

Наноэлектроника

Практическое занятие 13

к.т.н., доц. Марончук И.И.

ТЕХНИЧЕСКИЕ СРЕДСТВА НАНОТЕХНОЛОГИЙ

Диагностика и методы
исследования
нанообъектов и наносистем

**Рентгеновская
фотоэлектронная
спектроскопия
и**

**Рентгеновская
фотоэлектронная
дифракция**

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия ведет свое начало от первого наблюдения фотоэлектронного эффекта Герцем (1887 г.), теоретическое объяснение этому явлению дал А. Эйнштейн в 1905 году. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия зародилась при исследованиях фотоэлектрического эффекта, в ходе которых рентгеновские лучи применяли для возбуждения фотоэлектронов. Инес в 1907 году описал опыты, в которых использовали рентгеновскую трубку и проводили анализ скоростей эмитированных фотоэлектронов по отклонению их в магнитном поле с последующим фотодетектированием (регистрация на фотопленке). Первые эксперименты по изучению рентгеноэлектрон-ных спектров были осуществлены Мозли, Раулингтоном и Робинсоном до начала первой мировой войны. В 1914 году Резерфорд сделал первый шаг к выводу основного уравнения РФЭС, которое впоследствии было приведено к виду $E_{\text{кин}} = h\nu - E_{\text{св}}$. РФЭС рассматривали как инструмент исследования структуры атома, дополняющий рентгеновскую спектроскопию.

После второй мировой войны Стейхард и Серфас из университета Лехай (Англия) решили возродить метод РФЭС в качестве аналитического метода, в частности для исследования химических процессов на поверхности. Новый этап развития рентгеноэлектронной спектроскопии был связан с работами, проводимыми с 1954 года в Уппсальском физическом институте (Швеция) Каем Зигбаном, сыном выдающегося шведского ученого Карла Манне Зигбана; последний широко известен своими работами в области рентгеновской спектроскопии. В 1954 году в Уппсале был получен первый рентгеновский фотоэлектронный спектр очищенного кристалла хлорида натрия. В уппсальском спектре впервые наблюдалась полностью разрешенная линия, соответствующая фотоэлектронам, не потерявшим энергию. Ранее существовало мнение, что соответствующую линию наблюдать будет трудно, так как электроны, выходящие из кристалла, будут терять часть своей энергии из-за столкновений с атомами кристалла.

В дальнейшем группа ученых под руководством К. Зигбана наблюдала и сдвиг внутренних уровней атомов под влиянием химической связи (химический сдвиг). Зигбан ввел для названного метода термин ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). Русская аббревиатура названия метода ЭСХА (электронная спектроскопия для химического анализа) в настоящее время одновременно с английской ESCA широко используется в отечественной научной литературе.

Итак, своим развитием метод РФЭС (или ЕСХА) во многом обязан работам Кая Зигбана. В 1981 г. К. Зигбан был удостоен за эту работу Нобелевской премии. В настоящее время имеется ряд монографий, справочников и сборников трудов, где подробно рассматриваются основы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, примеры практических приложений данного метода и экспериментальная техника РФЭС. Остановимся на основных аспектах РФЭС, важных для его практического использования.

Принцип работы.

РФЭС основан на измерении энергии фотоэлектронов, выбитых с различных энергетических уровней атомов при облучении вещества рентгеновским излучением или, в случае УФЭС - метода, излучением ультрафиолетового диапазона. Схема метода представлена на рис.1. Под действием кванта света из вещества выбиваются электроны, энергия кванта $h\nu$ в соответствии с законом сохранения энергии тратится на энергию ионизации $E_{\text{св}}$ и сообщение этому электрону кинетической энергии ($E_{\text{кин}} = mv^2/2$). Процесс фотоэлектронной эмиссии, как уже отмечалось, описывается уравнением $h\nu = E_{\text{св.}} + E_{\text{кин.}} + \phi$, где $h\nu$ - энергия падающего кванта; $E_{\text{св.}}$ - энергия связи валентного электрона или электрона основного уровня; $E_{\text{кин.}}$ - кинетическая энергия вылетевшего электрона после фотоэффекта; ϕ - работа выхода материала спектрометра. Поскольку величины $h\nu$ и ϕ известны, а $E_{\text{кин.}}$ определяется экспериментально, уравнение позволяет легко рассчитать $E_{\text{св.}}$.

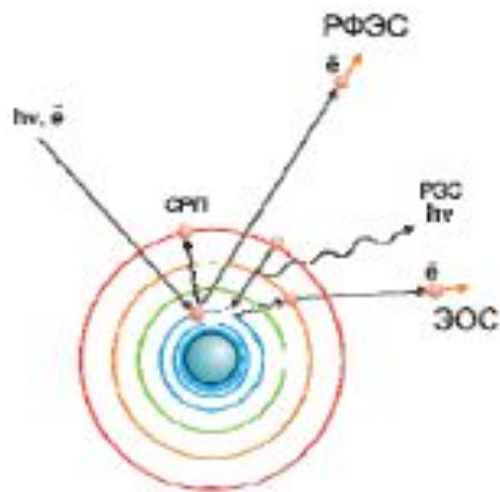
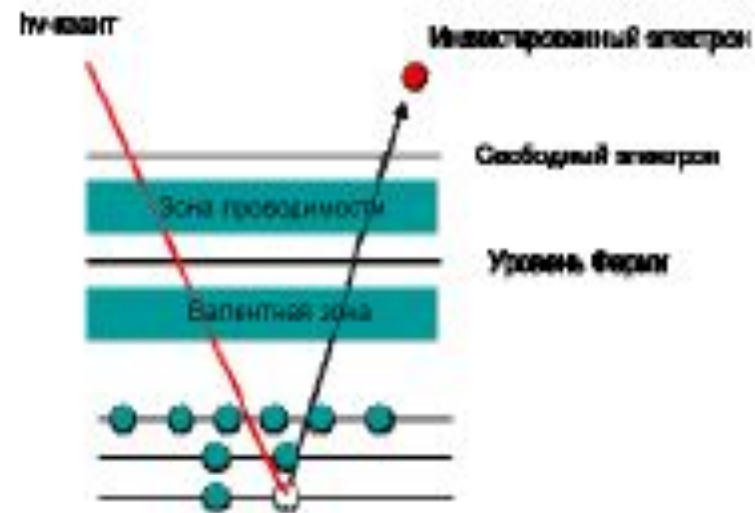
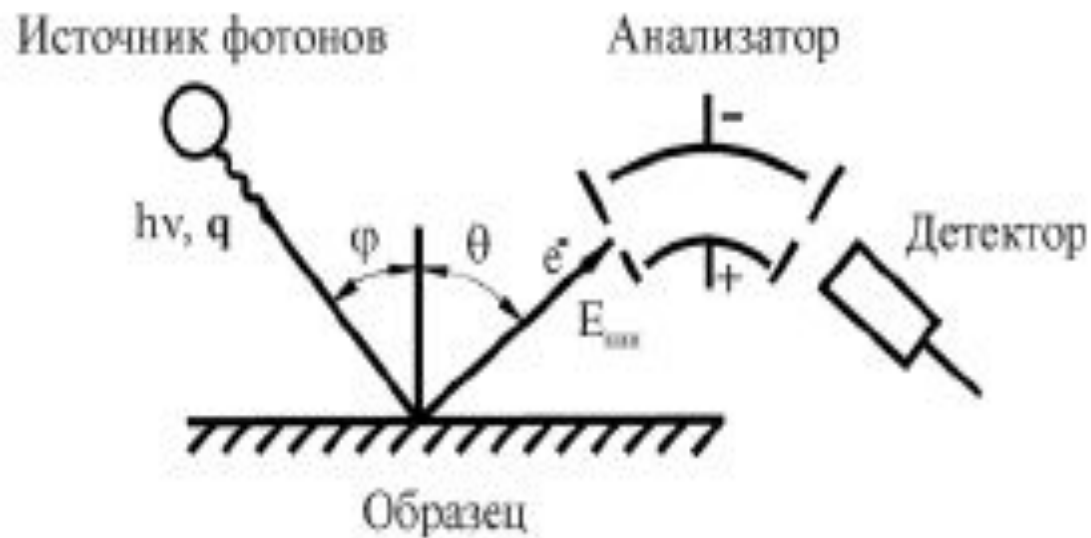


Рис.1 Схема ФЭС-эксперимента. В качестве источника фотонов используется УФ-лампа, рентгеновский источник или синхротронное излучение. Электроны детектируются в (большинстве случаев) электростатическим анализатором. На правом рисунке представлена диаграмма энергетических зон в твердом теле, за счет фотоэффекта электрон с внутреннего уровня инжектирует в вакуум. На нижнем рисунке схематично показаны принципы спектральных методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), спектроскопии поглощения рентгеновских лучей (СПР), рентгеновской эмиссионной спектроскопии (РЭС) и электронной Оже-спектроскопии (ЭОС)

На следующем рисунке иллюстрируется связь между диаграммой энергетических состояний электронов в твердом теле и энергетическим распределением электронов фотоэмиссии. В представленном на рис.2 случае для металла уровень Ферми $E(F)$ находится в верхней точке заполненной валентной зоны и отделен от уровня вакуума $E(\text{вак})$ потенциалом работы выхода ϕ . Если поглощение фотона происходит на внутреннем уровне, энергия связи которого составляет величину $E_{\text{св}}$, то вылетевший фотоэлектрон регистрируется в вакууме с кинетической энергией $E_{\text{кин}} = h\nu - E_{\text{св}} - \phi$. Таким образом, спектр эмиттированных фотоэлектронов в шкале кинетических энергий копирует энергетическое распределение электронов в твердом теле. Поскольку каждый химический элемент имеет свой набор значений $E_{\text{св}}$ для внутренних электронных уровней, то спектр фотоэлектронов отражает элементный состав вещества (кроме водорода и гелия).

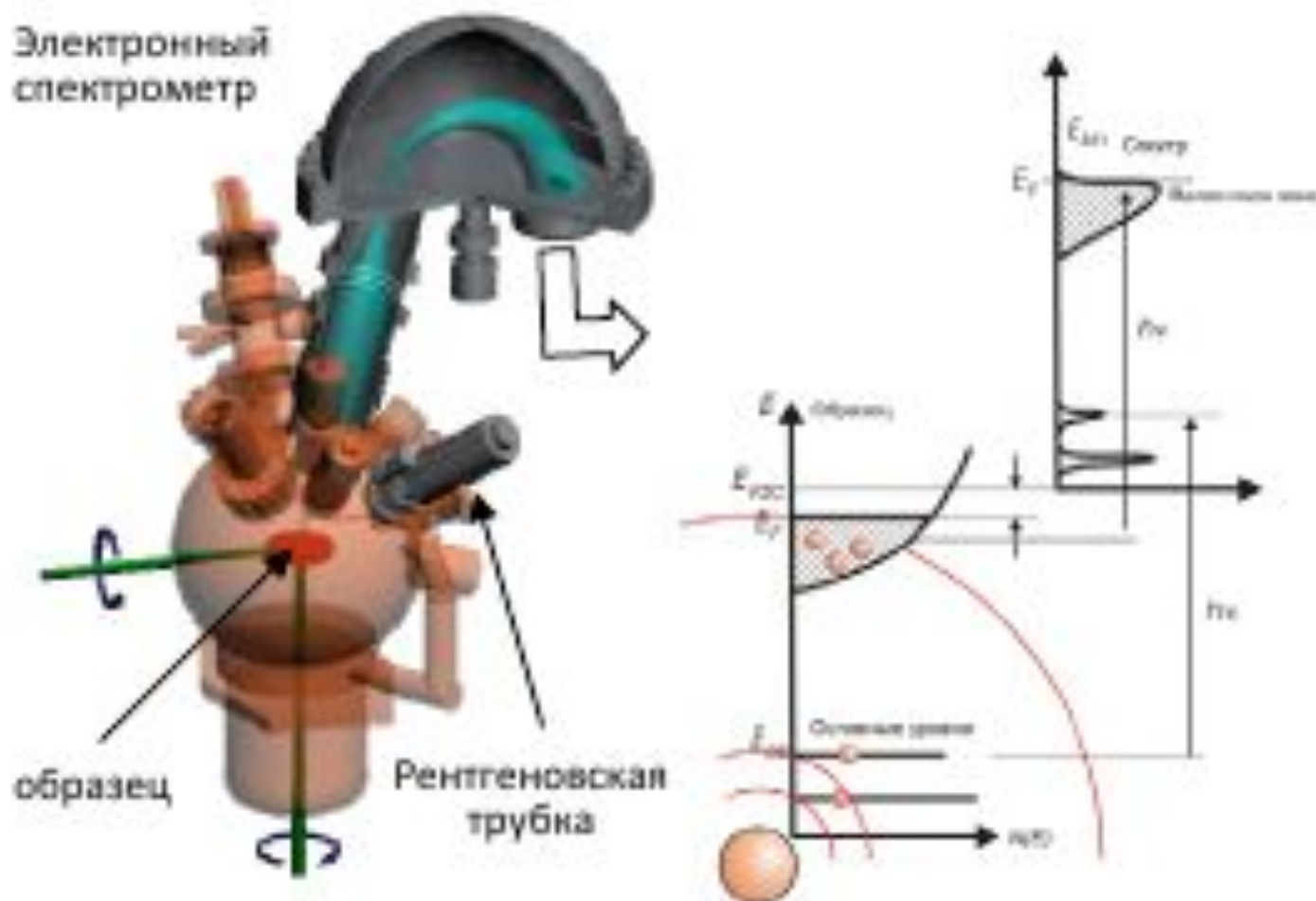


Рис.2 Конструкция электронного спектрометра ESCALAB MK II. Связь между диаграммой энергетических состояний электронов в твердом теле и энергетическим распределением электронов фотоэмиссии

Экспериментально наблюдаемые РФЭ-спектры представляют собой свертку энергетического распределения фотона, электронной структуры начального и конечного состояний изучаемого образца, уширяющих эффектов времени жизни иона после фотоионизации, структуры энергетических потерь электронов при выходе из твердого тела и аппаратурной функции спектрометра.

На рис.3 показан типичный обзорный РФЭ-спектр поверхности монооксида ниобия NbO . В дополнение к валентным электронам, которые определяют химическую связь в кристалле, в обзорном спектре присутствуют линии внутренних оболочек ниобия и кислорода, а также полосы, обусловленные оже-переходами электронов, инициированных фотоэмиссией электронов.

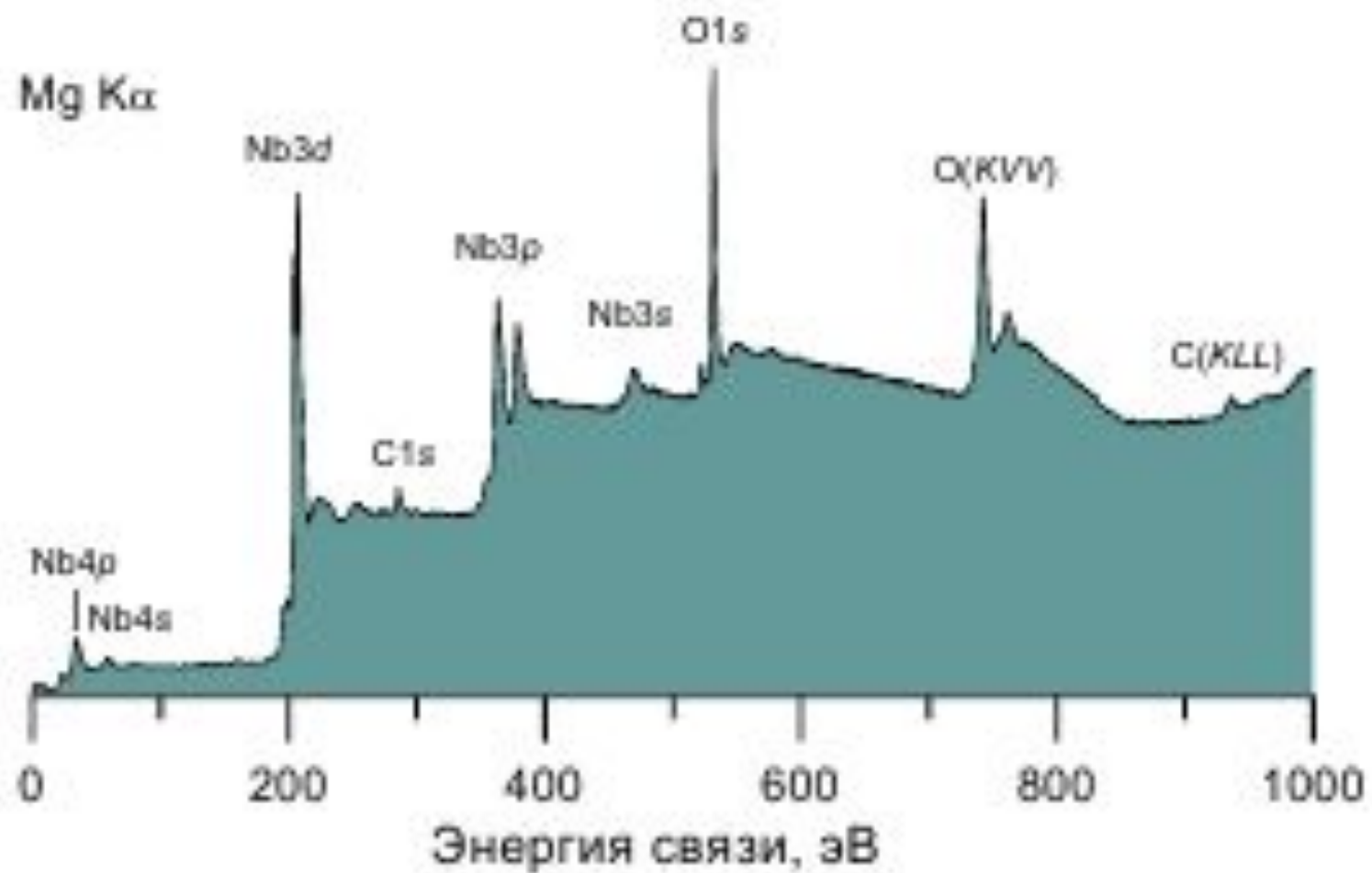


Рис.3 Обзорный РФЭС-спектр оксида NbO

При использовании лабораторного рентгеновского, например, Mg Ka - источника (1253.6 эВ) удастся анализировать внутренние уровни вплоть до Nb3s-оболочки. В принципе такой энергии фотона хватает, чтобы ионизировать электронные уровни всех элементов периодической системы, причем в большинстве случаев химический элемент регистрируется по нескольким электронным состояниям (рис.4).

Это очень удобно в практических измерениях, поскольку можно идентифицировать элемент по совокупности линий, а в случае количественного анализа выбирать наиболее близко расположенные уровни разноразных атомов, что повышает точность оценки состава.

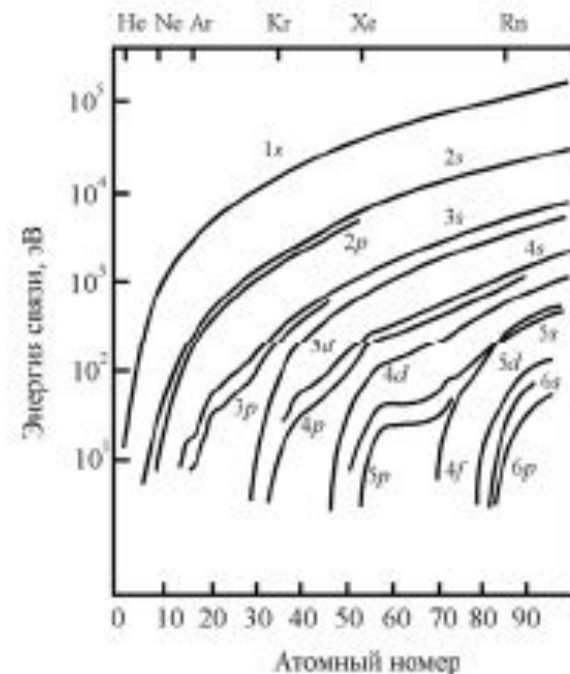


Рис.4 Энергии связи занятых электронных оболочек для ряда элементов периодической системы

Начиная с р-оболочек, РФЭ-спектры остовных уровней представляют собой дублеты, обусловленные спин-орбитальной jj -связью (см. рис.5). При $l > 0$ возможны два состояния, различающиеся квантовым числом $j = l \pm s$. Разность энергий ΔE_j этих двух состояний соответствует "параллельному" и "антипараллельному" расположению векторов спина и орбитального углового момента электрона.

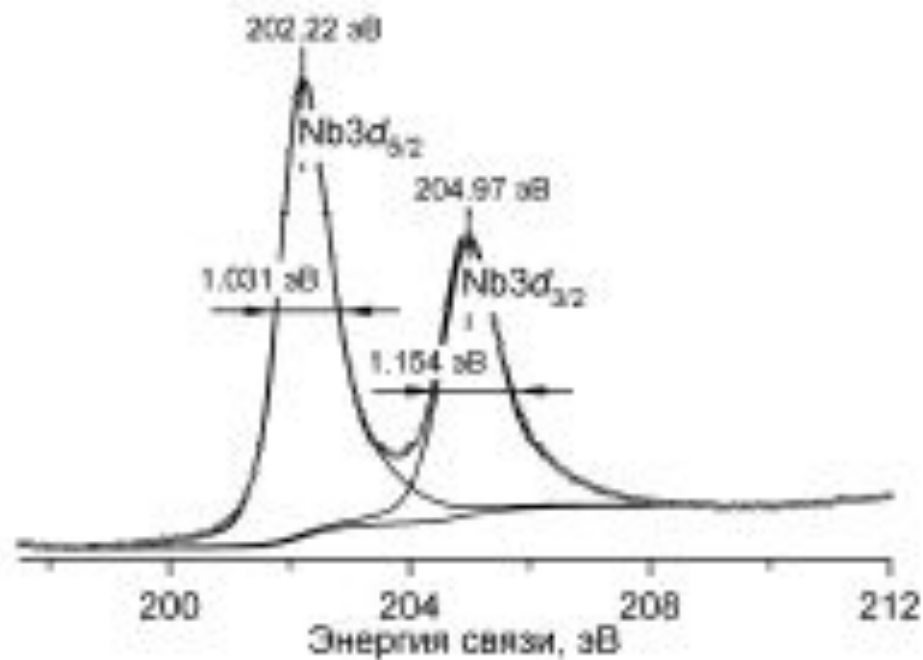


Рис. 5. Фотоэлектронный спектр Nb3d-электронного уровня ниобия

Величина энергетического расщепления может достигать несколько электронвольт; она увеличивается с уменьшением l при постоянном n , а также зависит от химического состояния элемента. Соотношение пиков в дублете определяется отношением их степени вырождения $(2j+1)$: для p -оболочек отношение площадей полос $I(p_{3/2})/I(p_{1/2})=2$, для d -уровней $I(d_{5/2})/I(d_{3/2})=3/2$ и для f -уровней $I(f_{7/2})/I(f_{5/2})=4/3$. Величина расщепления основных уровней и соотношение интенсивностей пиков часто оказываются полезны при интерпретации элементов в многокомпонентных соединениях.

Одной из важных характеристик фотоэлектронных спектров является ширина РФЭС- линий на половине высоты (ШПВ), которая включает в себя собственную ширину внутреннего уровня (ΔE_c), ширину линии рентгеновского источника фотонов (ΔE_x) и разрешение анализатора электронов (ΔE_a):

$$(\Delta E)^2 \approx (\Delta E_c)^2 + (\Delta E_x)^2 + (\Delta E_a)^2$$

В лабораторных источниках ширина рентгеновских линий составляет $\sim 0,68$ эВ для $Mg K_{\alpha}$ и $\sim 0,83$ эВ для $Al K_{\alpha}$, использование монохроматора позволяет уменьшить эту величину до $\sim 0,2$ эВ, хотя при этом значительно снижается интенсивность сигнала. Разрешающая способность анализатора электронов (ΔE_a) зависит от типа прибора, в случае полусферического анализатора (ПСА) с предварительным замедлением электронов аппаратная функция определяется энергией пропускания анализатора и на современных приборах достигает $\Delta E_a \leq 3$ мэВ. Если вычесть из ШТВ вклад ΔE_x от рентгеновской линии $Mg K_{\alpha}$, то оставшаяся часть приходится на собственную ширину основного уровня $Ag 3d_{5/2}$ и разрешение анализатора. Ширина линии основного уровня отражает неопределенность времени жизни состояния иона, образующегося после фотоэмиссии. Самые узкие основные уровни серебра, например $Ag 3d$ имеют время жизни между 10^{-14} и 10^{-15} с, в то время как самые широкие (например $Ag 3s$) – близкое к 10^{-15} с и даже несколько меньше. В результате значения E_s изменяются в широких пределах от десятков до десятых долей электронвольта.

Выше отмечалось, что РФЭС-спектр определяется как начальным, так и конечным состоянием многоэлектронной системы. Благодаря кулоновскому и обменному взаимодействиям эмиссия одного электрона приводит к возбуждению электронов всей системы. Энергия возбуждения отнимается от кинетической энергии выходящего электрона, поэтому кроме основного сигнала в РФЭС-спектре присутствует ряд дополнительных (сателлитных) линий со стороны меньших кинетических энергий, представляющих возбужденные состояния системы. Выделяют два источника сателлитной структуры в ФЭ-спектрах: "внутренние" потери, возникающие в процессе самой фотоэмиссии, и "внешние", создаваемые электронами фотоэмиссии благодаря взаимодействию с другими электронами при прохождении к поверхности. В последнем случае электроны подвергаются неупругому рассеянию с появлением электронно-дырочных пар и плазмонов.

Вторичная структура РФЭС-спектров значительно усложняет вид спектров, приводя, например, в случае металлов к асимметрии основных уровней, мультиплетному расщеплению пиков в системах с неспаренными электронами на валентных уровнях, сателлитам "встряски" и "стряхивания", плазмонным сателлитам и т.д. Дополнительно в спектрах присутствуют рентгеновские сателлиты и "духи", связанные с немонохроматичностью стандартных $Mg K_\alpha$ - и $Al K_\alpha$ - антикатодов и примесными элементами в рентгеновских источниках.

Вкратце упомянем об оже-переходах, индуцированных рентгеновским возбуждением. В отличие от фотоэлектронов кинетическая энергия оже-электронов не зависит от типа возбуждающего излучения, поэтому соответствующие оже-пики легко выделяются при переходе от $Mg K_{\alpha}$ - к $Al K_{\alpha}$ -источнику; при этом РФЭС-уровни смещаются на ~ 233 эВ в сторону больших кинетических энергий, тогда как энергетическое положение оже-серии не меняется. Оже-пики часто используются при интерпретации РФЭС-спектров. Например, анализируется так называемый оже-параметр (α) определяемый как сумма энергии связи фотоэлектронной линии изучаемого элемента и кинетической энергии соответствующей оже-линии. Параметр α не зависит от зарядки образца и чувствителен к химическому состоянию элемента.

Химический сдвиг.

Благодаря работам К.Зигбана установлено, что при переходе от одного химического соединения к другому происходит химический сдвиг внутренних электронных уровней $\Delta E_{\text{св}}$. Величина сдвига может достигать несколько электронвольт, и, поскольку точность РФЭС-метода в определении положения основных уровней в стандартных спектрометрах составляет 0,05 эВ, то для большинства химических соединений РФЭС является эффективным методом изучения типа химической связи. Химический сдвиг электронных состояний конкретного атома в разных соединениях может определяться различием формального состояния окисления, ближайшего окружения и т.д.

Физическая причина химического сдвига иллюстрируется относительно простой моделью, которая достаточно успешно используется для интерпретации данных по химическим сдвигам, а именно моделью зарядового потенциала :

$$E_{\text{св}} = kQ + V + L - E_{\text{рел}}$$

где $E_{\text{св}}$ - энергия связи (ЭС) внутреннего уровня; Q - заряд на атоме (ионе) относительно нейтрального атома; V - потенциал Маделунга, определяющий влияние ближайшего окружения в кристалле на ЭС электрона, кроме электронов и ядра собственного атома; L - энергия связи свободного нейтрального атома; $E_{\text{рел}}$ - энергия релаксации (внутренняя и внешняя), вызванная поляризационным влиянием остовных и валентных дырок на окружающие электроны.

В результате разница в энергиях связи (химический сдвиг) основных уровней атомов одного сорта в двух различных соединениях А и В оценивается как

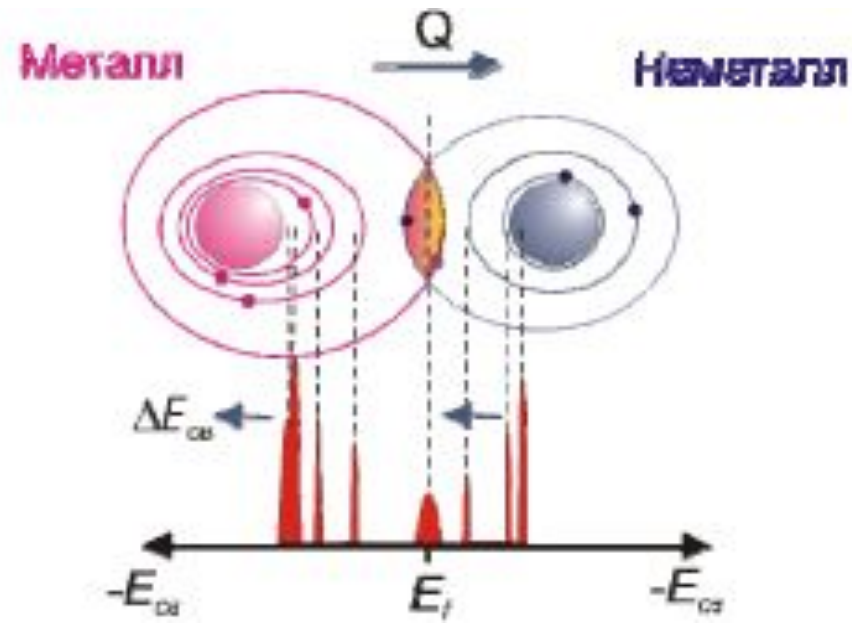
$$\Delta E_{cs}(A, B) = k(Q^A - Q^B) + (V^A - V^B) - (E^A_{rel} - E^B_{rel})$$

В большинстве случаев изменение знака ΔE_{cs} при переходе от одного химического соединения к другому определяется изменением знака заряда ΔQ , реже - изменением ΔV .

Чтобы лучше понять природу химического сдвига в РФЭС-спектрах рассмотрим простую схему. Представим молекулу из двух атомов: металла и неметалла, образующих химическую связь (рис.6). Связь формируется за счет переноса внешних электронов с атома металла на пустые незаполненные состояния неметалла. В случае металла потеря внешних электронов приводит к более сильному энергетическому связыванию оставшихся электронов с положительным ядром.

Как следствие, в РФЭС-спектрах внутренних электронных состояний наблюдается химический сдвиг $\Delta E_{\text{св}}$ в сторону больших энергий связи. Химический сдвиг тем больше, чем выше степень окисления металла. В случае неметалла, напротив, появление дополнительных электронов на внешних оболочках способствует ослаблению связи внутренних электронов с ядром и наблюдается спектральное смещение соответствующих электронных состояний в направлении меньших энергий связи, величина $\Delta E_{\text{св}}$ также определяется числом электронов, перешедших с металла на неметалл.

Рис.6. Схема, связывающая перенос заряда с атома металла на атом неметалла и химический сдвиг в РФЭС-спектрах внутренних электронов



На рис.6 построена гипотетическая шкала энергий связи. В качестве точки отсчета взят уровень Ферми ($E_{\text{св}} = 0$ эВ) на условной границе между атомами, в противоположные стороны отложены оси отрицательных значений энергий связи внутренних электронных состояний двух атомов. В такой схеме химический сдвиг $\Delta E_{\text{св}}$ электронных уровней будет направлен в противоположную сторону от вектора переноса отрицательного заряда Q .

В качестве примера корреляции между химическим сдвигом $\Delta E_{\text{св}}$ РФЭС-полос и эффективным зарядом на соответствующих атомах приведем систему Nb-O.

На рис.7 представлены Nb3d-спектры металлического ниобия и оксидов NbO, NbO₂ и Nb₂O₅. На поверхности низших оксидов присутствует естественный слой пентаоксида Nb₂O₅ толщиной ~ 1 нм, соответствующие Nb3d-полосы удобно использовать в качестве репера при соотношении Nb3d- и O1s-полос трех оксидов и Nb-металла.

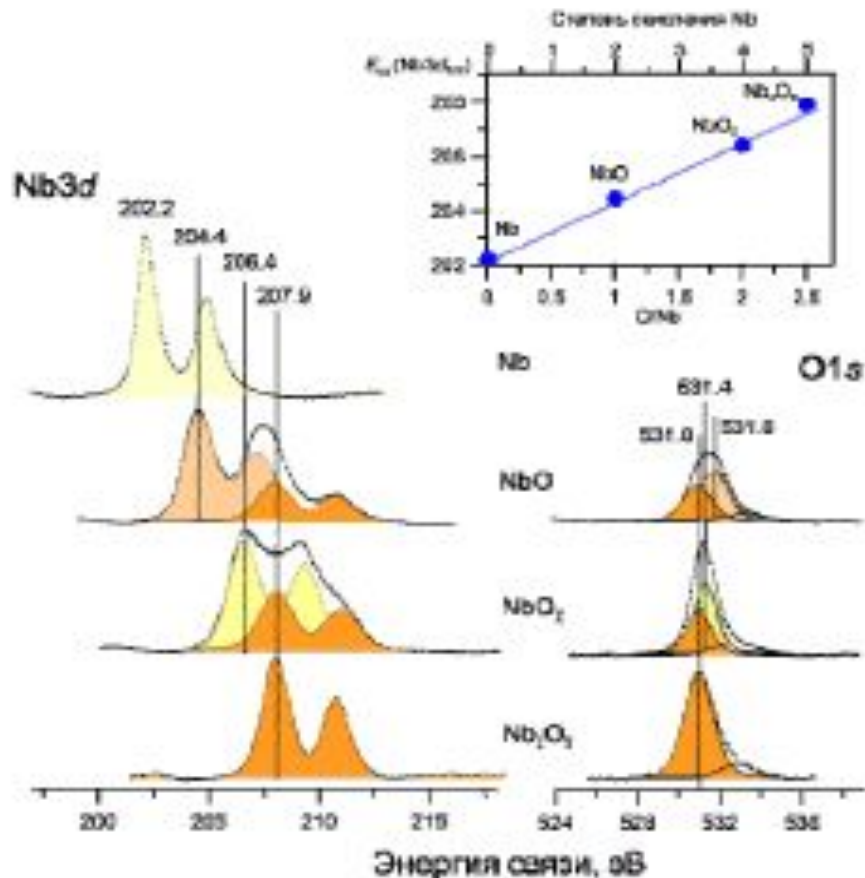


Рис.7. РФЭС Nb3d ниобия и O1s кислорода системы Nb-O: металлический ниобий, частично окисленные до высшего оксида поверхности NbO, NbO₂ и Nb₂O₅. Вставка на рисунке: химический сдвиг уровня Nb3d_{5/2} в зависимости от состава оксида и степени окисления ниобия

Анализ электронных спектров бинарных оксидов и металла позволяет установить индивидуальные параметры РФЭС-линий данных соединений: энергетическое положение, ширину на полувысоте максимумов, соотношение распределений Лоуренс/Гаусс для описания "хвостов" линий, параметры асимметрии спектров. В данном конкретном случае получены значения энергии связи $\text{Nb}3d_{5/2}$ -полос: 202.2 эВ для металлического ниобия, 204.4 для NbO , 206.4 эВ для NbO_2 и 207.9 эВ для Nb_2O_5 . Между составом и энергетическим положением $\text{Nb}3d$ -уровня металла существует квазилинейная зависимость, позволяющая оценивать химическое состояние ниобия в соединениях последнего с кислородом. Большую помощь в интерпретации РФЭС-спектров оказывают печатные и электронные варианты баз данных ЭС внутренних уровней элементов для различных соединений. Для оценки химических сдвигов используют квантово-химические расчеты, которые дают вполне точные значения энергий связи внутренних электронных состояний и химические сдвиги при переходе от одного соединения к другому.

Глубина анализа.

Характеристическое рентгеновское излучение ионизирует внутренние уровни атомов на достаточно большой глубине. Однако на поверхность выходят только электроны, эжектированные в тонком приповерхностном слое, определяемым длиной свободного пробега (λ) фотоэлектрона в изучаемом материале. Электрон с энергией 5-2000 эВ, проходя через твердое тело, теряет ее через рассеяние на плазмонах, одночастичные электронные возбуждения, включающие валентные электроны, и ионизацию остовных электронов атомов, входящих в состав образца. Зависимость длины свободного пробега от энергии электрона показана на рис.8.

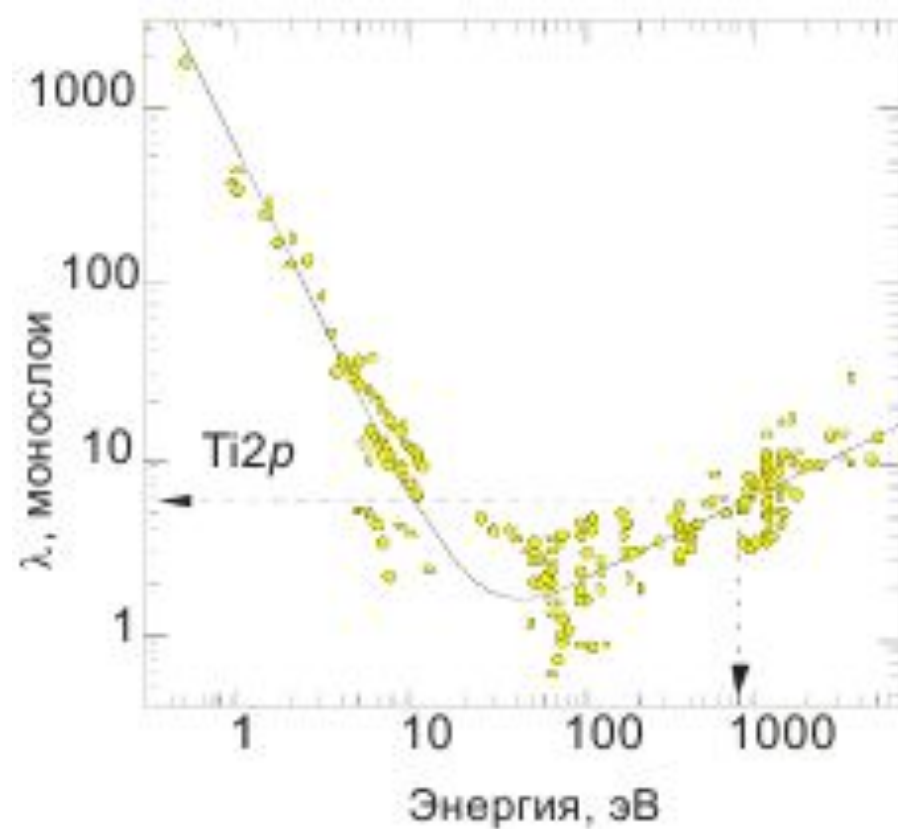


Рис.8 Зависимость длины свободного пробега электрона в твердом теле (λ) от энергии электрона

В диапазоне кинетических энергий, характерных для РФЭС (<1500 эВ), длина свободного пробега электрона ограничена несколькими нанометрами, а в интервале энергий 50-200 эВ – менее чем 1 нм. Например, для титана при рентгеновском Mg Kα-возбуждении (1253.6 эВ) кинетическая энергия Ti 2p_{3/2}-фотоэлектронов составляет ~ 800 эВ и следовательно, длина свободного пробега фотоэлектрона (см. рис.8) не превышает 15-20 Е, т.е. 3-4 параметра с решетки α-титана.

Конечно, фотоэлектроны вылетают без потерь и с глубин более одного λ, на рис.9 показана соответствующая зависимость интенсивности сигнала от длины свободного пробега. Установлено, что примерно 65% интенсивности сигнала формируется за счет фотоэлектронов, вылетевших из поверхностного слоя толщиной менее λ, 85% – толщиной менее 2λ и 95% – менее 3λ.

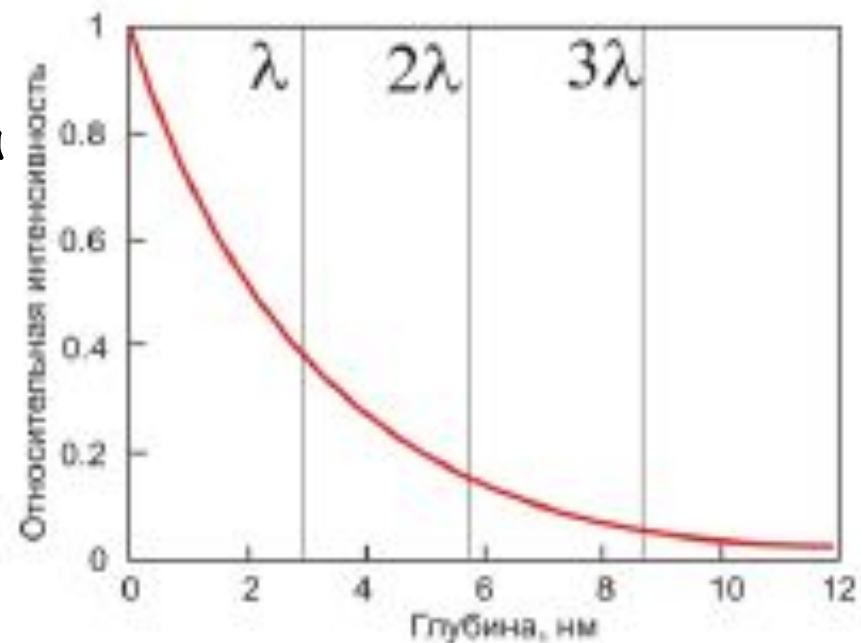


Рис.9. Зависимость интенсивности РФЭС-сигнала от длины свободного пробега λ

Для повышения чувствительности к поверхности РФЭС-измерения проводят под некоторым углом к нормали поверхности (θ), в этом случае глубина анализа (d) определяется соотношением: $d = 3\lambda \cos\theta$. Например, при $\theta = 75^\circ$ толщина анализируемого слоя T_i составляет $0,7\lambda$, или 10-15 Е. Вопрос корректности результатов при касательных углах менее 15° остается дискуссионным, в этом случае накладываются эффекты шероховатости поверхности, размера образца, телесного угла сбора фотоэлектронов, внутреннего отражения низкоэнергетичных электронов, приблизившихся к поверхности под углом скольжения, и др. Однако имеются сообщения об успешных РФЭС-экспериментах при касательных углах менее 5° .

Изменяя угол регистрации фотоэлектронов, можно варьировать глубину РФЭС-анализа, а из угловых зависимостей восстанавливать профили распределения элементов в приповерхностном слое.

Преимущество РФЭС состоит в способности регистрировать не только атомы разного сорта, но и однотипные атомы, находящиеся в неэквивалентных химических формах. Например, если на поверхности металлического кремния находится тонкий слой оксида SiO_2 , в спектрах кремния $\text{Si}2p$, записанных при разных углах вылета фотоэлектронов, присутствуют полосы от подложки и поверхностного оксида (рис.10).

Соотношение интенсивностей этих полос определяется углом РФЭС-анализа: в направлении нормали к поверхности в спектрах присутствуют обе компоненты, при касательных углах, напротив, доминирует составляющая от поверхностного оксида.

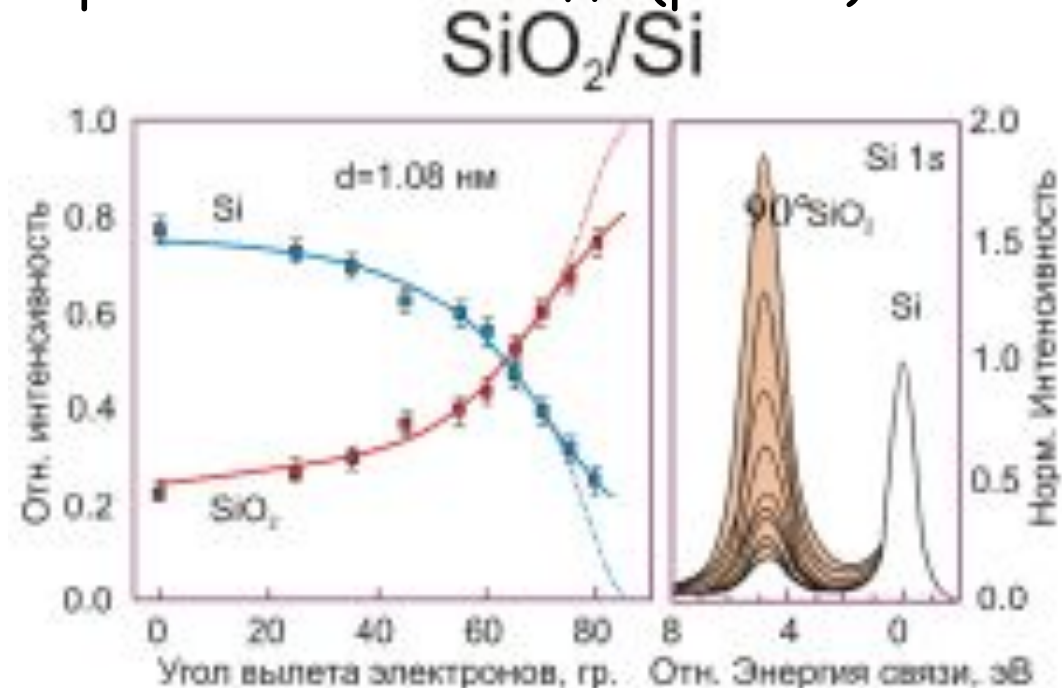


Рис.10. РФЭС $\text{Si}2p$ поверхности кремния, покрытой тонким слоем оксида. При переходе к касательным углам возрастает чувствительность к поверхностным слоям

Возможность восстанавливать профиль распределения элементов по глубине из угловых зависимостей РФЭС имеет важное практическое значение. Речь идет об очень тонких слоях - до 6 нм, немногие методы позволяют анализировать столь тонкие слои, причем распределять в них элементы в различных химических формах по глубине. В отличие от традиционного подхода ионного профилирования, когда поверхностные слои распыляются ионным пучком и проводится РФЭС-, ЭОС- или ВИМС-анализ, здесь не происходит разрушения поверхностного слоя и нет эффектов селективного распыления элементов, искажающих концентрационный профиль. На сегодняшний день программы по восстановлению профиля концентрации элементов из угловой зависимости РФЭС встроены во многие стандартные пакеты обработки экспериментальных данных, например, пакет Advantage Data System для линейки электронных спектрометров VG Scientific.

На рис.11 показан пример использования такой программы для построения профиля гетероструктуры $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$.

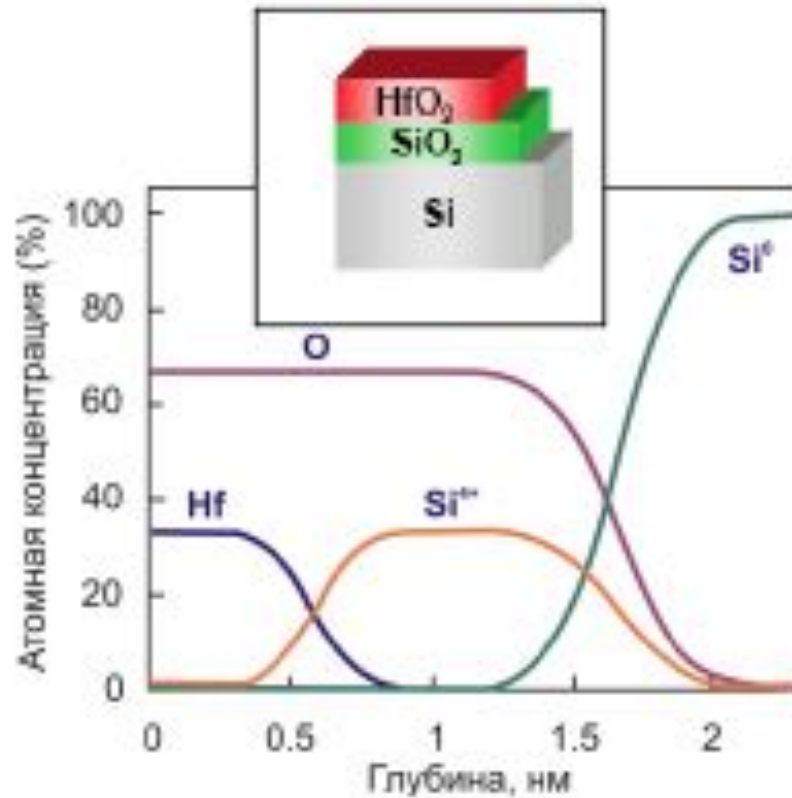


Рис.11. Восстановленный профиль гетероструктуры $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ из данных РФЭС УР

Если вернуться к рисунку 8, можно заметить, что с ростом энергии электронов величина λ также возрастает. Этот факт используют на спектрометрах в синхротронных центрах, где энергия падающего рентгеновского излучения может достигать 5-15 кэВ. В соответствии с уравнением с ростом $h\nu$ возрастает и кинетическая энергия фотоэлектронов $E_{\text{кин}}$. В этом случае удастся строить профили распределения элементов по глубине до 10 нм. Для более глубокого профилирования применяют источники ионного распыления, в этом случае удастся исследовать толщины в 100 нм и более.

Количественный анализ. Если вернуться к обзорному спектру Nb (см. рис.3), то можно заметить, что интенсивность РФЭ-спектров основных электронных уровней элемента изменяется при переходе от одних электронных состояний к другим. Это связано с отличием в сечении фотоионизации электронов разных оболочек под действием рентгеновского излучения.

В общем случае гомогенного по составу образца интенсивность РФЭС-сигнала от выделенного элемента может быть записана следующим образом:

$$I = N\sigma DJLA T$$

где: N - число атомов/см³; σ = сечение фотоионизации соответствующего электронного уровня, см²; D - эффективность детектора; J - поток рентгеновского излучения, фотон/см²-сек.; L - орбитальный симметричный фактор; λ - длина свободного пробега, см; A - площадь анализа, см²; T - функция пропускания анализатора.

При рассмотрении бинарных систем концентрация элементов оценивается по отношению интенсивностей РФЭС линий двух элементов (I_i) с учетом соответствующих сечений фотоионизации (σ) и аппаратного фактора (T):

$$\frac{C_A}{C_B} = T \cdot \frac{I_A}{I_B} \cdot \frac{\sigma_B}{\sigma_A}.$$

Уравнение справедливо при условии равномерного распределения элементов по глубине анализируемого слоя, в противном случае, например при поверхностной сегрегации или гетерогенных выделениях одного из элементов, требуются более комплексные вычисления. Из рассмотренных выше уравнений, в частности, следует ряд рекомендаций для количественного РФЭС-анализа.

Интенсивность РФЭС-сигнала (I_i) определяется через площадь под соответствующим пиком и точность ее оценки в значительной степени зависит от правильного вычитания фона. Наиболее простой способ его вычитания - проведение линии между выбранными точками спектра. Этот способ достаточно груб, однако во многих случаях позволяет достаточно корректно учитывать фоновую составляющую. При анализе сложных спектров используют вычитание нелинейного фона методом Ширли, где амплитуда фоновой составляющей в точке спектра пропорциональна площади предшествующей части спектра.

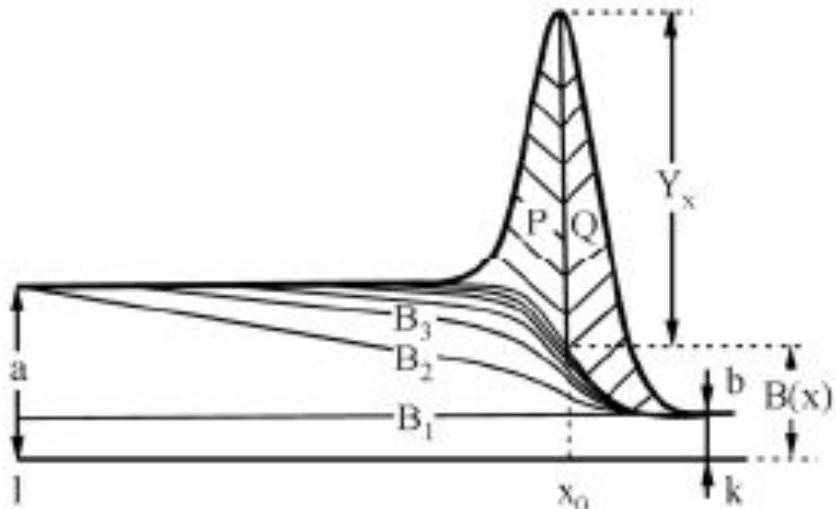


Рис. 12. Пример вычитания
нелинейного фона из
гипотетического РФЭ-спектра

Один из вариантов этого метода описан в и
иллюстрирован на рис.12. В спектре такого типа величина
фона в точке x определяется как

$$B(x) = \frac{(a-b) \cdot Q}{P+Q} + b,$$

где a и b - начальное и конечное значения фона в точках l и
k; (P+Q) - суммарная площадь всего пика после вычета
фона (BS); Q - площадь пика от точки x до k за вычетом
фона вычисляется по методу трапеций:

$$Q = h \left[\left(\sum_{i=x}^k y_i \right) - 0,5(y_x + y_k) \right].$$

Площадь $BS=P+Q$ вычисляется сначала для постоянного линейного фона $B_1=b$. Полученное значение подставляется в уравнение выше для вычисления фона B_2 , который в свою очередь используется для определения площади $BS=P+Q$, приводящей к фону B_3 и т.д. Этот процесс повторяется до установления равенства $P=Q$. Известны другие варианты вычитания фона из РФЭ-спектров. В любом случае эта операция является важнейшей при определении интенсивности сигнала и (наряду с атомным фактором чувствительности SA) прямо влияет на точность количественных оценок состава поверхности. Другие характеристики РФЭС, например пространственное разрешение, чувствительность, геометрия сбора фотоэлектронов, интенсивность сигнала и т.д., зависят от конкретного спектрометра и постоянно совершенствуются.

Одним из интересных технических решений в РФЭС является угловое вращение образца (или анализатора электронов), в этом случае удастся исследовать пространственное распределение электронов эмиссии и в случае упорядоченных поверхностных структур извлекать информацию о структуре поверхности или пространственной ориентации молекул адсорбата.

Источники ультрафиолетового и рентгеновского излучения. В зависимости от типа возбуждающего $h\nu$ -излучения рассматриваемые нами методы делятся на ультрафиолетовую фотоэлектронную спектроскопию (УФЭС), рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС) и фотоэмиссионную спектроскопию с синхротронным излучением (ФЭС СИ). Данные методы объединяют общие физические принципы работы и аппаратное оформление в части вакуумной системы и оборудования для регистрации фотоэлектронов. Отличие заключается в источниках возбуждающего излучения и, как следствие, экспериментальных возможностях методов.

В случае УФЭС-спектроскопии используется газоразрядная гелиевая лампа (рис.13а), генерирующая HeI- и HeII-излучение с энергиями 21.2 и 40.8 эВ, соответственно.



Рис.13. Источники ионизирующего излучения в методах фотоэлектронной спектроскопии: УФ-лампа, рентгеновский анод, центры синхротронного излучения

На рисунке 14а показан УФЭС-спектр меди с использованием HeI-излучения. Данная методика позволяет с высоким энергетическим разрешением и интенсивностью записывать спектры состояний валентных электронов около уровня Ферми и квазиостовные уровни, энергия связи которых меньше энергии возбуждения полос HeI и He II. Ограниченный спектральный диапазон является существенным недостатком УФЭС-спектроскопии, поскольку не позволяет проводить химический анализ поверхности и анализировать внутренние электронные уровни элементов. Однако при изучении электронной структуры валентных зон УФЭС-метод демонстрирует прекрасные результаты.

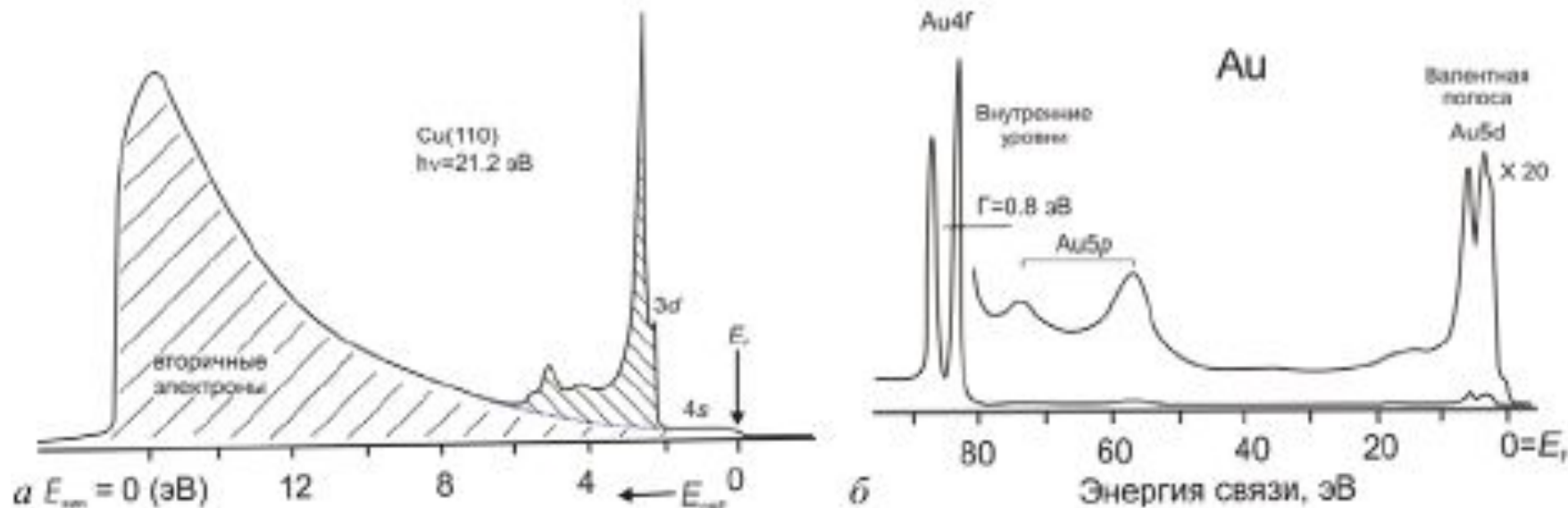


Рис.14. Фотоэлектронные спектры меди и золота, записанные с использованием ультрафиолетового (а) и синхротронного (б) излучений

В методе рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) в качестве источника излучения выступает рентгеновская трубка с одним из анодов: Mg K α , Al K α и др. (Таблица). Здесь, в отличие от УФЭС, диапазон рабочих энергий более широкий: от нуля (уровня Ферми) до 1250 и более эВ, то есть охватывает практически все электронные уровни химических элементов. Это позволяет: во-первых, проводить качественный анализ присутствия тех или иных элементов на поверхности по совокупности табулированных полос; во-вторых, определять состав поверхности, используя интенсивности полос выделенных элементов; в-третьих, устанавливать степень окисления (валентность) элементов и, наконец, изучать электронную структуру валентных состояний около уровня Ферми. В последнем случае энергетическое разрешение РФЭС намного уступает таковому в УФЭС, кроме того значительно ниже интенсивность записанных спектров валентных состояний.

Таблица. Источники рентгеновского излучения в РФЭС

Материал	Излучение	Энергия, эВ	Ширина линии, эВ
Y	$M\zeta$	132.3	0.50
Ti	$L\alpha$	395.3	3.00
Cu	$L\alpha$	929.7	3.80
Mg	$K\alpha$	1253.6	0.70
Al	$K\alpha$	1486.6	0.85
Y	$L\alpha$	1922.6	1.50
Zr	$L\alpha$	2042.4	1.60
Ag	$L\alpha$	2984.3	2.60
Ti	$K\alpha$	4510.9	2.00
Cr	$K\alpha$	5414.8	2.10
Cu	$K\alpha$	8048.0	2.60

Низкое энергетическое разрешение РФЭС определяется, в первую очередь, шириной полосы возбуждающего излучения (Табл.).

Улучшить этот показатель отчасти удастся с помощью монохроматора рентгеновского излучения (рис.15), который повышает как энергетическое разрешение спектрометра, так и отношение сигнал/шум. Кроме того, монохроматор позволяет избавиться от паразитных сателлитов первичного рентгеновского излучения и значительно уменьшить размер анализируемого пятна: в современных приборах он достигает десяти микрометров. В этом случае, однако, возникает проблема высокой локальной зарядки образца (десятки эВ), которая решается с помощью специальных компенсирующих источников электронов и ионов.

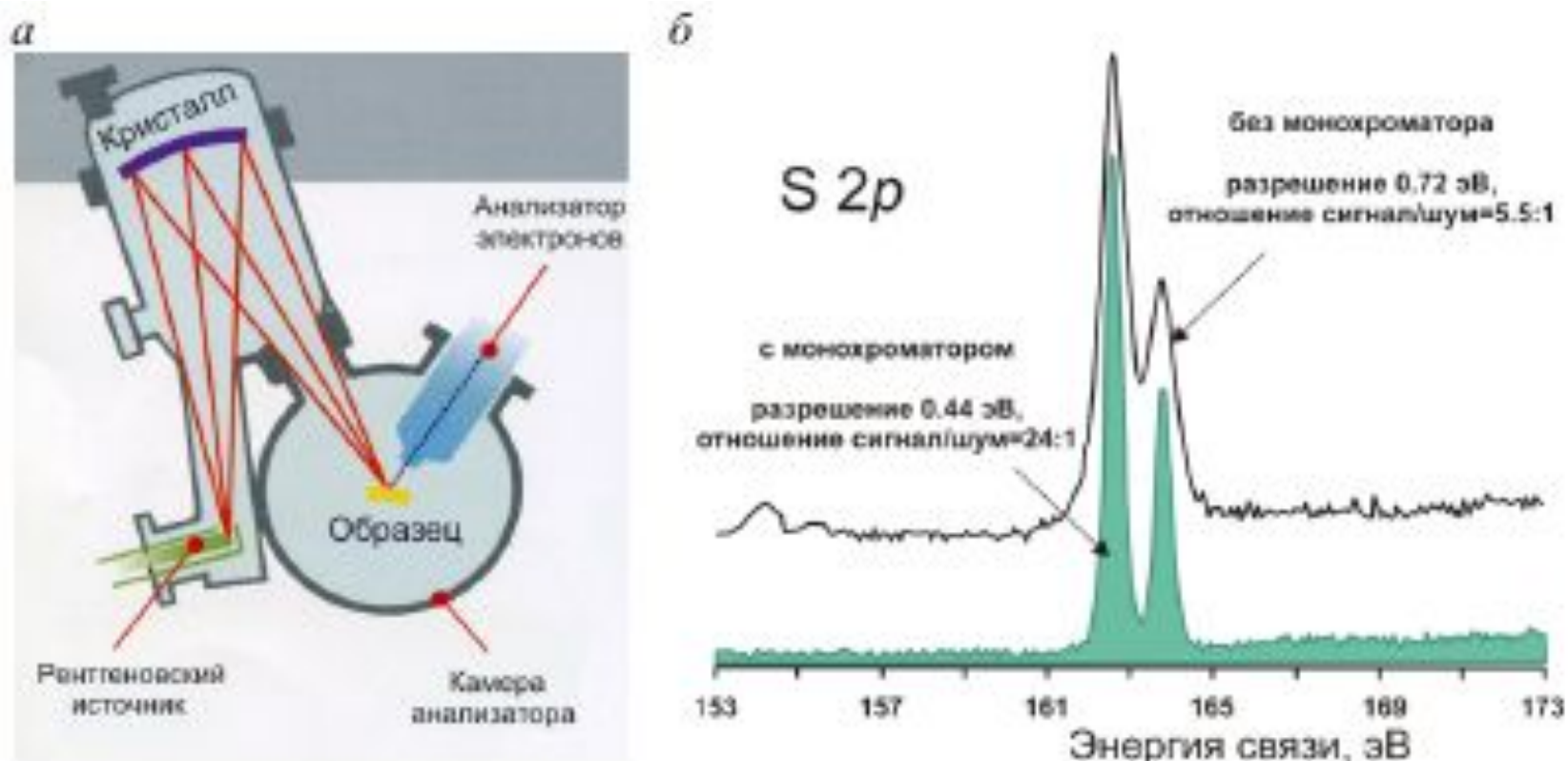


Рис.15. Монохроматор рентгеновского излучения (а), РФЭС-спектры S2p-серы, полученные без использования монохроматора и с монохроматором (б)

Наиболее совершенный источник рентгеновского излучения - тормозное излучение синхротронных ускорителей электронов. Этот тип источников универсален - он позволяет формировать рентгеновские кванты в энергетическом диапазоне от нуля до единиц килоэлектронвольт с замечательным энергетическим разрешением (менее 0.1 эВ) и высокой интенсивностью рентгеновского пучка. При синхротронном излучении реализуются преимущества как УФЭС, так и РФЭС методик. В последнее время повышенный интерес вызывают исследования в области высоких энергий синхротронного излучения 5-15 кэВ. Здесь удастся повысить глубину анализа РФЭС и, что более важно, получить структурные данные, основанные на эффектах дифракции высокоэнергетичных фотоэлектронов.

На сегодняшний день существует ряд синхротронных исследовательских центров, где на выходных каналах смонтированы РФЭС-спектрометры, пример подобного центра BESSY II (г. Берлин) показан на рис.13в.

Циклические ускорители синхротронного типа формируют сплошной спектр тормозного излучения в диапазоне от нуля до десятков кэВ высокой интенсивности. На выходном канале с помощью монохроматора выделяется узкая линия рентгеновского излучения с контролируемым значением энергии. В зависимости от задачи величина энергии $h\nu$ -квантов либо фиксирована, либо изменяется во время эксперимента. Достоинствами рентгеновских источников синхротронного излучения являются: i) высокая интенсивность; ii) варьируемая энергия выходного пучка γ -квантов; iii) выбор вектора поляризации рентгеновского излучения.

Все это делает метод фотоэлектронной эмиссии с синхротронным излучением наиболее наукоемким и продвинутым в плане изучения электронной структуры твердого тела.

Относительным недостатком данного варианта РФЭС является его дороговизна, территориальная локализация и ограничения во времени проведения экспериментов. В этом плане лабораторные спектрометры РФЭС и УФЭС несомненно полезны, поскольку позволяют проводить длительные и многоплановые оригинальные эксперименты.

Но на заключительном этапе высокоточные измерения желательно проводить на спектрометрах с синхротронным излучением. На сегодняшний день в мире имеется сорок работающих центров синхротронного излучения, еще десять планируется построить в ближайшее время.

На рис.16 отражена география расположения синхротронных центров по странам и континентам. Видно, что наибольшее количество таких центров приходится на США, Японию и Европу.

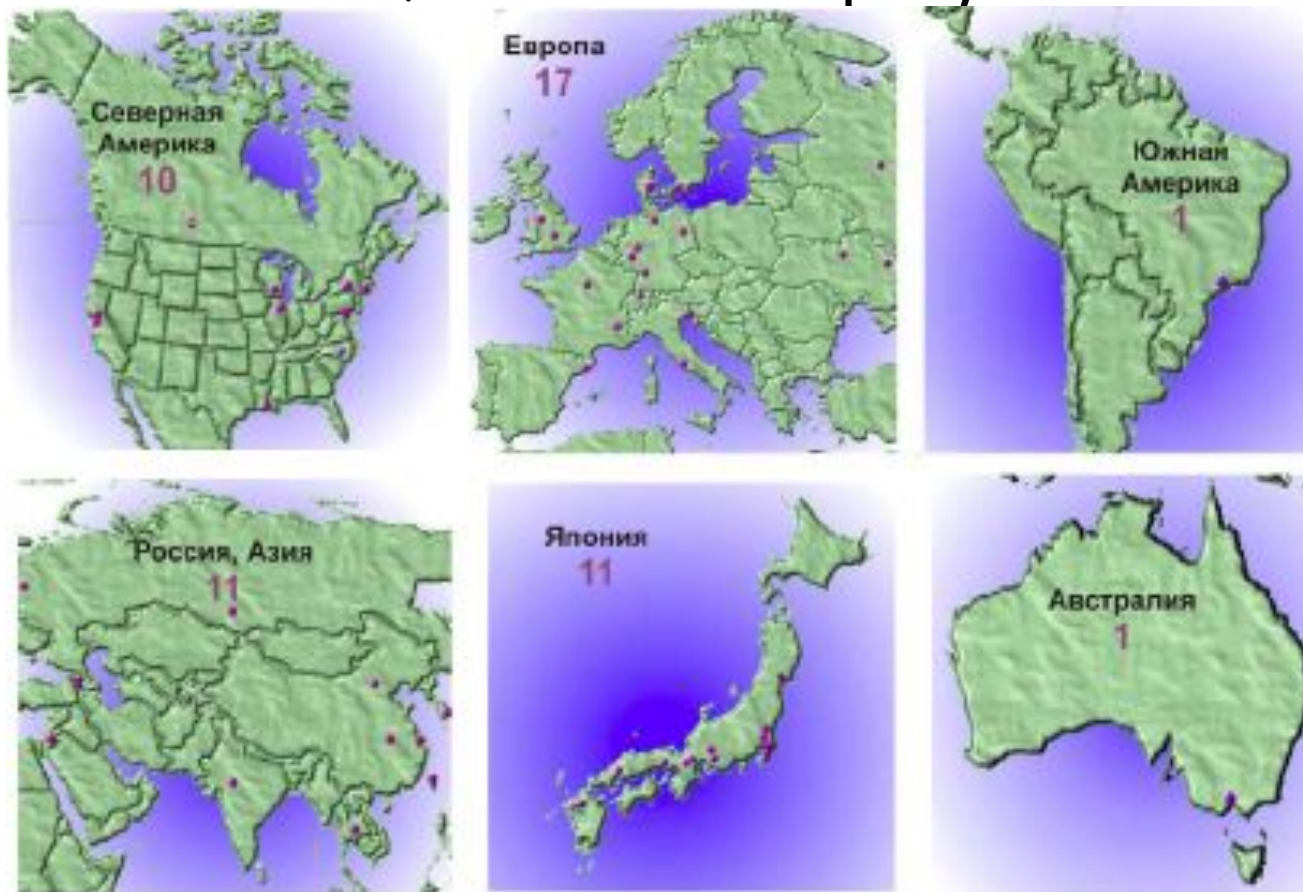


Рис.16. Центры синхротронного излучения в мире
(<http://www.srs.ac.uk/srs/SRworldwide/>)

Высокое энергетическое разрешение современных анализаторов электронов (единицы мэВ), УФ- или синхротронное излучение, высокое угловое разрешение (доли градуса) и сверхнизкие температуры (единицы К) позволили в последнее десятилетие значительно продвинуться в экспериментальных РФЭС-исследованиях электронной структуры валентных зон твердых тел. Подобные эксперименты выполняются на монокристаллах, а точнее, их поверхностях, соответствующих какой-либо кристаллографической плоскости решетки кристалла. В результате получают экспериментальные зоны Бриллюэна (отражение ячейки Вигнера-Зейтца в обратном пространстве), поверхности Ферми, карты дисперсии зон и т.д. Ранее подобную информацию можно было получить только из квантово-химических расчетов электронной структуры твердых тел.

Рентгеновская фотоэлектронная дифракция

Рентгеновская фотоэлектронная дифракция (РФД), как вариант метода РФЭС с угловым разрешением известен достаточно давно, первые наблюдения дифракции фотоэлектронов на монокристаллических образцах с помощью РФЭС УР следует отнести к началу 70-х гг. На сегодняшний день накоплен богатый опыт как в проведении РФД-экспериментов, так и в теоретическом моделировании фотоэлектронной дифракции. Подчеркнем, что метод РФД работает только на поверхностях монокристаллов или эпитаксиальных пленок, т.е. там, где имеется порядок в расположении атомов. В этом плане важно выделить место фотоэлектронной дифракции среди других методов анализа структуры поверхности. РФД имеет преимущество – возможность анализировать структурные позиции атомов выделенного сорта, устанавливать позиции атомов одного сорта, находящихся в разных химических состояниях.

Рентгеновская фотоэлектронная (или оже-) дифракция основана на эффекте рассеяния фото- или оже-электронов на монокристаллических поверхностях и реализуется, например, в режиме записи угловых зависимостей РФЭС и оже-спектров энергодисперсионным анализатором или непосредственно на полусферическом анализаторе дисплейного типа в узком интервале энергий фото- (оже-) электронов. В отличие от дифракции медленных электронов (ДМЭ) и дифракции отраженных быстрых электронов (ДОБЭ) в методе рентгеновской фотоэлектронной дифракции регистрируются фотоэлектроны, эмитированные непосредственно с внутренних уровней поверхностных атомов. С помощью анализатора фотоэлектронов выделяется структурная информация о конкретном сорте поверхностных атомов и даже их отдельных химически неэквивалентных состояниях.

Интенсивность вылетевших фотоэлектронов измеряется как функция от направления эмиссии фотоэлектрона k или как функция от энергии фотона $h\nu$, используемого для выбивания электрона. Фотоэлектронная дифракция может быть реализована путем сканирования по углу либо по энергии падающего излучения. В первом случае достаточно лабораторного рентгеновского источника с постоянной энергией $h\nu$ -фотонов. Этот вариант обеспечивает высокую кинетическую энергию фотоэлектронов и получил название рентгеновской фотоэлектронной дифракции (РФД). Для сканирования по энергии требуется синхротронное излучение (в дальнейшем мы будем обозначать этот метод как фотоэлектронная дифракция - ФД). Считается, что ФД дает более точные количественные оценки геометрии объекта. Ниже обсуждается в основном вариант рентгеновской фотоэлектронной дифракции со сканированием по углу (РФД).

Принцип метода, приближение однократного рассеяния плоских волн.

Основные физические процессы, определяющие интенсивность фотоэлектронной дифракции, иллюстрируются рис.17. Для того чтобы наглядно проследить взаимосвязь структурных параметров и интенсивности фотоэлектронной дифракции, рассмотрим наиболее простую модель однократного рассеяния плоских волн в поверхностных слоях (SSC- PW). В этом случае изменение интенсивности фотоэлектронов от направления эмиссии $I(k)$ определяется интерференцией нерассеянной волны ϕ_0 и волн ϕ_j , упруго рассеянных на атомах, окружающих атом-эмиттер:

$$I(k) \propto |\phi_0 + \sum_j \phi_j|^2,$$

где k - волновой вектор электрона; ϕ_0 - прямая волна; ϕ_j - рассеянные волны

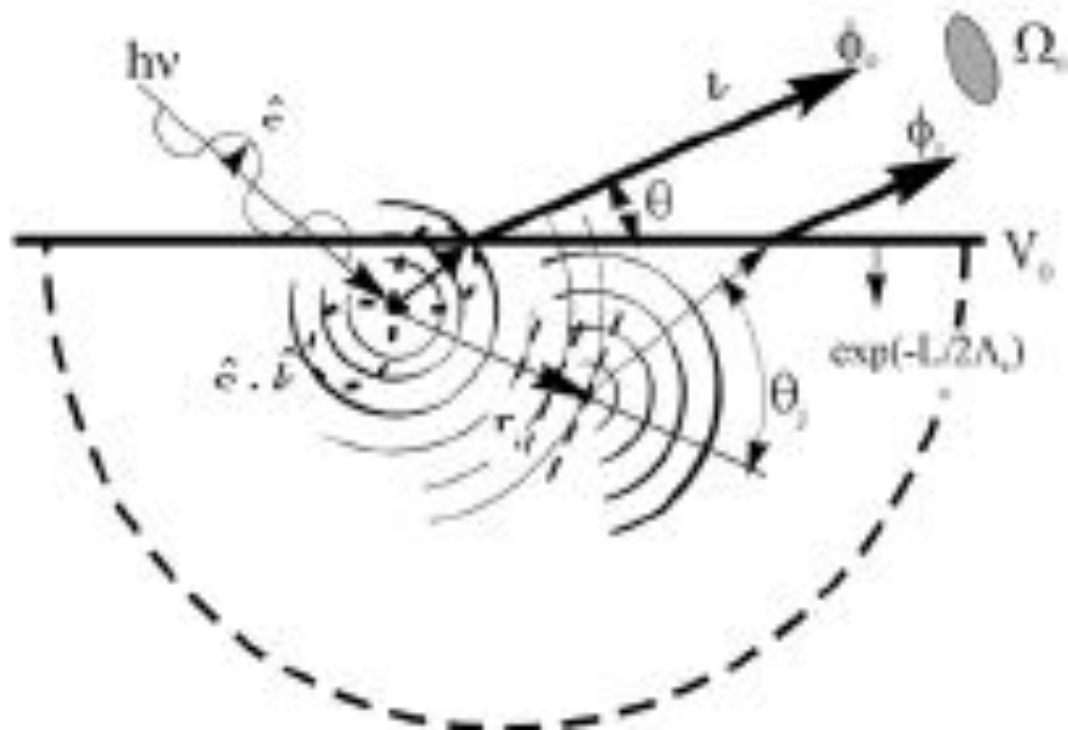


Рис. 17. Иллюстрация основных процессов при фотоэлектронной дифракции. Вариант однократного рассеяния в приближении плоских волн

В простейшем варианте фотоэмиссии с s -оболчки (см. рис.17) с начальным s ($I_i=0$) - и единственным конечным p ($I_f=1$) - состояниями дипольный матричный элемент фотоэмиссии пропорционален скалярному произведению единичных векторов поляризации падающего излучения и соответствующих направлений инжектированных фотоэлектронов.

Распределение интенсивности фотоэмиссии отражает пространственную геометрию ближайшего окружения выбранного атома эмиттера. При наличии определенной закономерности в расположении атомов поверхностного кластера относительно данного эмиттера эти вклады дают осциллирующую составляющую в зависимость интенсивности от волнового вектора. Измеряемая в РФД-эксперименте интенсивность фотоэмиссии является суперпозицией интенсивностей $I(k)$ от отдельных некогерентных атомов-эмиттеров, каждый из которых имеет свое локальное окружение.

Следовательно, дифракционные эффекты, связанные с рассеянием на ближайшем окружении, наиболее ярко проявляются в системах с упорядоченным расположением атомов-эмиттеров и атомов-рассеивателей, например поверхностей монокристаллов, ультратонких эпитаксиальных пленок, адсорбированных слоев на монокристаллах и т.д. Эти объекты являются основными для РФД-метода. В таких системах нормализованная анизотропия пространственной эмиссии фотоэлектронов $(I_{\max} - I_{\min}) / I_{\max} = \Delta I / I_{\max}$ достигает ~ 50-70%. На рис.18 представлены характерные примеры 2π -проекций фотоэмиссии $I(k)$, полученные для совершенной монокристаллической поверхности Nb(110), и проявляющей очень четкое периодическое распределение дифракционной интенсивности.

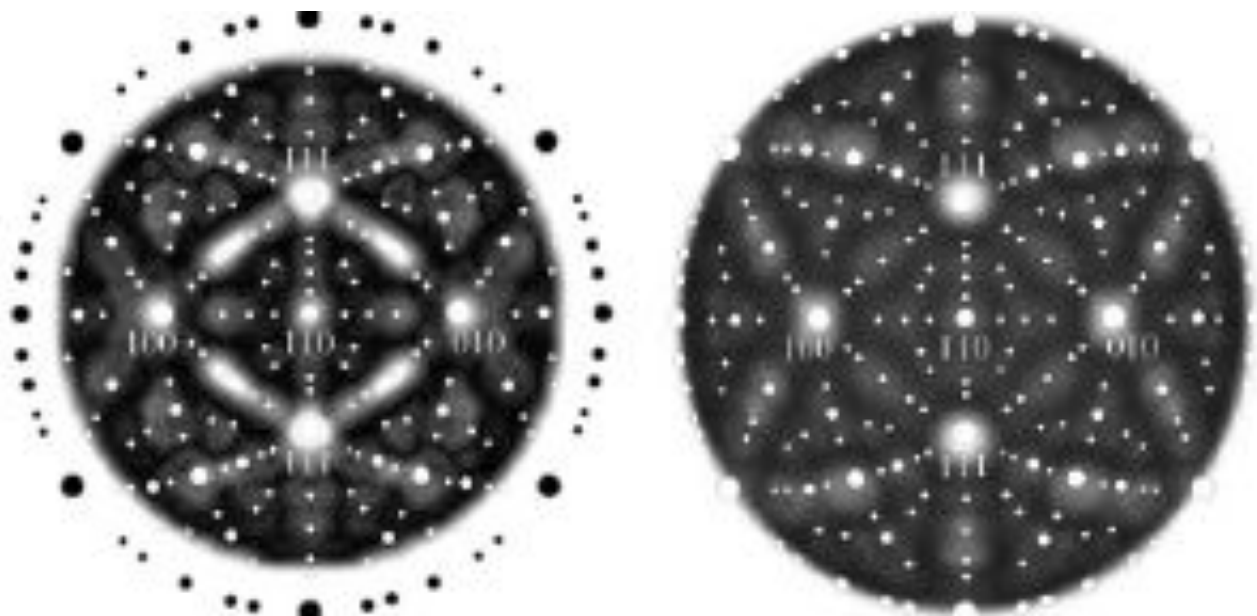


Рис.18. Экспериментальная и теоретическая π^2 -дифракционные картины поверхности Nb(110) в излучении фотоэлектронов Nb3d (энергия 1050 эВ)

РФД структурный анализ, приближение прямого рассеяния.

Рассмотрим основные особенности рентгеновской фотоэлектронной дифракции и вытекающие отсюда возможности и ограничения структурного анализа поверхности РФД-методом. Прежде всего, комплексный фактор атомного рассеяния зависит от кинетической энергии фотоэлектрона $E_{\text{кин}}$ и угла рассеяния θ_j . Как показывают расчеты амплитуды атомного рассеяния выполненные методом фазовых сдвигов парциальных волн, в области кинетических энергий фотоэлектронов $E_{\text{кин}} \geq 1000$ эВ угловая зависимость величины оказывается существенно анизотропной (рис.19). Значения амплитуды атомного рассеяния, отличные от нуля, соответствуют узкому интервалу углов θ_j вблизи направления на рассеивающий атом; эффекты обратного рассеяния практически отсутствуют.

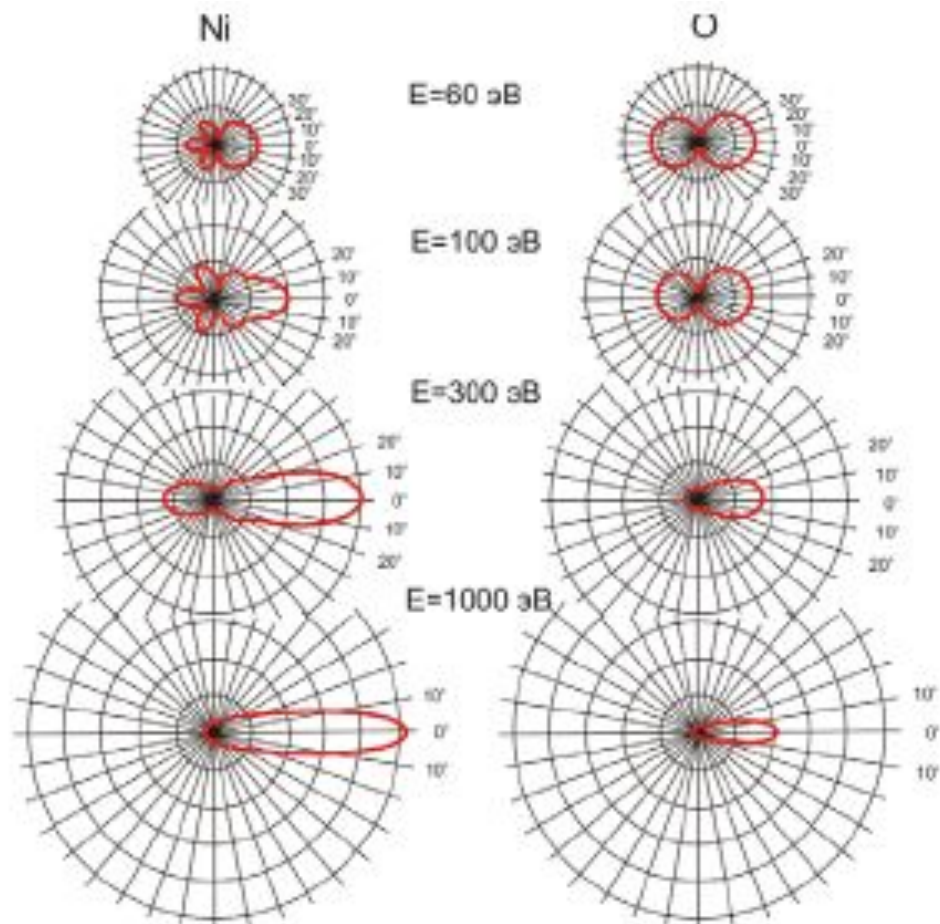


Рис.19. Угловое распределение амплитуды рассеяния электрона на атомах Ni и O при энергиях электрона 60-1000 эВ. Угол 0° соответствует направлению прямого рассеяния

Таким образом, в этой области энергий интерференционные эффекты волн, рассеянных на ближайшем окружении, становятся пренебрежимо малы, и максимумы интенсивности фотоэмиссии наблюдаются лишь в направлениях прямого рассеяния ($\theta_j \approx 0^\circ$), соответствующих направлениям r_j на окружающие эмиттер атомы. Картины распределения основных максимумов интенсивности фотоэлектронов в этом случае практически полностью отражают геометрию ближайшего окружения эмиттера. Такое простейшее приближение рассеяния фотоэлектронов используется достаточно часто и позволяет получать весьма ценные данные, например, о симметрии и параметрах связей в адсорбционных молекулярных системах, об ориентации и состоянии растущих эпитаксиальных слоев. Для монокристаллических поверхностей РФД-картины полностью соответствуют стереографическим проекциям наиболее плотноупакованных направлений и плоскостей для рассматриваемой ориентации монокристалла (см. рис.18).

С уменьшением кинетической энергий фотоэлектронов $E_{\text{кин}} < 1000$ эВ роль интерференционных эффектов в прямом и обратном рассеянии возрастает и для определения структурных параметров поверхностного кластера необходимы полные расчеты интенсивности фотоэмиссии $I(k)$. Структура наилучшего соответствия устанавливается путем моделирования характерных угловых полярных или азимутальных зависимостей интенсивности фотоэмиссии с минимальным общим значением фактора достоверности. Подход однократно рассеянных плоских волн (SSC-PW) для s-фотоэмиссии позволяет проводить лишь эмпирический анализ РФД-эксперимента и активно использовался до середины 80-х гг.

Приближение рассеяния сферических волн.

Расширение возможностей РФД-метода для решения структурных задач связано с более полным теоретическим описанием процесса упругого рассеяния фотоэлектронов в твердом теле. Это позволяет корректно анализировать тонкие интерференционные эффекты РФД-картин во всем диапазоне кинетических энергий фотоэлектронов. К настоящему времени разработан ряд реалистических квантово-механических моделей, описывающих рассеяние фотоэлектронов сферическими волнами, и учитывающих эффекты многократного рассеяния - т.н. методы рассеяния сферических волн (SSC-SW, MSC-SW). Приближение s -фотоэмиссии также оказывается неудовлетворительным.

Было установлено, что характер конечного состояния эмиттированного фотоэлектрона (тип волны - s , p , d , f , g или h) оказывает решающее влияние на дифракционные эффекты, особенно при низких кинетических энергиях $E_{\text{кин}} < 100$ эВ, где чувствительность метода к тонким структурным эффектам возрастает (рис.20). В этом случае необходимо выполнить расчеты дипольных матричных элементов фотоэмиссии для каждого из возможных конечных состояний и их парциальных вкладов. В случае РФД - это два конечных интерферирующих состояния.

Среди современных методов описания фотоэлектронной эмиссии наибольшее распространение для структурных приложений получили матричный метод разделенных функций Грина (метод Rehr-Albers) и приближение магнитно-квантовых чисел с разложением в ряды Тейлора (метод TS-MQNE).

Оба метода аппроксимируют рассеивающую систему кластером индивидуальных атомов, что хорошо соответствует локальному характеру формирования дифракционных эффектов в поверхностных слоях. Одним из преимуществ кластерных методов является возможность моделирования отдельных структурных дефектов как топологического, так и композиционного характера. Вместе с тем, как и все квантовохимические подходы, эти методы не учитывают среднестатистический характер распределения структурных дефектов.

Ниже рассмотрим основные положения метода Rerh-Albers (R-A) для определения фотоэлектронной дифракции в приближении однократно рассеянных сферических волн (SSC-SW).

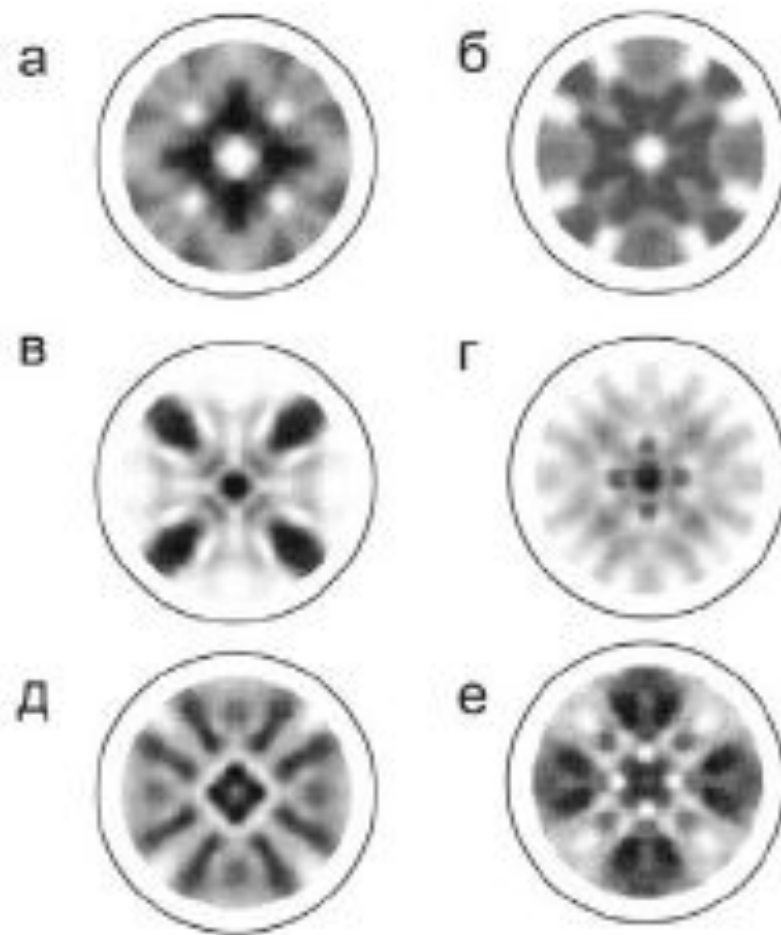


Рис.20. Рассчитанные 2π -проекции дифракции электронов ($E_{\text{кин}}=60$ эВ) на поверхности $\text{Cu}(001)$ в приближении однократного рассеяния сферических волн (SSC SW). При низких кинетических энергиях тип волны электрона (а - s-тип, б - p, в - d, г - f, д - g, е - h) сильно влияет на вид дифракционной 2π -картины

Применение методов расчета интенсивности фотоэлектронной дифракции в аппроксимации сферических волн даже в приближении однократного рассеяния (SSC-SW) существенно улучшает возможности структурного анализа упорядоченных адсорбционных и эпитаксиальных структур. В результате таких исследований РФД-картин прямого и обратного рассеяния устанавливаются тип решетки, образуемой адатомами, их позиции на поверхности, включая геометрические параметры. Характерные значения факторов достоверности R при определении структурных параметров методом SSC-SW составляют не более 10-12%. Приближение однократного рассеяния наиболее корректно при анализе РФД-картин, полученных в результате интерференции обратнорассеянных электронов. Для того чтобы эффекты обратного рассеяния были существенны, в таких экспериментах анализируют электронные уровни с низкими кинетическими энергиями фотоэлектронов.

В адсорбционных системах с надповерхностными структурами адатомов используются, как правило, РФД-зависимости электронных состояний адсорбата для малых и средних полярных углов относительно поверхности. В случае высокоточно выполненных экспериментальных и теоретических исследований обратного рассеяния фактор достоверности может достигать 5%, и возможно определение нескольких структурных параметров с достаточно высокой точностью ($\sim 0,03$ Å) процедурой многопараметрического соответствия между теорией и экспериментом.

В исследованиях РФД-картин для атомов-эмиттеров монокристаллической подложки, где дифракционные эффекты определяются прямым рассеянием и где кластеры содержат уже несколько слоев рассеивающих атомов. Благодаря многократному рассеянию, как показано в ряде экспериментальных и теоретических работ, происходит заметное ослабление пиков прямого рассеяния, связанных с ближайшим окружением эмиттера, и возникает дополнительная тонкая структура дифракционной картины.

На рис. 21 представлены результаты теоретических расчетов многократного рассеяния для Al 2s-электронов ($E_{\text{кин}}=1336$ эВ), выполненные методом R-A. Можно видеть, что эффекты многократного рассеяния возникают уже для двух рассеивающих атомов в цепочке. Роль многократного рассеяния исследована также для малых двухслойных и трехслойных рассеивающих кластеров - вариант, актуальный для молекулярных адсорбционных систем, а также систем с подслоем локализацией атомарного адсорбата. В последние годы благодаря усовершенствованию математического аппарата метода многократного рассеяния сферических волн и быстрому распространению компьютерных программ расчета большинство структурных исследований РФ-дифракции с преобладающим прямым рассеянием выполняется именно с использованием этого подхода.

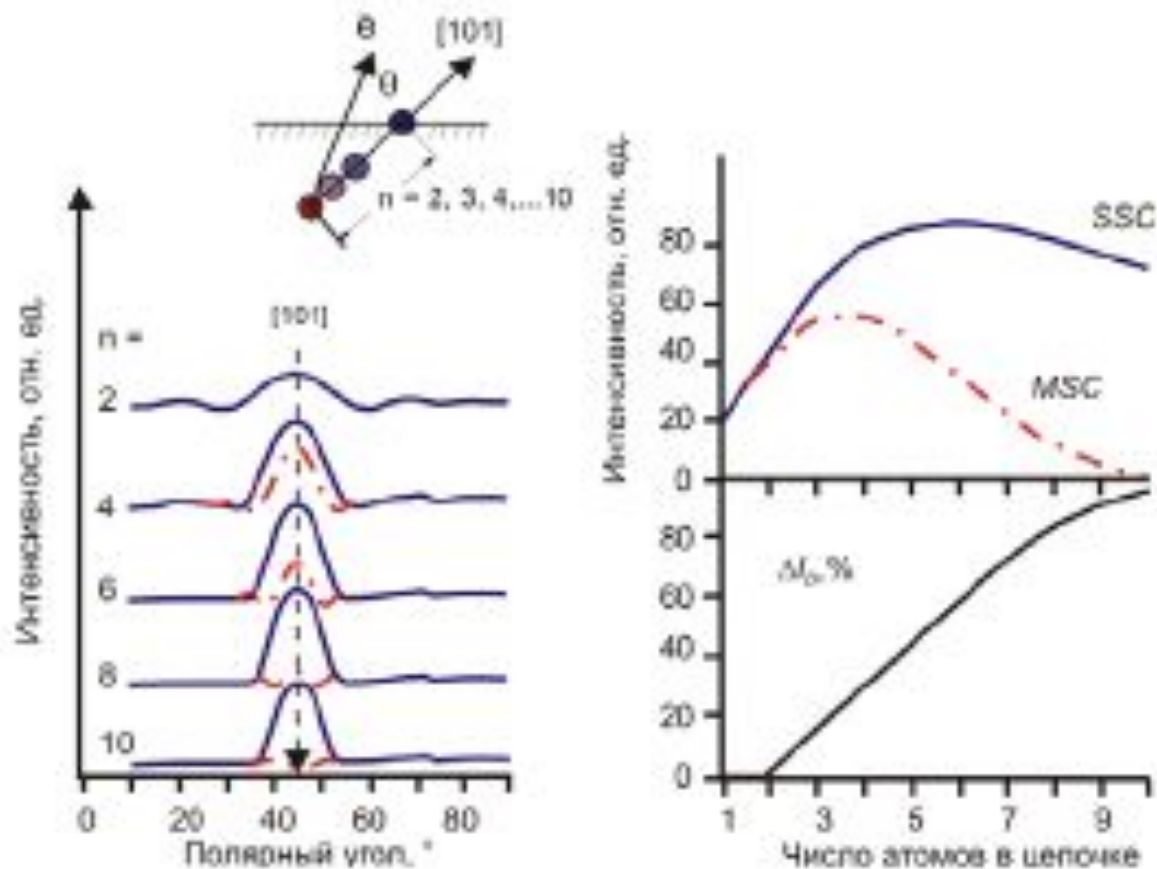


Рис.21. Сопоставление результатов расчетов однократного и многократного рассеяния на примере дифракции фотоэлектронов Al 2s ($E_{кин}=1336,0$ эВ) на линейной Al[101]-цепочке атомов алюминия. В качестве эмиттера выбран крайний Al-атом (отмечен на вставке)

Рентгеновская фотоэлектронная голография.

Выше рассмотрены возможности структурного РФД-анализа при использовании распространенной и хорошо разработанной методики моделирования экспериментальных угловых зависимостей интенсивности фотоэмиссии. Последние достижения в исследовании структуры поверхности методами фотоэлектронной и оже-дифракции связаны с развитием прямых структурных методов. Основой этих методов является интерпретация данных РФ- и оже-дифракции с точки зрения голографии и возможность с помощью математической процедуры восстановить трехмерное изображение окружения эмиттера в реальном пространстве. Впервые это теоретически было продемонстрировано в 1988 году Бартоном, который получил трехмерное изображение модельного кластера с использованием фурье-подобных интегралов.

Первое восстановление изображения атомов в пространстве по экспериментальным дифракционным картинам выполнено для поверхности $\text{Cu}(001)$ профессором Харпом с коллегами в 1990 г. К настоящему моменту количество работ по фото- и оже-электронной голографии достаточно велико. Кратко рассмотрим основные принципы этого метода. Используя голографический подход, оказывается возможным идентифицировать прямую (нерассеянную) волну с опорной волной, а все рассеянные волны

Таким образом, распределение интенсивности $I(k)$, измеренное во всем интервале телесных углов либо энергий, может рассматриваться как голограмма. На рис.21 показан пример восстановления структуры поверхностных слоев $\text{Cu}(001)$, используя метод дифференциальной фотоэлектронной голографии.

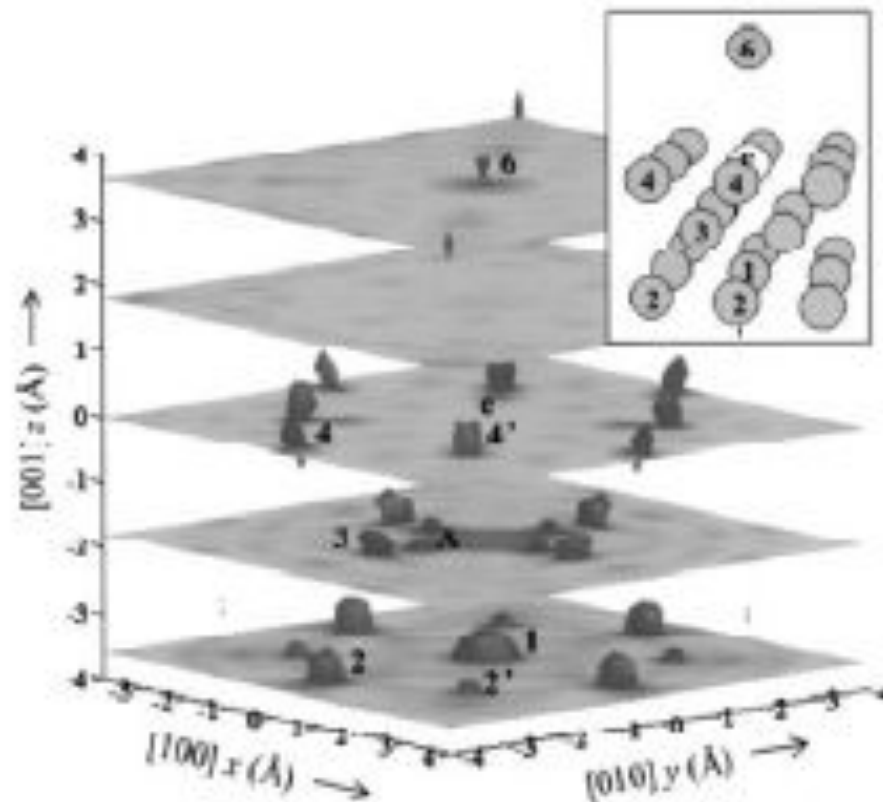


Рис.22. Трехмерное изображение поверхности $\text{Cu}(001)$, полученное методом дифференциальной фотоэлектронной голографии

Области применения РФД.

РФД-эксперименты, на сегодняшний день, выполнены на широком круге объектов: поверхностей, тонких слоев, адсорбционных систем. При этом одинаково успешно применяется как методика сканирования по энергии падающего пучка (ФД), так и вариант фотоэлектронной дифракции с разрешением (сканированием) по азимутальному и полярному углам (РФД). Для моделирования фотоэлектронной дифракции на адсорбционных системах используются расчеты на основе одно- или многократного приближений рассеяния электронов (SSC и MSC), в ряде работ структура адсорбционного слоя визуализируется методом голографии.

В качестве примера использования РФД-методики в ИХТТ УрО РАН можно привести результаты исследования адсорбции газов (N_2 , O_2 , CO , NO) на $Ti(0001)$. При диссоциативной хемосорбции газов на титане атомы последних располагаются как на поверхности, так и в подповерхностных междоузлиях металла. В случае хемосорбции азота в РФЭС-спектрах присутствуют две составляющие, относящиеся к неэквивалентным хемосорбированным формам N_I и N_{II} на поверхности $Ti(0001)$ (рис.23).

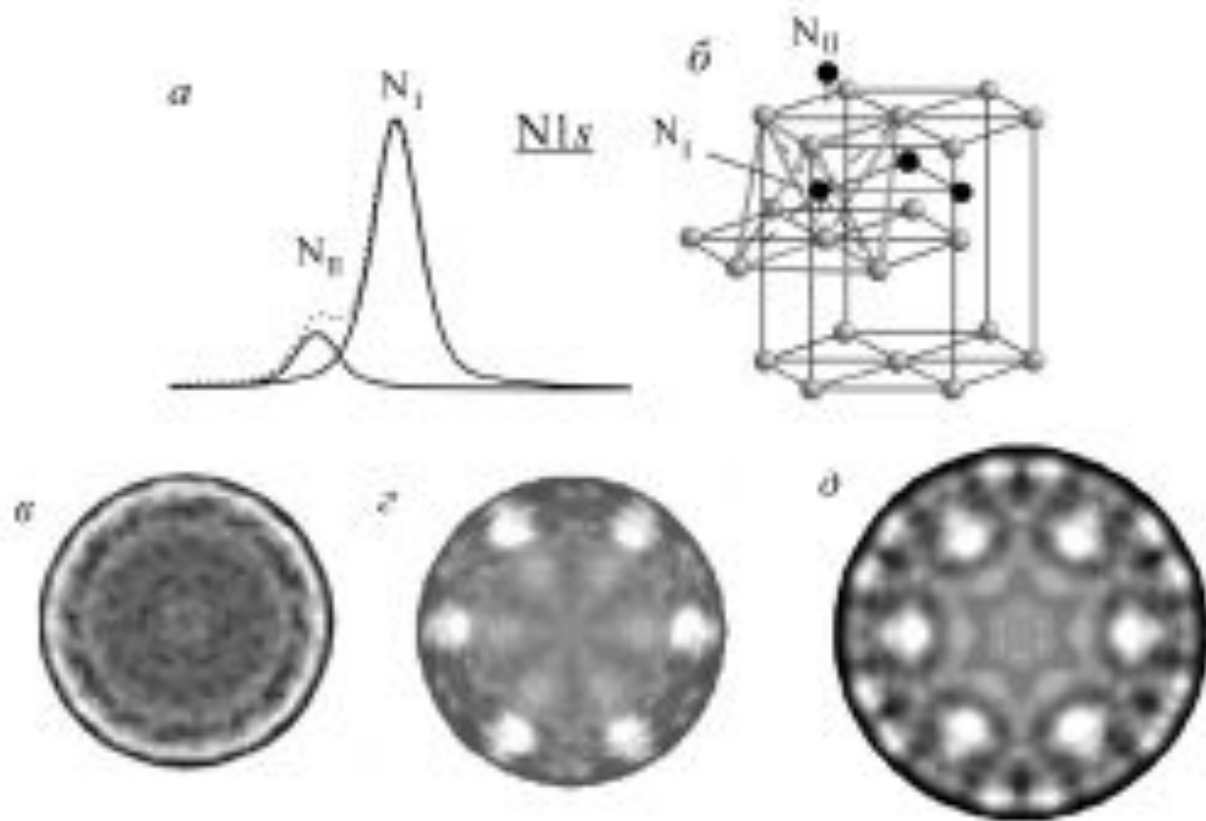


Рис.23. РФЭС- и РФД-исследование адсорбции азота на $Ti(0001)$: а - спектр $N\ 1s$ -азота с двумя выделенными состояниями; б - структура поверхности $Ti(0001)$ с возможными позициями азота на поверхности и в подповерхностных октаэдрических междоузлиях; в - РФД-проекция для полосы N_{II} , г - РФД-проекция для полосы N_I , д - SSC-расчет РФД $N\ 1s$ для позиции азота в октаэдрическом междоузлии поверхности $Ti(0001)$

Для того, чтобы определить структурные позиции двух форм азота были выполнены РФД-эксперименты для каждой из наблюдаемых полос N1s-азота и проведены расчеты возможных структурных позиций азота в приближении однократного рассеяния фотоэлектронов (SSC-расчеты). Оказалось, что основное электронное состояние N_I (рис.23а) соответствует атомам азота, локализованным под первым поверхностным слоем титана в октаэдрических междоузлиях. В этом случае фотоэлектроны, эмитированные с атомов N_I с энергией 850 эВ формируют дифракционные максимумы в направлениях N-Ti-связей с атомами титана, расположенными в первом поверхностном слое. За счет блочной структуры Ti-монокристалла, дифракционная картина характеризуется симметрией не третьего, а шестого порядка.

Атомы азота N_{II} , расположенные на поверхности титана, не создают выраженной РФД-картины, последняя формируется за счет обратного рассеяния $N1s$ -фотоэлектронов от подложки $Ti(0001)$. Таким образом, с помощью РФД удалось определить позиции азота на поверхности титана и оценить концентрацию N в каждом из выделенных центров адсорбции. Это помогло, в конечном итоге, построить феноменологическую модель взаимодействия азота с поверхностью титана в вакууме.

Сводка некоторых наиболее интересных примеров использования фотоэлектронной дифракции для исследования чистых поверхностей монокристаллов металлов, различных интерфейсов, адсорбции газов на поверхности твердых тел и т.д. дана в обзорных работах.

Пример реализации РФД на лабораторном спектрометре.

На рис.24 показана схема РФД- эксперимента на спектрометре VG ESCALAB Mk II, используемая в ИХТТ УрО РАН. В данном приборе положение рентгеновского источника и анализатора электронов относительно образца фиксировано, угол между ними составляет 50° . Для получения полных 2π -дифракционных проекций достаточно организовать вращение образца по азимутальному (φ) и полярному (θ) углам и уменьшить телесный угол сбора фотоэлектронов (Ω).

Последнее осуществляется, например, выключением фокусирующих линз – в этом случае телесный угол определяется расстоянием от образца до анализатора (~ 600 мм) и размером входной щели анализатора (3 мм). В результате удастся уменьшить телесный угол сбора фотоэлектронов с $\sim 25^\circ$ до $\sim 1^\circ$; при этом, однако, интенсивность сигнала фотоэмиссии падает почти на два порядка.

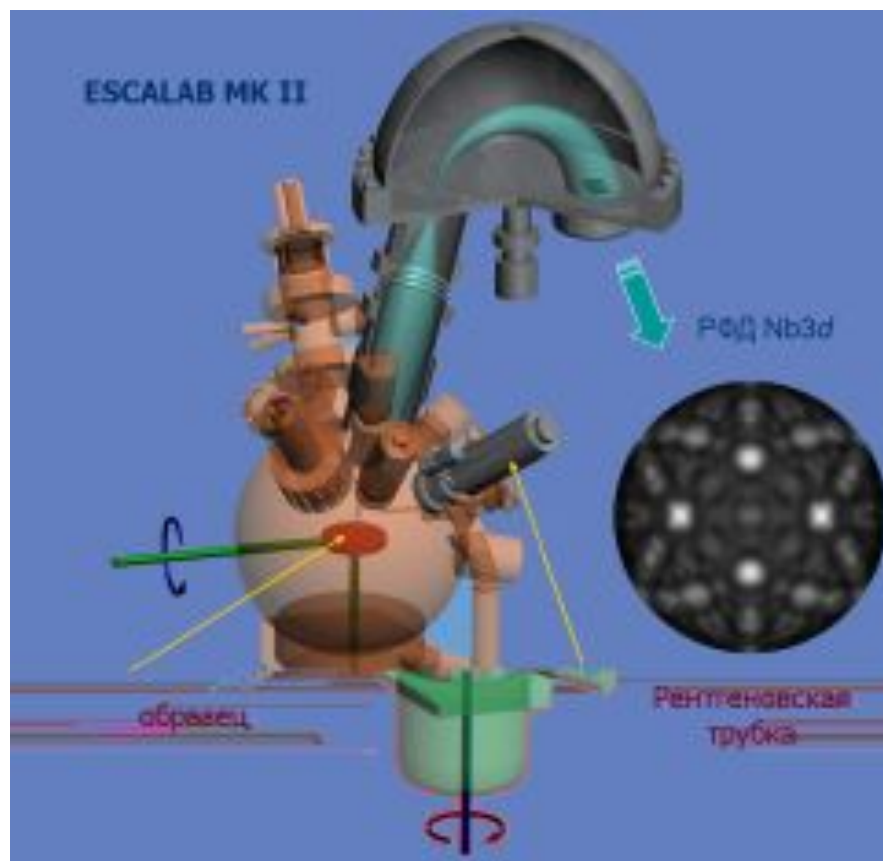


Рис.24. Схема реализации метода РФД на спектрометре VG ESCALAB Mk II

Описанный способ прост и позволяет без труда менять режим РФЭС с усреднением по углу на РФД-методику с угловым разрешением. РФД-эксперимент проводят следующим образом. При фиксированном полярном угле θ осуществляется сканирование по азимутальному углу φ от 0° до 360° с шагом $\Delta\varphi$, например, 2.5° в (случае известной симметрии кристалла диапазон сканирования может быть уменьшен). Затем полярный угол меняется (также на 2.5°) и сканирование по азимутальному углу повторялось, диапазон исследуемых полярных углов обычно составляет $0-70^\circ$ относительно нормали к поверхности. В случае РФД с разрешением химических (или магнитных) состояний угловое вращение образца совмещается с записью РФЭС спектров интересующего элемента в каждой точки (θ, φ) . В результате получается массив, примерно, из 5000 фотоэлектронных спектров.

Каждый спектр разлагается на составляющие, ответственные за неэквивалентные формы элемента, определяется интенсивность каждой полосы, и строятся массивы интенсивности отдельных состояний $I(\theta, \varphi)$. В итоге создаются 2π -дифракционные проекции неэквивалентных состояний выделенных элементов.

Более эффективный вариант РФД-эксперимента используется профессором Федлей (Беркли, США). В его лаборатории перед фокусирующими линзами устанавливают ячеистый коллиматор, представляющий собой набор тонкостенных трубок малого диаметра или многоканальную пластину. Поскольку эмиссия фотоэлектронов происходит практически со всей площади образца, то коллиматор дает ограничение телесного угла без катастрофического снижения интенсивности сигнала. Например, пакетный коллиматор из 337 трубок диаметром 0.5 мм, длиной 10 мм и толщиной стенок 30 мкм пропускает через себя до 84% фотоэлектронов с угловым разрешением $\alpha \pm 1.3^\circ$ (половина величины телесного угла сбора фотоэлектронов).

Снижение интенсивности сигнала фотоэмиссии в 40-100 раз отчасти удастся компенсировать повышением энергии пропускания анализатора с электронов U_p с 10-20 эВ до 100-200, а также использованием многоканальной пластины или нескольких вторичных электронных умножителей регистрации фотоэлектронов на выходе энергоанализатора. Увеличение U_p , однако, приводит к уширению РФЭС-спектров, что затрудняет получение химической информации о состоянии атомов, выбранных в качестве эмиттеров электронов. Такой вариант РФД используется и многими лабораториями, однако требует дополнительных технических решений по перемещению коллиматора в камере спектрометра при смене режимов РФЭС и РФД, поскольку при исследовании поверхностей монокристаллов одинаково важно добиваться как высокого углового разрешения в РФД-методе, так и максимального снижения угловых эффектов, например при количественных РФЭС измерениях состава поверхности.

Стандартный РФЭС-спектрометр можно использовать для построения РФД-картин, выполнив два основных условия: уменьшить угол сбора фотоэлектронов организовать вращение образца по полярному и азимутальному углам. Последнее делается с помощью манипуляторов (рис.25), которые управляются с компьютера через механические приводы. Сложность заключается в многофункциональности держателя образца: образец должен свободно перемещаться из камеры анализатора в соседние камеры и наружу из спектрометра, он должен находиться под потенциалом земли при записи спектров, охлаждаться или нагреваться в зависимости от поставленной задачи, прецизионно перемещаться внутри камеры в x-y-z-направлениях. Поэтому организовать вращение образца, особенно на 360° вокруг оси нормали, достаточно сложно.



Рис.25. Держатели образцов, используемые для РФЭС УР- и РФД-экспериментов: организуется вращение образцов по азимутальному и полярному углам

В настоящее время созданы специализированные спектрометры для проведения экспериментов РФЭС с угловым разрешением и фотоэлектронной дифракции. Например, прибор Theta Probe (Thermo Scientific) (рис.26) позволяет одновременно записывать фотоэлектронные спектры в диапазоне полярных углов 60° используя 96 угловых каналов и 110 каналов для записи спектров. Для построения 2π -проекций РФД с разделением химических состояний здесь необходимо организовать всего один поворот образца вокруг оси нормали. Имеющееся программное обеспечение позволяет быстро разложить фотоэлектронные спектры на составляющие и построить для них РФД-проекции.



Рис.26. Спектрометр Theta Probe (Thermo Scientific)

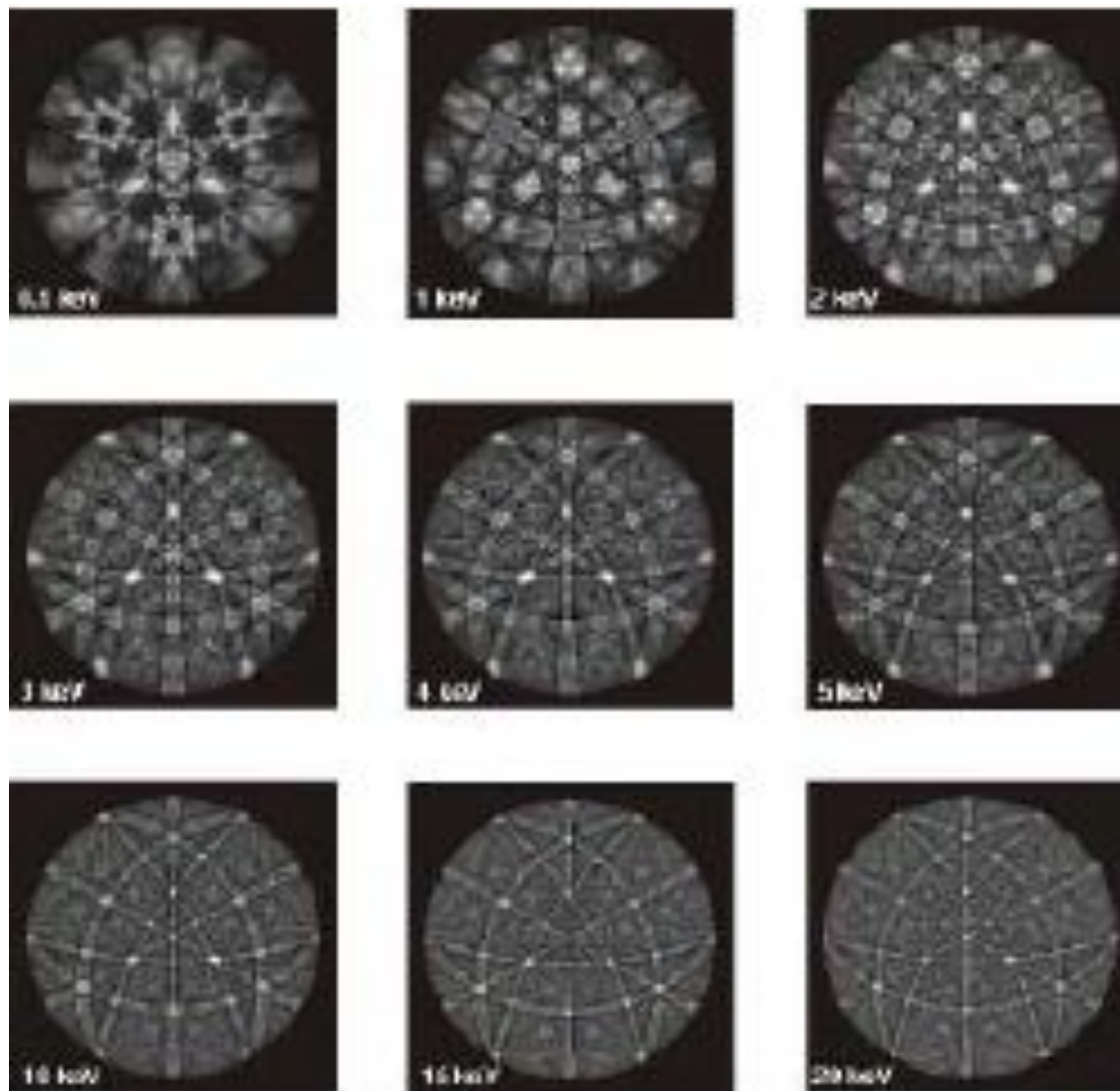
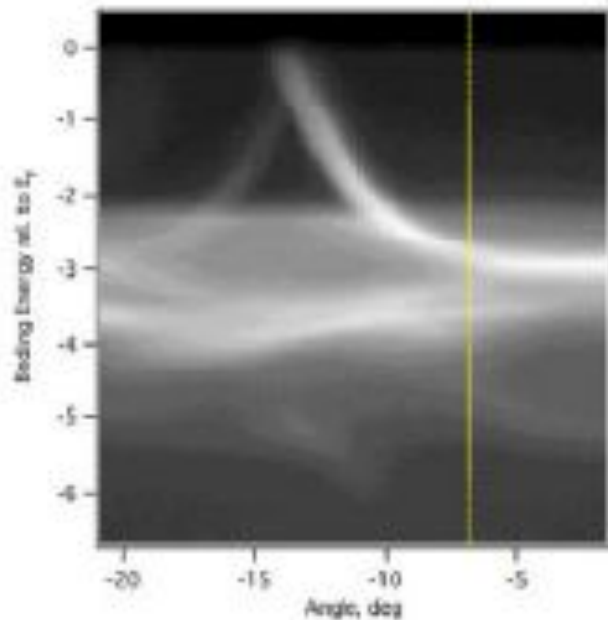


Рис.26. Расчеты РФД-картин фотоэлектронной дифракции поверхности $C(111)$ алмаза для энергий фотоэлектронов 0.5–20 кэВ.

Однако, в настоящее время еще не проводились измерения фотоэлектронной дифракции для таких высоких энергий, хотя возбуждение РФД жестким рентгеном открывает дополнительные аналитические возможности в изучении объемных свойств материалов. Можно, однако, показать некоторые такие возможности с помощью модельных расчетов. На рис.27 показаны примеры расчетных РФД-картин поверхности $C(111)$ алмаза для энергий фотоэлектронов 0.5-20 кэВ. Хорошо видно, что с ростом энергии фотоэлектронов выше 1000 эВ в РФД-картинах начинают усиливаться длиннопериодные брегговские эффекты, известные как полосы Кикучи. Интенсивность и форма этих полос, а также их ширина, равная удвоенному углу Брегга, несут информацию о структуре твердого тела. Можно предположить, что в ближайшем будущем РФД высоких энергий фотоэлектронов будет широко использоваться.

a



б

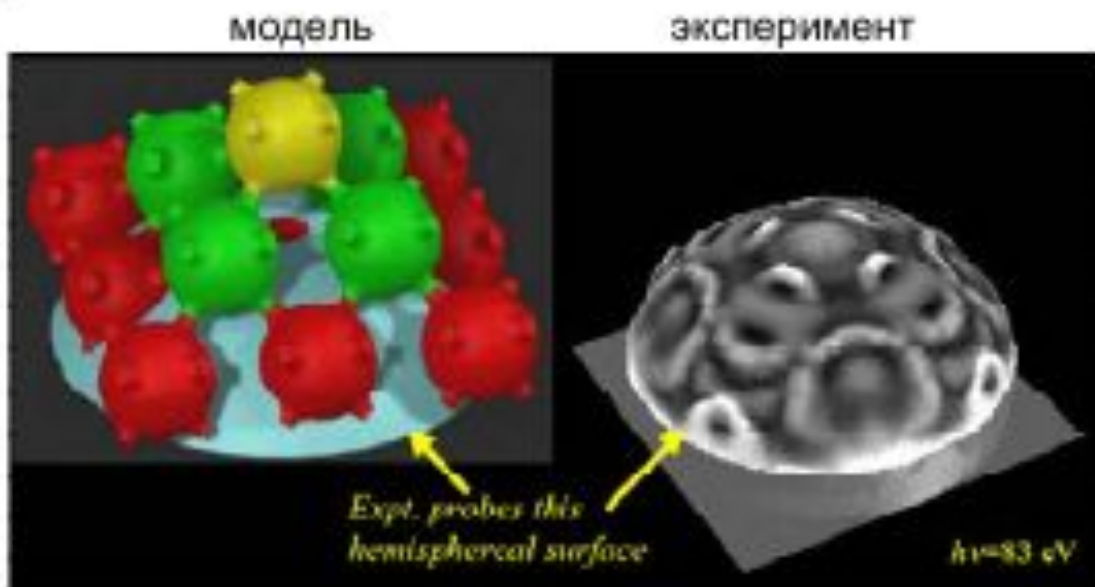


Рис.27. Пример построения карты дисперсии зон и поверхности Ферми Cu(100) на основе данных РФЭС УР

В качестве последнего примера использования рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением и ее структурной составляющей - фотоэлектронной дифракции приведем исследования электронной структуры твердых тел. В этом случае детально изучается энергетическая структура валентных электронных состояний, которая определяет химическую связь элементов в твердом теле и, в конечном итоге, все физико-химические свойства исследуемого вещества. Поскольку химические связи в кристаллической решетке носят направленный характер, то перед экспериментаторами ставится задача записать электронную плотность валентных состояний во всех направлениях над поверхностью образца и энергиях от уровня Ферми до 5-10 эВ.

Другими словами, в режиме РФД, когда угловое разрешение спектрометра велико, записываются спектры валентной полосы с очень хорошим энергетическим разрешением и шагам сканирования по энергии. В результате строятся карты дисперсии энергетических зон (рис.27 а), определяющие плотность электронных состояний кристалла в обратном k -пространстве. Если зафиксировать энергию регистрируемых фотоэлектронов на уровне энергии Ферми, то результирующая картина в обратном пространстве дает поверхность Ферми (рис.27 б). Полученные результаты удобно сопоставлять с теоретическими зонными расчетами и судить о природе электронного строения и химической связи в исследуемом кристалле.

Экспериментальные возможности методов фотоэлектронной спектроскопии и фотоэлектронной дифракции :

- поверхностная чувствительность, глубина анализа РФЭС и РФД варьируется от 0.1 до 10 нм;
- качественный и количественный элементный анализ кроме H и He;
- химический состав и химическая связь;
- атомная структура поверхности;
- электронная и магнитная структура валентной зоны;
- концентрационное профилирование элементов по глубине с использованием Ar^+ -распыления;
- латеральное распределение элементов на поверхности с разрешением 10 мкм.

Дальнейшее развитие методов фотоэлектронной спектроскопии и дифракции видится в нескольких направлениях:

- Повышение латерального и углового разрешения РФЭС УР-спектроскопии;
- Использование в лабораторных спектрометрах нескольких монохроматизированных рентгеновских источников с разными энергиями возбуждения (от ультрафиолета до 5-8 кэВ);
- Использование жесткого рентгеновского излучения синхротронных источников для проведения экспериментов РФЭС с угловой зависимостью и РФД;
- Программное обеспечение для расчетов фотоэлектронной дифракции и фотоэлектронной голографии;
- РФЭС и РФД - эксперименты при экстремально низких температурах;
- Повышение скорости РФД-эксперимента.