зонд - образец обладает некоторой электрической емкостью C , так что энергия такой системы может быть представлена в следующем виде:

(93)

Тогда электрическая сила взаимодействия зонда и образца равна:

(94)

А ее Z -компонента может быть представлена в виде:

(95)

Таким образом, Z -компонента электрической силы, действующей на зонд со стороны образца, равна:

(96)

Из последнего выражения следует, что сила взаимодействия имеет три составляющие:

- постоянную составляющую:

- составляющую на частоте ω :

- составляющую на частоте 2ω :

Детектирование амплитуды колебаний кантилевера на частоте 2ω позволяет исследовать распределение вдоль поверхности величины $C'_z(x,y)$ - производной от емкости по координате z (так называемая емкостная микроскопия). С помощью этого метода можно изучать локальные диэлектрические свойства приповерхностных слоев образцов.

Для получения высокого разрешения в данной методике необходимо чтобы электрическая сила в системе зондовый датчик - образец определялась, в основном, взаимодействием между зондом и поверхностью. Сила взаимодействия зонда с поверхностью на основе простой модели плоского конденсатора может быть представлена в виде:

$$(97)$$

где α - постоянная величина, R - характерный радиус закругления кончика зонда, h - расстояние зонд-поверхность (или толщина пленки диэлектрика на проводящей подложке). С другой стороны сила, действующая на кантилевер со стороны образца:

$$(98)$$

где α - постоянная величина, L - длина кантилевера, W - ширина кантилевера, H - расстояние до поверхности (определяется размерами зонда).

Из условия $F_{ps} > F_{cs}$ следует:

$$(99)$$

Отсюда для типичных значений параметров зондовых датчиков ($L \sim 100$ мкм, $W \sim 30$ мкм, $H \sim 30$ мкм, $R \sim 10$ нм) можно получить следующую оценку: $h < 10$ нм.

Поскольку сама величина dC/dz зависит от расстояния зонд-образец, для исследования диэлектрических свойств образцов применяется двухпроходная методика. В каждой строке сканирования производится следующая процедура. На первом проходе с помощью пьезовибратора возбуждаются колебания кантилевера на частоте, близкой к резонансной частоте ω_0 , и снимается АСМ изображение рельефа в "полуконтактном" режиме. Затем зондовый датчик отводится от поверхности на расстояние z , между зондом и образцом подается переменное (на частоте $\omega = \omega_0$) напряжение, и осуществляется повторное сканирование (см. рис. 91).

Рисунок 91 - Двухпроходная методика ЭСМ

На втором проходе датчик движется над поверхностью по траектории, повторяющей рельеф образца. Поскольку в процессе сканирования локальное расстояние между зондовым датчиком и поверхностью в каждой точке постоянно, изменения амплитуды колебаний кантилевера на частоте 2ω будут связаны с изменением емкости системы зонд-образец вследствие изменения диэлектрических свойств образца.

Таким образом, итоговый ЭСМ кадр представляет собой двумерную функцию $C'_z(x,y)$, характеризующую локальные диэлектрические свойства образца.

Детектирование сигнала на частоте ω позволяет изучать распределение поверхностного потенциала $\varphi(x,y)$ (так называемый метод Кельвина).

Для этого при сканировании образца на втором проходе в каждой точке производится следующая процедура. С помощью перестраиваемого источника постоянного напряжения подбирается величина U_0 таким образом, чтобы амплитуда колебаний кантилевера на частоте ω становилась равной нулю. Это происходит в том случае, если $U_0 = \varphi(x,y)$

в данной точке поверхности. На рис. 92 в качестве примера приведены АСМ изображение рельефа поверхности и распределение поверхностного потенциала для композитной пленки, содержащей азобензол. На изображении поверхностного потенциала выделяются молекулы азобензола, имеющие сильный дипольный момент.

Рисунок 92 - Рельеф поверхности (а) и распределение поверхностного потенциала (б) пленки азобензола.

В заключение обзора методов СЗМ несколько слов о *магнитно-силовой микроскопии*. Магнитно-силовой микроскоп (МСМ) – это прибор для исследования локальных магнитных свойств образцов. Представляет собой атомно-силовой микроскоп, у которого зонд покрыт слоем ферромагнитного материала.

Для получения МСМ изображений образцов применяются квазистатические и колебательные методики.

Итоговый МСМ кадр представляет собой двумерную функцию $F(x,y)$, характеризующую распределение силы магнитного взаимодействия зонда с образцом.

В случае магнитного взаимодействия зонда с поверхностью сдвиг резонансной частоты колеблющегося кантилевера будет определяться производной по координате z от величины F_z :

$$(100)$$

Или в покомпонентном виде:

$$(101)$$

Для получения МСМ изображения поверхности используется двухпроходная методика. С помощью пьезовибратора возбуждаются колебания кантилевера на частоте ω вблизи резонанса. На первом проходе в "полуконтактном" режиме записывается рельеф поверхности. На втором проходе зондовый датчик движется над образцом по траектории, соответствующей рельефу, так, что расстояние между ним и поверхностью в каждой точке равно величине $z_0 = \text{const}$, определяемой оператором.

МСМ изображение формируется посредством регистрации изменений амплитуды или фазы колебаний кантилевера.

В качестве примера на рис.93 представлены МСМ изображения поверхности магнитного диска, полученные с помощью различных методик.

Контраст на МСМ изображениях связан, в конечном итоге, с распределением намагниченности

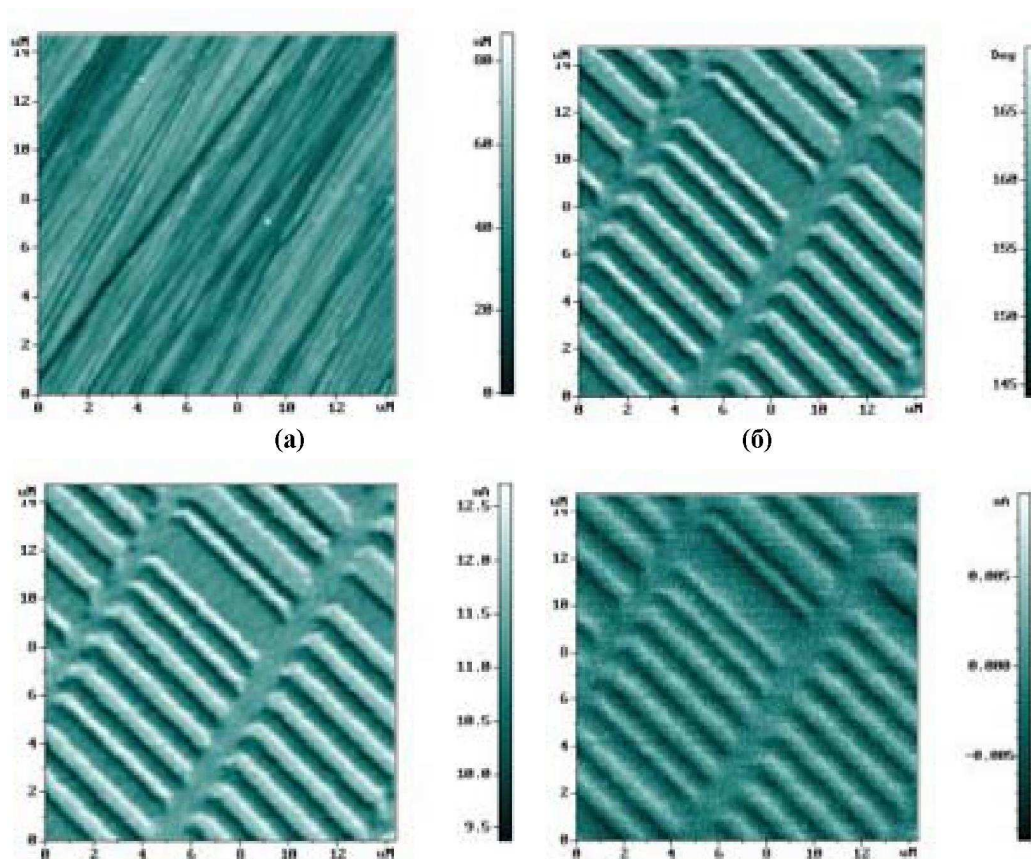


Рисунок 93 - MCM исследования поверхности магнитного диска: а) АСМ изображение рельефа поверхности; б) MCM изображение фазового контраста; в) MCM изображение амплитудного контраста; г) MCM изображение распределения силы взаимодействия зонда с поверхностью в образце

Аппаратура СЗМ

В Амурском госуниверситете используется сканирующий зондовый микроскоп ФемтоСкан (см. рис.94,а). В микроскопе реализовано более 50 различных режимов сканирующей зондовой микроскопии, в том числе:

- контактная атомно-силовая микроскопия;
- резонансная атомно-силовая микроскопия;
- бесконтактная атомно-силовая микроскопия;
- сканирующая фрикционная микроскопия;
- сканирующая туннельная микроскопия;
- туннельная спектроскопия;

- сканирующая резистивная микроскопия;
- электростатическая микроскопия;
- магнитно-силовая микроскопия;
- силовое картирование поверхности и др.

Другим популярным и доступным сканирующим зондовым микроскопом является Solver P47 (см. рис.94,б).

Рисунок 94 - Сканирующий зондовый микроскоп: а) ФемтоСкан;
б) Solver P47.

СЗМ Solver P47 — это универсальный прибор для комплексных исследований различных объектов с высоким разрешением на воздухе, в жидкостях и контролируемой газовой атмосфере, при температуре до 150°C.

Методики измерений СЗМ Solver P47 включают в себя: СТМ, низкотоковую СТМ, туннельную спектроскопию, коонтактную АСМ, резонансную АСМ (полуконтактная + безконтактная) и т.д.

Список использованной литературы:

1. Борисенко В.Е. Нанoeлектроника: Учеб. пособие для студентов спец. «Микроэлектроника» дневной формы обучения. В 3 ч. Ч. 2. Нанотехнология / В.Е. Борисенко, А.И. Воробьева. - Мн: БГУИР, 2003. - 76 с.;

2. В. Л. Миронов Основы сканирующей зондовой микроскопии Учебное пособие для студентов старших курсов высших учебных заведений Российская академия наук, Институт физики микроструктур, г. Нижний Новгород, 2004 г.

ГЛАВА 5. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, ПОСТРОЕННЫЕ НА КВАНТОВЫХ ЭФФЕКТАХ

Электронный парамагнитный резонанс

Рассмотрим метод исследования, построенный на использовании квантовых эффектов на примере электронного парамагнитного резонанса. Парамагнитный образец, помещенный в постоянное магнитное поле, может поглощать энергию подаваемого на него электромагнитного поля. Поглощение электромагнитного излучения парамагнитными образцами имеет избирательный (резонансный) характер, поскольку оно наблюдается лишь при определенном соотношении между напряженностью постоянного магнитного поля и частотой переменного электромагнитного поля. Поэтому данное явление получило название электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Метод ЭПР нашел широкие применения в физике, химии, биологии и медицине.

Магнитные свойства атомов и молекул определяются магнитными моментами электронов, а также протонов и нейтронов, входящих в состав атомных ядер. Магнитные моменты атомных ядер существенно меньше магнитных моментов электронов, поэтому магнитные свойства вещества определяются главным образом магнитными моментами электронов. Магнитные свойства электронов в атомах обусловлены их орбитальным движением вокруг ядра (орбитальный механический момент), а также существованием собственного механического момента электрона, получившего название спина.

В зависимости от электронного строения атомы и молекулы могут различаться своими магнитными характеристиками. Вещества, молекулы которых обладают отличными от нуля магнитными моментами, называются парамагнетиками. Первый сигнал ЭПР был получен Е.К. Завойским, который изучал некоторые соли ионов группы железа. Используя разработанный им оригинальный радиотехнический метод регистрации электромагнитного излучения метрового диапазона, Завойский обнаружил, что если на парамагнитный образец, помещенный в постоянное магнитное поле, подать слабое переменное электромагнитное поле, то при определенном соотношении между напряженностью H_0 постоянного магнитного поля и частотой ν переменного поля наблюдается поглощение энергии электромагнитного поля. Условием наблюдения этого эффекта является перпендикулярная ориентация магнитного вектора переменного поля

$H_1(t)$ по отношению к направлению статического поля H_0 . Явление магнитного резонанса можно объяснить в рамках классической и квантовой физики.

Квантовомеханическая интерпретация ЭПР

Для выяснения физической картины явления ЭПР рассмотрим, каким образом постоянное магнитное поле H_0 и переменное магнитное поле $H_1(t)$ влияют на энергетические уровни изолированного парамагнитного атома (или иона). Магнитные свойства атома характеризуются значением квантового числа j – результирующего магнитного момента. В большинстве химических и биологических систем, исследуемых методом ЭПР, орбитальные магнитные моменты парамагнитных центров, как правило, либо равны нулю, либо практически не дают вклада в регистрируемые сигналы ЭПР. Поэтому ради простоты будем считать, что парамагнитные свойства образца определяются суммарным спином атома S . При отсутствии внешнего магнитного поля энергия свободного атома не зависит от ориентации спина. При включении внешнего магнитного поля H_0 происходит расщепление уровня энергии на $2S + 1$ подуровней, соответствующих различным проекциям суммарного спина S в направлении вектора H_0 :

$$(102)$$

где магнитное спиновое квантовое число m_s , которое может принимать значения $m_s = S, S - 1, \dots, -(S - 1), -S$. В простейшем случае парамагнитного центра с одним неспаренным электроном спин $S = 1/2$. Этому значению спина соответствуют два зеемановских уровня энергии с $m_s = +1/2$ и $-1/2$, разделенные интервалом $\Delta E = g\beta H_0$ (см. рис. 95). Если энергия квантов электромагнитного излучения с частотой ν , действующего на систему спинов во внешнем магнитном поле, равна разности энергий между соседними уровнями, то есть $h\nu = g\beta H_0$, то такое излучение будет вызывать переходы между энергетическими уровнями. В этом случае переменное электромагнитное поле, имеющее магнитную компоненту $H_1(t)$, перпендикулярную к статическому полю H_0 , с одинаковой вероятностью может индуцировать переходы как снизу вверх, так и сверху вниз.

Рисунок 95 – а) расщепление энергетического уровня электрона в зависимости от магнитного поля H_0 ; б) зависимость мощности P микроволнового излучения, прошедшего через парамагнитный образец, от напряженности внешнего магнитного поля. Величина ΔP - резонансное поглощение микроволнового излучения (сигнал ЭПР).

Такие индуцированные переходы сопровождаются изменением ориентации спинов (см. рис. 96). Согласно квантовомеханическим правилам отбора, возможны лишь такие переходы, при которых значение магнитного квантового числа изменяется на величину $\Delta m_s = \pm 1$. Такие переходы называются разрешенными. Переход с нижнего уровня на верхний сопровождается поглощением кванта электромагнитного излучения.

Рисунок 96 - Прецессия магнитного момента M парамагнетика в постоянном магнитном поле H_0 . Под действием вращательного момента, создаваемого полем H_0 , магнитный момент совершает круговые вращения по образующей конуса с ларморовской частотой $\omega_L = \gamma H_0$. При наложении переменного магнитного поля, вектор напряженности которого H_1 совершает круговое движение с ларморовской частотой в плоскости, перпендикулярной вектору H_0 , происходит изменение угла прецессии, приводящее к опрокидыванию магнитного момента M . Увеличение угла прецессии θ сопровождается поглощением энергии электромагнитного поля, уменьшение θ – излучением с частотой ω_L .

Переход с верхнего уровня на нижний приводит к излучению кванта с энергией $\Delta E = g\beta H_0$. В состоянии термодинамического равновесия населенности нижнего (N_1) и верхнего (N_2) уровней различаются. Согласно распределению Больцмана:

$$(103)$$

где N_1 и N_2 – количество спинов, имеющих значения магнитного квантового числа $m_s = -1/2$ и $+1/2$, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Поскольку нижние энергетические уровни населены больше верхних уровней ($N_2/N_1 < 1$), электромагнитное излучение будет чаще индуцировать переходы снизу вверх (поглощение энергии), чем переходы сверху вниз (излучение энергии).

Поэтому в целом будет наблюдаться поглощение энергии электромагнитного поля парамагнитным образцом. Такова суть явления ЭПР. Разность энергий соседних зеемановских уровней мала ($\Delta E < kT$), поэтому частота излучения соответствует микроволновому или радиочастотному диапазону ($\lambda = 3$ см при $H_0 \approx 3300$ Э).

До сих пор мы рассматривали идеализированный случай – систему изолированных парамагнитных атомов, которые не взаимодействуют друг с другом и с окружающей их средой. Такая идеализация является чрезвычайно сильным упрощением, в рамках которого нельзя полностью объяснить наблюдаемое на опыте резонансное поглощение электромагнитного излучения. Действительно, по мере поглощения энергии электромагнитного поля образцом различие в заселенности энергетических уровней будет исчезать. Это означает, что число индуцированных переходов снизу вверх (поглощение энергии) станет уменьшаться, а число переходов сверху вниз (излучение) – возрастать. После того как населенности верхнего и нижнего уровней сравняются ($N_2 = N_1$), число поглощаемых квантов станет равным числу испускаемых квантов. Поэтому в целом поглощение энергии электромагнитного излучения не должно наблюдаться. В действительности, однако, дело обстоит иначе.

Для того чтобы понять, почему в условиях резонанса парамагнитная система поглощает энергию электромагнитного поля, необходимо учесть явление магнитной релаксации. Суть этого явления заключается в том, что парамагнитные частицы могут обмениваться энергией друг с другом и взаимодействовать с окружающими их атомами и молекулами. Так, например, в кристаллах спины могут передавать свою энергию кристаллической решетке, в жидкостях – моле-

кулам растворителя. Во всех случаях независимо от агрегатного состояния вещества по аналогии с кристаллами принято говорить, что спины взаимодействуют с решеткой. В широком смысле слова термин “решетка” относится ко всем тепловым степеням свободы системы, которым спины могут быстро отдавать поглощаемую ими энергию. Благодаря быстрой безызлучательной релаксации спинов в системе успевает восстанавливаться практически равновесное отношение заселенностей зеемановских подуровней, при котором заселенность нижнего уровня выше заселенности верхнего уровня, $N_2/N_1 = \exp(-\Delta E/kT) < 1$. Поэтому число индуцированных переходов снизу вверх, отвечающих поглощению энергии, будет всегда превышать число индуцированных переходов сверху вниз, то есть резонансное поглощение энергии электромагнитного излучения будет превалировать над излучением.

Классическая интерпретация ЭПР

Допустим, что парамагнитные свойства образца определяются магнитными моментами μ_i входящих в него частиц, например магнитных моментов неспаренных электронов парамагнитных атомов или молекул. При отсутствии внешнего магнитного поля магнитные моменты отдельных парамагнитных частиц ориентированы хаотически, поэтому суммарный магнитный момент образца равен нулю. Во внешнем магнитном поле H_0 образец намагничивается, то есть возникает неравный нулю суммарный магнитный момент M , ориентированный по направлению поля.

Поведение магнитного момента M во внешнем магнитном поле H_0 можно уподобить движению магнитного волчка, имеющего механический момент количества движения J . Магнитный момент волчка пропорционален его механическому моменту: $M = \gamma J$ (в случае электрона векторы M и J ориентированы в противоположные стороны, то есть $\gamma < 0$). В магнитном поле H_0 на волчок действует вращательный момент, определяемый векторным произведением $[M(t) \times H_0]$. Уравнение движения магнитного момента M в постоянном магнитном поле H_0 имеет вид:

где γ – отношение магнитного момента к механическому. Из этого уравнения следует, что магнитный момент \mathbf{M} будет прецессировать (совершать круговые вращения) вокруг вектора \mathbf{H}_0 с круговой частотой $\omega_L = -\gamma\mathbf{H}_0$. Это явление называется ларморовской прецессией (см. рис. 96).

Допустим теперь, что помещенный в постоянное магнитное поле \mathbf{H}_0 образец облучается сравнительно слабым переменным электромагнитным полем, у которого вектор магнитного поля $\mathbf{H}_1(t)$ перпендикулярен постоянному магнитному полю \mathbf{H}_0 ($\mathbf{H}_1 \perp \mathbf{H}_0$ и $|\mathbf{H}_1| \ll |\mathbf{H}_0|$). Допустим также, что переменное поле $\mathbf{H}_1(t)$ поляризовано по кругу, то есть вектор $\mathbf{H}_1(t)$ вращается в плоскости \mathbf{xu} с круговой частотой $\omega_1 = 2\pi\nu_1$ (см. рис.96). Это значит, что теперь на магнитный момент \mathbf{M} будет действовать дополнительный вращательный момент $[\mathbf{M}(t) \times \mathbf{H}_1(t)]$, создаваемый переменным магнитным полем. Если частота электромагнитного излучения ω_1 сильно отличается от частоты ларморовской прецессии ω_L , то переменное поле $\mathbf{H}_1(t)$ не будет оказывать существенного влияния на прецессию вектора \mathbf{M} . В этом случае разность фаз между векторами $\mathbf{M}(t)$ и $\mathbf{H}_1(t)$ непостоянна, поэтому среднее по времени значение дополнительного вращательного момента $[\mathbf{M}(t) \times \mathbf{H}_1(t)]$ будет равно нулю. Однако по мере приближения частоты переменного электромагнитного поля ω_1 к частоте ларморовской прецессии ω_L влияние переменного поля $\mathbf{H}_1(t)$ на движение вектора \mathbf{M} будет становиться заметнее. При совпадении частот ω_1 и ω_L векторы $\mathbf{M}(t)$ и $\mathbf{H}_1(t)$ будут вращаться синхронно. Это значит, что в условиях резонанса ($\omega_1 = \omega_L$) абсолютная величина дополнительного вращательного момента $[\mathbf{M}(t) \times \mathbf{H}_1(t)]$ будет постоянна и всегда отлична от нуля. Поэтому даже слабое переменное поле $\mathbf{H}_1(t)$ может существенно влиять на прецессию вектора намагниченности $\mathbf{M}(t)$. Под действием переменного поля $\mathbf{H}_1(t)$ угол прецессии θ станет периодически изменяться: вектор намагниченности $\mathbf{M}(t)$ будет то приближаться к плоскости \mathbf{xu} , то удаляться от нее (см. рис. 96).

Как отмечалось выше, энергия магнитного момента M во внешнем магнитном поле зависит от его ориентации, $E = -(M \cdot H) = -|M| \cdot |H| \cos \theta$. Отклонение вектора намагниченности $M(t)$ от оси z (увеличение угла прецессии θ) отвечает увеличению энергии парамагнетика, которое происходит за счет поглощения энергии переменного магнитного поля $H_1(t)$. Приближение вектора $M(t)$ к оси z (уменьшение угла θ) сопровождается понижением энергии магнитного момента M , которая будет выделяться в форме электромагнитного излучения с резонансной частотой $\omega_{рез} = \omega_L$. Таким образом, если отвлечься от процессов магнитной релаксации, то оказывается, что в течение полупериода, когда вектор $M(t)$ приближается по направлению к вектору внешнего магнитного поля H_0 , энергия переменного магнитного поля будет излучаться образцом, а во время следующего полупериода – поглощаться. Поэтому, казалось бы, в целом парамагнитный образец не должен поглощать энергию электромагнитного излучения. Однако спины могут безызлучательно (в виде тепла) отдавать поглощаемую ими энергию решетке, в результате чего резонансное поглощение энергии будет преобладать над излучением. Так можно объяснить явление ЭПР в рамках классической (неквантовой) физики.

Заметим, что условием резонансного поглощения энергии электромагнитного излучения является не только равенство частот ω_I и ω_L , но и совпадение направления круговой поляризации переменного поля $H_1(t)$ с направлением прецессии вектора намагниченности $M(t)$ в поле H_0 . На практике пользуются линейно поляризованным электромагнитным излучением, которое всегда можно представить в виде суперпозиции двух излучений одинаковой частоты, поляризованных по кругу, но вращающихся в разные стороны. Спектрометры ЭПР устроены так, что с образцом взаимодействует только правильно поляризованная компонента.

Открытие ЭПР предшествовали несколько работ выдающихся физиков. Еще в 1922 году А. Эйнштейн и П. Эренфест упомянули о возможности переходов между магнитными энергетическими подуровнями атомов под действием излучения. Исходя из этого, Я.Г. Дорфман в 1923 году предсказал резонансное

поглощение электромагнитного излучения парамагнетиками. Голландский физик К.Й. Гортер пытался непосредственно зарегистрировать резонансное поглощение энергии парамагнетиками калориметрическим методом, основанным на измерении теплового эффекта. Однако этот метод оказался недостаточно чувствительным. Впервые зарегистрировать сигналы ЭПР удалось Е.К. Завойскому который воспользовался для этого радиотехническим методом и разработал соответствующую высокочувствительную аппаратуру. Первую теоретическую интерпретацию явления ЭПР как индуцированного резонансного перехода между соседними зеемановскими уровнями дал Я.И. Френкель.

Устройство ЭПР спектрометров

Е.К. Завойский проводил свои первые измерения в радиочастотном диапазоне электромагнитного излучения ($\lambda=25\text{м}$), которому соответствует резонансное значение магнитного поля $H_{\text{рез}} = h\nu / (g\beta) \approx 4 \text{ Э}$. Затем он использовал микроволновое излучение и наблюдал резонансное поглощение энергии в полях около 1000 Э. В дальнейшем диапазон излучений, используемых для регистрации ЭПР, существенно расширился. В настоящее время в спектрометрах ЭПР чаще всего используют источники электромагнитного излучения в интервале длин волн $\lambda = 2 \text{ мм} - 10 \text{ см}$, соответствующего диапазону сверхвысоких частот (СВЧ).

Экспериментально подобрать условия парамагнитного резонанса можно двумя способами. Поместив образец в постоянное магнитное поле H_0 , можно затем постепенно изменять частоту электромагнитного излучения. По достижении резонансной частоты образец начнет поглощать энергию. Именно так были устроены самые первые спектрометры ЭПР. Однако изменять частоту микроволнового излучения в широком диапазоне весьма непросто. Поэтому в дальнейшем стали использовать другой, технически гораздо более простой и удобный способ, когда при постоянном значении частоты ν переменного поля медленно изменяют магнитное поле, добиваясь тем самым выполнения условия резонанса $h\nu = g\beta H_{\text{рез}}$.

Схема простейшей установки для регистрации ЭПР представлена на рис. 97 .

Рисунок 97 – *а)* схема спектрометра ЭПР: 1 – генератор микроволнового излучения, 2 – волновод, 3 – резонатор, 4 – магнит, 5 – детектор микроволнового излучения, 6 – усилитель сигнала ЭПР, 7 – регистрирующие устройства (ЭВМ или осциллограф); *б)* распределение силовых линий и электрического полей в резонаторе.

Спектрометры ЭПР включают в себя в качестве обязательных элементов следующие устройства:

1. Генератор электромагнитного излучения (обычно для этой цели используют устройства, называемые клистроны). В современных спектрометрах ЭПР чаще всего используется излучение трехсантиметрового диапазона СВЧ ($\lambda = 3$ см), которое соответствует частоте $\nu = 10^{10}$ Гц.

2. Волноводы – полые металлические трубы, имеющие в сечении прямоугольную форму. Волноводы предназначены для передачи электромагнитного СВЧ-излучения от генератора к образцу и от образца к детектору мощности СВЧ.

3. Объемные резонаторы, внутри которых концентрируется энергия электромагнитного излучения. Схема расположения силовых линий магнитного и электрического полей в резонаторе показана на рис. 97,б. В центральной части резонатора, где имеется пучность переменного магнитного поля, помещается исследуемый образец.

4. Электромагнит, в зазоре которого находится резонатор. Меняя ток, протекающий через обмотку электромагнита, можно регулировать напряженность магнитного поля в зазоре электромагнита. Для создания сильных магнитных полей ($H = 50$ кЭ), которые необходимы для создания условий резонанса при использовании коротковолнового излучения СВЧ ($\lambda = 2$ мм), в настоящее время используют магниты со сверхпроводящим соленоидом.

5. Детектор электромагнитного излучения.

6. Электронный усилитель сигнала, выдаваемого детектором.

7. Регистрирующее устройство (осциллограф, самописец или ЭВМ), на которое подается сигнал ЭПР.

В спектрометрах проходного типа (см. рис. 97,а), которые конструктивно наиболее просты, непосредственно регистрируют мощность P излучения СВЧ, попадающего на детектор после прохождения излучения через резонатор с образцом. При этом измеряют зависимость мощности прошедшего излучения от напряженности поля H_0 , то есть зависимость $P = P(H_0)$. Если диапазон изменений магнитного поля H_0 включает в себя резонансное значение $H_{рез}$, то при достижении величины поля $H_0 = H_{рез}$ мощность излучения, попадающего на

детектор, будет уменьшаться. Уменьшение тока детектора, называемое сигналом ЭПР, является свидетельством того, что исследуемая система содержит парамагнитные частицы.

Для повышения чувствительности спектрометров применяют более сложные схемы регистрации сигналов ЭПР. В частности, во всех современных спектрометрах ЭПР используется принцип высокочастотной модуляции поля H_0 , когда на линейно меняющееся поле H_0 накладывается слабое модулирующее поле H_m , изменяющееся по синусоидальному закону. В результате на выходе спектрометра появляется сигнал ЭПР, представляющий собой первую производную поглощения СВЧ от поля H_0 , то есть dP/dH_0 . Использование этого и других конструктивных приемов позволяет существенно повысить чувствительность и разрешающую способность спектрометров ЭПР.

Основные характеристики спектров ЭПР

Рассмотрим кратко некоторые характеристики сигналов ЭПР, которые могут давать важную информацию об природе и электронной структуре парамагнитных частиц.

g-Фактор. Положение линии в спектре ЭПР характеризуется величиной g -фактора. Резонансное значение магнитного поля обратно пропорционально g -фактору $H_{рез} = h\nu/(g\beta)$. Измерение величины g -фактора дает важную информацию об источнике сигнала ЭПР. Как было сказано выше, для свободного электрона $g = 2$. С учетом поправки, обусловленной влиянием флуктуаций электрон-позитронного вакуума, эта величина составляет $g = 2,0023$. В очень многих важных случаях (органические свободные радикалы, парамагнитные дефекты кристаллических решеток и др.) величины g -факторов отличаются от чисто спинового значения не более чем во втором знаке после запятой. Однако это не всегда так. Парамагнитные частицы, исследуемые методом ЭПР, как правило, не являются свободными атомами. Воздействие анизотропных электрических полей, окружающих атомов, расщепление зеемановских уровней в нулевом внешнем магнитном поле (см. ниже) и другие эффекты часто приводят

к существенным отклонениям g -фактора от чисто спинового значения и к его анизотропии (зависимости g -фактора от ориентации образца во внешнем магнитном поле). Значительные отклонения g -факторов от чисто спинового значения $g = 2,0023$, как мы уже отмечали выше, наблюдаются при наличии достаточно сильного спин-орбитального взаимодействия.

Тонкая структура спектров ЭПР. Если спиновый и орбитальный моменты в атоме отличны от нуля, то за счет взаимодействия спинового и орбитального моментов (спин-орбитальное взаимодействие) энергетические уровни могут дополнительно расщепиться. В результате этого вид спектра ЭПР усложнится и вместо одной спектральной линии в спектре ЭПР появятся несколько линий. В этом случае говорят о том, что спектр ЭПР имеет тонкую структуру. При наличии сильного спин-орбитального взаимодействия расщепление зеемановских уровней может наблюдаться даже при отсутствии внешнего магнитного поля.

Проиллюстрируем появление тонкой структуры на примере спектра ЭПР хромовых квасцов. Ион Cr^{3+} имеет суммарный спин $3/2$ (три неспаренных электрона), следовательно, возможны четыре значения магнитного квантового числа: $m_s = 3/2, 1/2, -1/2$ и $-3/2$. В хромовых квасцах сильная спин-орбитальная связь и электрическая анизотропия кристаллической решетки приводят к тому, что расщепление энергетического уровня происходит в нулевом поле, при этом энергетический уровень расщепляется на два уровня, соответствующие значениям $m_s = \pm 3/2$ и $\pm 1/2$ (см. рис.98).

В магнитном поле каждый из этих уровней расщепляется на два подуровня. Учитывая правило отбора для переходов между электронными зеемановскими уровнями ($\Delta m_s = \pm 1$), получим схему электронных переходов, показанную на рис. 98. Из той схемы видно, что условие резонанса ($\Delta E = g\beta H$) будет выполняться при трех разных значениях магнитного поля, благодаря чему в спектре ЭПР появятся три резонансные линии, то есть возникнет тонкая структура спектра ЭПР.

Рисунок 98 – Схема энергетических уровней ионов Cr^{3+} , иллюстрирующая возникновение тонкой структуры спектра ЭПР

Сверхтонкая структура спектров ЭПР. Если кроме неспаренных электронов исследуемый парамагнитный образец содержит атомные ядра, обладающие собственными магнитными моментами (^1H , ^2D , ^{14}N , ^{13}C и т.д.), то за счет взаимодействия электронных и ядерных магнитных моментов возникает сверхтонкая структура (СТС) спектра.

Рассмотрим возникновение СТС на примере взаимодействия неспаренного электрона с парамагнитным ядром азота (см. рис. 99). Такое взаимодействие наблюдается в молекуле NO , а также в нитроксильных радикалах. Если неспаренный электрон локализован вблизи ядра азота, то к внешнему магнитному полю \mathbf{H}_0 , действующему на электрон, добавляется магнитное поле, создаваемое магнитным моментом μ_N ядра азота. Ядро азота имеет спин $I = 1$, поэтому возможны три проекции магнитного момента μ_N : по направлению, перпендикулярно и против внешнего магнитного поля \mathbf{H}_0 . Этим ориентациям ядерного спина соответствуют значения магнитного квантового числа $I = +1, 0, -1$.

Рисунок 99 - Схема энергетических уровней, иллюстрирующая возникновение сверхтонкой структуры спектра ЭПР парамагнитной молекулы NO

Поэтому за счет взаимодействия неспаренного электрона с ядром азота каждый из зеемановских уровней энергии неспаренного электрона расщепится на три подуровня (см. рис. 99). Индуцируемые микроволновым излучением переходы между энергетическими уровнями должны удовлетворять квантовомеханическим правилам отбора: $\Delta S_z = \pm 1$ (ориентация спина электрона изменяется) и $\Delta I_z = 0$ (ориентация ядерного спина сохраняется). Таким образом, в результате сверхтонкого взаимодействия в спектре ЭПР нитроксильного радикала появятся три линии, соответствующие трем возможным ориентациям магнитного момента ядра азота ($I_z = -1, 0, +1$).

Ширина спектральной линии. Сигналы ЭПР характеризуются определенной шириной спектральной линии. Связано это с тем, что зеемановские уровни энергии, между которыми происходят резонансные переходы, не являются бесконечно узкими линиями. Если вследствие взаимодействия неспаренных электронов с другими парамагнитными частицами и решеткой эти уровни оказываются размытыми, то условия резонанса могут реализоваться не при одном значении поля H_0 , а в некотором интервале полей. Чем сильнее спин-спиновое и

спин-решеточное взаимодействия, тем шире спектральная линия. В теории магнитного резонанса принято характеризовать взаимодействие спинов с решеткой так называемым временем спин-решеточной релаксации T_1 , а взаимодействие между спинами – временем спин-спиновой релаксации T_2 . Ширина одиночной линии ЭПР обратно пропорциональна этим параметрам:

$$(105)$$

Времена релаксации T_1 и T_2 зависят от природы парамагнитных центров, их окружения и молекулярной подвижности, температуры.

Исследование формы спектра ЭПР в зависимости от различных физико-химических факторов является важным источником информации о природе и свойствах парамагнитных центров. На рис. 100, *a* показан типичный спектр ЭПР одного из стабильных азотокисных свободных радикалов. Форма спектров ЭПР таких радикалов чувствительна к изменениям их окружения и подвижности, поэтому они часто используются в качестве молекулярных зондов, с помощью которых изучают микровязкость и структурные изменения в различных системах: в растворах, полимерах, биологических мембранах и макромолекулярных комплексах. Так, например, из температурных зависимостей интенсивности и ширины спектров ЭПР спиновых зондов можно получить важную информацию о фазовых переходах в системе, содержащей парамагнитные центры. На рис. 100, *б* показана температурная зависимость одного из параметров спектра ЭПР (ΔH_{\max} – расстояние между крайними компонентами СТС) для азотокисного радикала, растворенного в многослойной пленке жидкокристаллического типа, сформированной из молекул дистеарофосфатидилхолина. Подобные структуры составляют основу биологических мембран. Видно, что температурная зависимость параметра ΔH_{\max} имеет характерный излом, по которому можно судить о том, что при температуре 53°C в системе происходит фазовый переход, сопровождающийся увеличением подвижности молекул азотокисного радикала.

Перечисленные выше характеристики спектров ЭПР: g -фактор, тонкая и сверхтонкая структура спектра ЭПР, ширины отдельных компонент спектра –

являются своего рода “паспортом” парамагнитного образца, по которому можно идентифицировать источник сигнала ЭПР и определить его физико-химические свойства.

Рисунок 100 – а) спектр ЭПР нитроксильного радикала, растворенного в многослойной пленке из молекул дистеарофосфатидилхолина. Форма спектра ЭПР определяется молекулярной подвижностью и ориентацией нитроксильного радикала; б) зависимость параметра спектра ЭПР ΔH_{\max} от температуры. Резкое уменьшение параметра ΔH_{\max} при температуре 53°C обусловлено увеличением молекулярной подвижности радикала в результате фазового перехода молекул дистеарофосфатидилхолина из гелеобразного состояния в жидкокристаллическое

Спектрометры электронного парамагнитного резонанса

Многолетний опыт по выпуску спектрометров электронного парамагнитного резонанса имеет предприятие УП «СЭНС» (г. Минск). В АмГУ используется прибор ESR 70-02 XD/1, показанный на рисунке 101. Спектрометр

является полностью автоматизированным прибором, предназначенным для физико-химических исследований в научных и производственно-технологических целях.

Рисунок 101 – ЭПР спектрометр 70-02 XD/1 (внешний вид и вид изнутри)

В настоящее время на рынке оборудования можно встретить усовершенствованные ЭПР спектрометры этой компании: ESR70-03 XD/1 и ESR70-03 XD/2.

Данные приборы выполнены на основе:

- малогабаритного электромагнита с воздушным (величина поля до 0,4 Т) или водяным (величина поля до 0,8Т) охлаждением.

- компактного СВЧ-тракта, выполненного по гомодинной схеме с использованием балансного детектора, *p-i-n* аттенюатора, генератора на диоде Ганна и оборудованного системой автоматической настройки частоты фазы и режима согласования;

- оригинальных схемотехнических решений системы стабилизации магнитного поля с использованием датчика Холла в цепи обратной связи;

- оригинальных схемотехнических решений системы регистрации спектра.

Основные технические характеристики ESR70-03 XD/2 приведены в таблице 6.

Таблица 6 - основные технические характеристики ESR70-03 XD/2

Параметр	XD/1	XD/2
Чувствительность, $\text{spin}/10^{-4}$ Т не более	1×10^{11}	5×10^{10}
Однородность поля (мТ)	$2,0 \times 10^{-4}$	$0,3 \times 10^{-4}$
Разрешающая способность, не хуже	6×10^{-5}	3×10^{-5}
Стабильность резонансных условий (за 1 час работы), не хуже	3×10^{-5}	3×10^{-5}
Максимальная величина индукции магнитного поля, Т не менее	0,7	0,8
Частота модуляции, kHz	100	100
Максимальная амплитуда модуляции магнитного поля, Т не менее	$1,5 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$
Диапазон рабочих частот, GHz	9,2 — 9,5	9,1 — 9,6
Мощность СВЧ генератора, мВт не менее	200	200
Максимальное ослабление СВЧ мощности, dB не менее	40	40
Тип резонатора	H ₁₀₂	H ₁₀₂
Диаметр отверстия в резонаторе для образца, mm	11	11

Список использованной литературы:

1. Блюменфельд Л.А., Тихонов А.Н. Электронный парамагнитный резонанс Соросовский образовательный журнал, №9, 1997, с.91-99;

2. Играм Д. Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах. М.: ИИЛ, 1961. – С. 11–220.;
3. Информация с web-сайта www.belsens.com предприятия УП «СЭНС» (г. Минск).