

# **СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ: ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ И ДИФРАКЦИЯ, СТМ-МИКРОСКОПИЯ**

**М.В.Кузнецов**

Институт химии твердого тела УрО РАН  
Екатеринбург 2010

# СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ: ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ И ДИФРАКЦИЯ, СТМ-МИКРОСКОПИЯ

В настоящем разделе дан обзор современных методов исследования поверхности твердых тел. В качестве примера рассмотрены ключевые методы, представляющие три условных направления анализа поверхности: спектроскопию (РФЭС, ЭОС), дифракцию (РФД, ДМЭ) и микроскопию (СТМ, АСМ). Совместно данные методы позволяют изучать химический состав и структуру поверхности, исследовать электронную структуру твердых тел, получать изображения поверхности с атомарным разрешением, манипулировать атомами на поверхности и изучать процессы, протекающие на поверхности.

## 1. Методы анализа поверхности

Что мы называем поверхностью? По-видимому, корректно называть поверхностью несколько атомных слоев твердого тела толщиной  $\sim 1$  нм, которые расположены на границе раздела твердого тела с вакуумом, газом, жидкостью, другим твердым телом (рис.1). 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, можно говорить о существовании поверхностных фаз – тонких слоев на поверхности материалов, находящихся в термодинамическом равновесии с объемом. По сути это сверхтонкий слой, обладающий 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) можно говорить о свойствах и характеристиках объема материала.

Зачем нужно изучать поверхность в “микро- и даже нано- масштабе”? Если обобщить одним словом, то мотивация исследований, кроме чисто фундаментального интереса - это нанотехнологии, одно из приоритетных направлений современной науки и техники. В первую очередь к этой области относят электронику и лазерную полупроводниковую оптику, гетерогенный катализ, различные сорбенты и высокодисперсные системы, порошковую металлургию, композиционные материалы и т.д. Возможно, здесь можно говорить о геномной инженерии и медицине, хотя это свои важные и невероятно широкие области. Суть нанотехнологий заключается в использовании специфических свойств наноматериалов и применение этих свойств в различных инновационных проектах.

Что связывает нанотехнологии и поверхность, которую мы собираемся изучать? Размер атома и межатомные расстояния в кристаллической решетке – десятки доли нанометра, параметр кристаллической ячейки (определяющей фазу и, следовательно, свойства вещества) от десятых нанометра до единиц и даже десятков нанометров. Если представить частичку вещества в виде шара, состоящего из атомов (маленьких шариков) с плотной упаковкой, то при размере частицы 50 нм доля атомов на поверхности к общему числу таковых в частице составит менее 1 %, при диаметре 10 нм эта величина возрастает до  $\sim 7$  %, при диаметре 2 нм – 40 %. То есть в области частиц до 10 нм роль поверхности чрезвычайно высока. Это подтверждается многочисленными исследованиями: например, в катализе, где все процессы протекают исключительно на поверхности. Здесь стремятся максимально диспергировать материал катализатора с целью увеличить рабочую поверхность последнего. Однако оказалось, что при достижении размера частиц (например, платины или серебра) до и ниже 5 нм, каталитический выход реакции падает. Также в этой области меняется проводящие свойства металлов, проводимость падает. Понижается также температура плавления, микротвердость, напротив, возрастает, изменяются магнитные свойства.

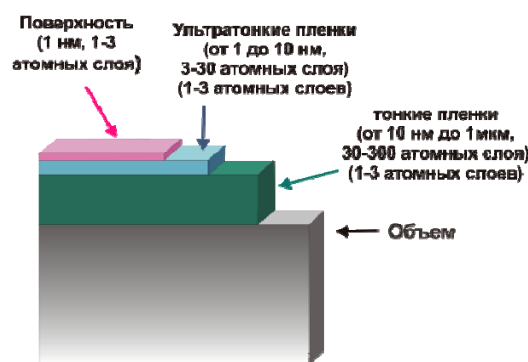


Рис.1 Поверхность, тонкая пленка, покрытие, объем твердого тела

Очевидно, что традиционные аналитические методы не подходят для изучения поверхности. Если взять образец площадью  $1 \text{ см}^2$ , то на его поверхности окажется порядка  $10^{15}$  атомов. При наличии 1% примеси на поверхности чувствительность прибора должна составлять  $10^{13}$  атомов. Напомним, что в  $1 \text{ см}^3$  жидкого образца находится  $\sim 10^{22}$  молекул и  $10^{13}$  молекул составляет 1ppb чувствительности, что чрезвычайно мало. Это объясняет, почему такой популярный и распространенный спектральный метод как ЯМР (предел обнаружения  $10^{19}$  молекул) не может быть применен для изучения поверхности за исключением образцов с очень развитой поверхностью.

Чтобы представить масштаб, в котором приходится работать исследователям в области *surface science* приведем следующий простой пример: обнаружить наноразмерную структуру на поверхности образца размером  $1 \text{ см}^3$  сопоставимо с поиском швейной иголки, но не в стоге сена, а на вершине Эвереста (рис.2).

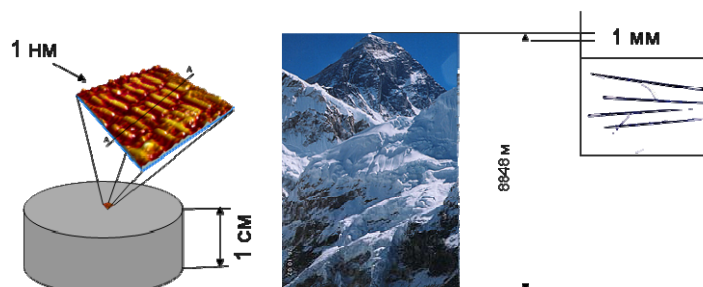


Рис.2 Наноструктуры NbO на поверхности Nb(110), швейная иголка и гора Эверест.

Если допустить, что техника с уникально высокой чувствительностью вскоре будет создана, то возникает другая серьезная проблема, связанная с разделением сигналов от поверхности и объема образца. В принципе, здесь возможны два варианта, когда: *i*) сигнал от поверхности спектрально сдвинут относительно сигнала от объема и можно настроить детектирующую систему прибора на слабую линию поверхности на фоне интенсивной полосы от объема; или *ii*) сигнал от объема слаб по сравнению с поверхностной составляющей и им можно пренебречь. Именно второе приближение используется в большинстве современных методов анализа поверхности, например фотоэлектронной и Оже-спектроскопии (РФЭС и ЭОС), вторичной масс-спектрометрии (ВИМС), дифракции медленных электронов (ДМЭ), сканирующей туннельной или атомно-силовой микроскопии (СТМ и АСМ) и др. Данные методы называются поверхностно чувствительными и ниже речь пойдет именно о них.

Но прежде обсудим известную диаграмму, демонстрирующую аналитические возможности современных методов (рис.3) и посмотрим, где на ней находятся методы для анализа поверхности. Здесь по оси абсцисс отложен размер анализируемого пятна, а по оси ординат – предел чувствительности метода, цветом обозначены возможности методов анализировать химическую связь, определять элементный состав и визуализировать объект исследования. Видно, что с точки зрения пространственного разрешения лидируют методы СТМ-микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии; данные методы позволяют видеть атомы, однако не дают информации о составе анализируемого объекта. Вторичная масс-спектрометрия (ВИМС) и газовая хроматография (GCMS), напротив, обладают очень высокой элементной чувствительностью, но их пространственное разрешение пока не превышает 100 нм (для ВИМС).

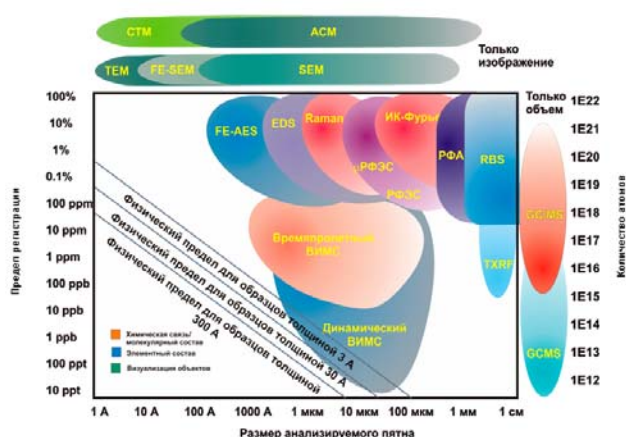


Рис.3. Аналитические возможности ряда современных методик: *CTM* – сканирующая Туннельная Микроскопия; *АСМ* – атомно-силовая микроскопия; *ТЕМ* – просвечивающая электронная микроскопия; *FE-SEM* – сканирующая электронная микроскопия с полевой Эмиссией; *SEM* – сканирующая электронная микроскопия; *FE-AES* – электронная Оже-спектроскопия с полевой эмиссией; *EDS* – энергодисперсионный анализ; *Raman* – Рамановская спектроскопия; *ИК-Фурье* – инфракрасная спектроскопия; *РФА* – рентгенофазовый анализ; *RBS* – Резер-фордовское обратное рассеяние; *РФЭС* – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; *ВИМС* – вторичная ионная масс-спектрометрия; *TXRF* – рентгеновский флуоресцентный анализ; *GC/MS* – газовая хроматография/масс-спектрометрия

Отметим, что имеется физический предел, связывающий пространственное разрешение и чувствительность методов (на диаграмме отмечен линией для образцов разной толщины): чем меньше размер анализируемого пятна, тем с меньшей точностью можно определить состав образца. Хотя следует признать, что предел чувствительности обнаружения примеси в 1% при размере анализируемого пятна  $1 \text{ Å}$  выглядит впечатляющим. Особое внимание следует уделить методам, позволяющим извлекать информацию

о химической природе вещества и его электронной структуре. Здесь вне конкуренции стоит метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Представленная диаграмма не выделяет поверхностно чувствительные методы среди прочих, показывая, что данные методы органически встроены в общий ряд аналитических подходов. Но если внимательно проанализировать методики, выделенные на диаграмме, можно отметить один общий момент, свойственный большинству из них. Речь идет о глубоком вакууме, при котором проводятся эксперименты. Действительно, физические принципы требуют глубокий вакуум (не хуже  $10^{-6}$  мм.рт.ст.) в методах просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии и сверхвысокий вакуум ( $\sim 10^{-10}$  мм.рт.ст.) в методах, которые мы определяем как поверхностно чувствительные. Причин для организации эксперимента в условиях глубокого вакуума две: *i*) сохранение чистоты поверхности исследуемого образца и *ii*) длина свободного пробега частицы в газовой среде. Из приведенной ниже таблицы 1 видно, что при давлении газа, например,  $10^{-3}$  мм.рт.ст. (низкий вакуум) длина свободного пробега частицы (например, вылетевшего с поверхности электрона) составляет всего 50 мкм и в течение одной миллисекунды на чистой поверхности образуется монослой адсорбата.

Таблица 1. Градация степеней вакуума

Степень вакуума	Давление (мм.рт.ст.)	Плотность газа (молекул $\text{м}^{-3}$ )	Средняя длина пробега частицы в газовой среде (м)	Время/ML (сек.)
Атмосфера	760	$2 \times 10^{25}$	$7 \times 10^{-8}$	10-9
Низкий вакуум	1	$3 \times 10^{22}$	$5 \times 10^{-5}$	10-6
Средний вакуум	$10^{-3}$	$3 \times 10^{19}$	$5 \times 10^{-2}$	10-3
Высокий вакуум	$10^{-6}$	$3 \times 10^{16}$	50	1
Сверхвысокий вакуум	$10^{-10}$	$3 \times 10^{12}$	$5 \times 10^5$	$10^4$

Понятно, что этих условиях невозможно получить информацию о составе и структуре поверхности. Только в условиях вакуума лучше  $10^{-10}$  мм.рт.ст. можно сохранить поверхность образца чистой в течение эксперимента и нивелировать потери от упругих и неупругих столкновений частиц, эмитированных из образца с молекулами газовой фазы. Нельзя также забывать, что в научном оборудовании используются потенциалы в десятки кэВ и при низком вакууме реально возникновение электрических пробоев, что крайне нежелательно.

В целом, важно понять, что в настоящее время нет единого универсального метода, который позволил бы решать все задачи, связанные с поверхностью. Принято полагать, что для полного понимания проблемы поверхности следует использовать набор взаимно дополняющих методов. Например, сочетая методы дифракции медленных электронов (ДМЭ), электронной оже-спектроскопии (ЭОС), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), вторичной масс-спектрометрии (ВИМС) и сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) оказывается возможным получить комплексную информацию о структуре, составе и химическом состоянии поверхности.

Можно пофантазировать и мысленно построить прибор, который позволял бы всесторонне изучать поверхность. Подобно кухонному комбайну он должен сочетать в себе ряд методик, взаимно дополняющих друг друга. Какую информацию о веществе важно получить в первую очередь? Во-первых, следует визуализировать изучаемый объект. Во-вторых, узнать его кристаллическую структуру; в третьих, - определить элементный состав, в четвертых, - установить химическую природу вещества. Далее интересно было бы изучить электронную структуру объекта и свойства: электрические, магнитные, прочностные, оптические и т.д. И главное, следует организовать процесс синтеза непосредственно в приборе в условиях глубокого вакуума, чтобы можно было изменяя условия синтеза установить энергетические характеристики формирования создаваемых объектов.

Поскольку мы имеем дело с ультрамалыми количествами вещества, важно создать сверхчистые условия проведения эксперимента. Для этого, как уже отмечалось, необходим вакуум на уровне  $10^{-10}$  мм.рт.ст. и ниже. Подобный вакуум, отметят скептики, сильно ограничит манипуляции с образцом, объем камеры не достаточно велик, особенно, когда речь пойдет о промышленном производстве. Оптимист заметит, что для научных изысканий места достаточно, а для промышленных задач у него на примете есть подходящая камера, совсем недалеко от отсюда, километров двести вверх. Действительно, если говорить о перспективе, то космос – идеальное место для синтеза сверхчистых материалов, создания пленок и гетероструктур на их основе.

Таким образом, исследовательский комплекс должен работать в условиях глубокого вакуума. Второе условие, прибор должен содержать несколько независимых отсеков. Это камеры для подготовки поверхности образцов и различных методик синтеза, аналитические камеры для исследовательских методов



и шлюзовая камера быстрого ввода-вывода образцов из атмосферы. В качестве примеров подобных приборов можно назвать создаваемые в настоящее время системы Нанофаб 100 (NT-MTD, Россия) и Multi-Module Cluster tool (Omicron, Германия) (рис.4).

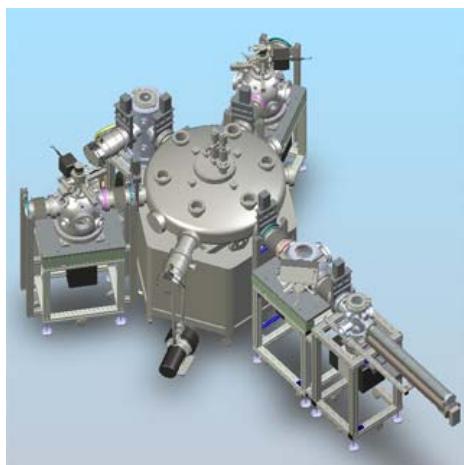


Рис.4. Системы Нанофаб 100 (NT-MTD, Россия) и Multi-Module Cluster tool (Omicron, Германия)

В данной лекции мы оставим за рамками методики синтеза, выделив такие из них как эпитаксиальный рост пленок при термическом, электронном или лазерном испарении, ионные методы осаждения пленок или покрытий, химические методы осаждения из газовой фазы, ионную имплантацию и т.д. Ниже мы кратко остановимся на описании нескольких наиболее популярных методов анализа поверхности и пленок на поверхности, а именно:

- РФЭС УР – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением;
- ОЭС – оже-электронная спектроскопия;
- ВИМС – вторичная масс-спектрометрия;
- ДМЭ – дифракция медленных электронов;
- СТМ – сканирующая туннельная микроскопия.

## 2. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия ведет свое начало от первого наблюдения фотоэлектронного эффекта Герцем (1887 г.), теоретическое объяснение этому явлению дал А. Эйнштейн в 1905 году. История развития метода фотоэлектронной спектроскопии хорошо описана в М.П.Сихом и Д.Бриггсом [1], а также Л.Н.Мазаловым в обзоре для соросовского журнала [2]. Ниже я привожу отрывок из этого обзора [2], касающийся истории РФЭС-метода.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия фактически зародилась в те далекие годы при исследованиях фотоэлектрического эффекта, в ходе которых рентгеновские лучи применяли для возбуждения фотоэлектронов. Так, 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). В то время идеальными возможностями для проведения таких исследований обладала лаборатория Резерфорда в Манчестере (Англия), которая занималась исследованием ядра, в частности исследованием  $\beta$ -лучей (электронов), испускаемых радиоактивными веществами. Первые эксперименты по изучению рентгеноэлектронных спектров были осуществлены Мозли, Раулингтоном и Робинсоном еще до начала первой мировой войны. В 1914 году Резерфорд сделал первый шаг к выводу основного уравнения РФЭС, которое впоследствии было приведено к виду  $E_{кин} = h\nu - E_{св}$ . После войны Робинсон продолжил эти работы. В это время РФЭС рассматривалась как инструмент исследования структуры атома, дополняющий рентгеновскую спектроскопию, и в связи с успехами последней метод не получил должного развития.

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. Работа Стейхарда на соискание степени доктора философии была озаглавлена пророчески: "Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия для химического анализа". 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 [1-5], 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.5. Под действием кванта света из вещества выбиваются электроны, энергия кванта  $h\nu$  в соответствии с законом сохранения энергии тратится на энергию ионизации  $E_{св}$  и сообщение этому электрону кинетической энергии ( $E_{кин} = mv^2/2$ ). Процесс фотоэлектронной эмиссии, как уже отмечалось, описывается уравнением

$$h\nu = E_{св.} + E_{кин.} + \phi, \quad (2.1)$$

где  $h\nu$  - энергия падающего кванта;  $E_{св.}$  - энергия связи валентного электрона или электрона остовного уровня;  $E_{кин.}$  - кинетическая энергия вылетевшего электрона после фотоэффекта;  $\phi$  - работа выхода материала спектрометра. Поскольку величины  $h\nu$  и  $\phi$  известны, а  $E_{кин.}$  определяется экспериментально, уравнение (2.1) позволяет легко рассчитать  $E_{св.}$ .

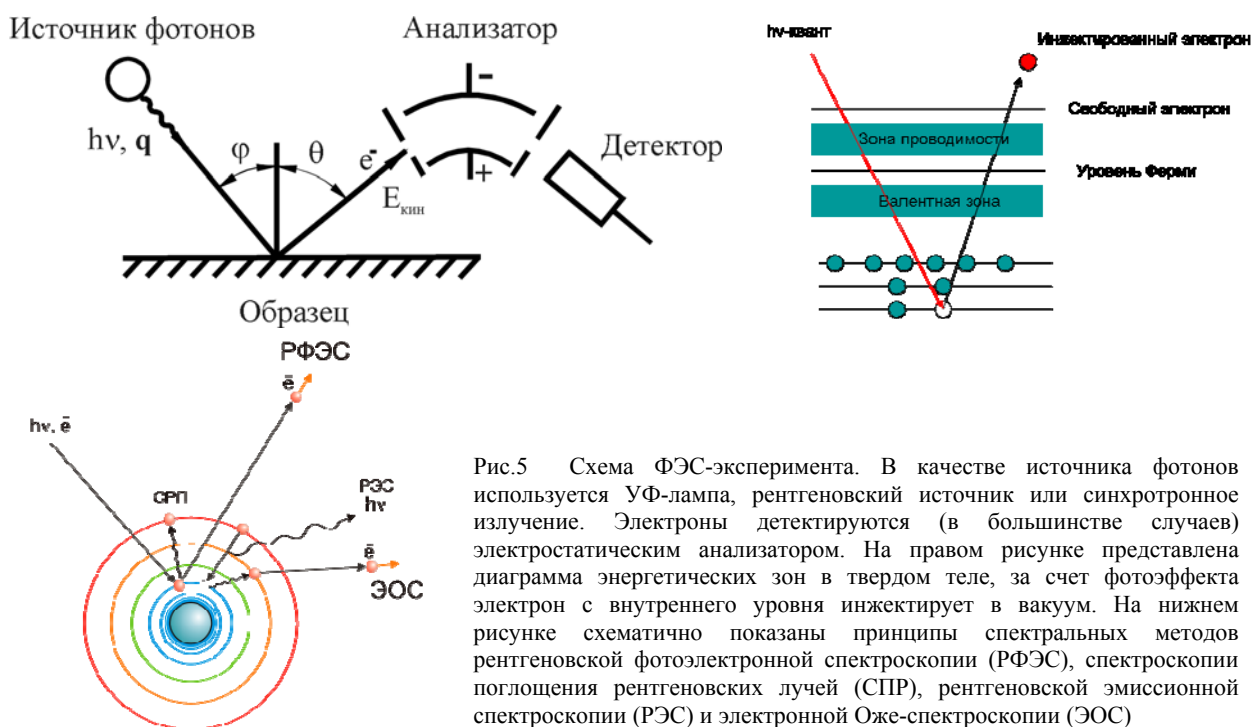


Рис.5 Схема ФЭС-эксперимента. В качестве источника фотонов используется УФ-лампа, рентгеновский источник или синхротронное излучение. Электроны детектируются (в большинстве случаев) электростатическим анализатором. На правом рисунке представлена диаграмма энергетических зон в твердом теле, за счет фотоэффекта 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.6 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  $\phi$ . 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).

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 аппаратной функции спектрометра.

На рис.7 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.

При использовании лабораторного рентгеновского, например,  $\text{Mg K}\alpha$  - 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

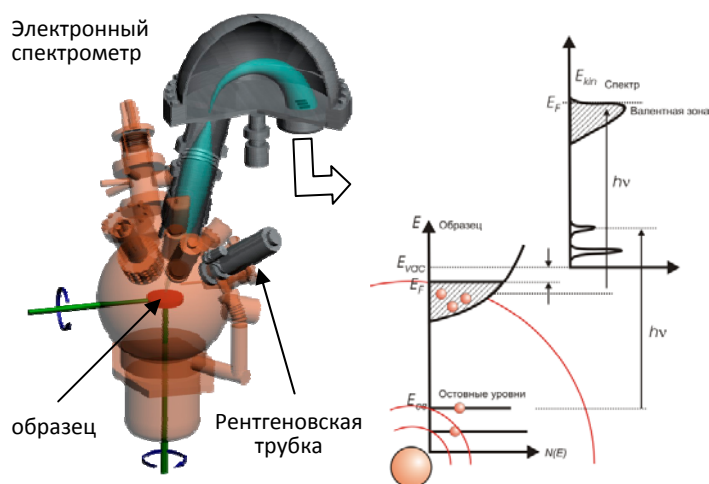


Рис.6 Конструкция электронного спектрометра ESCALAB МК II. Связь между диаграммой энергетических состояний электронов в твердом теле и энергетическим распределением электронов фотоэмиссии

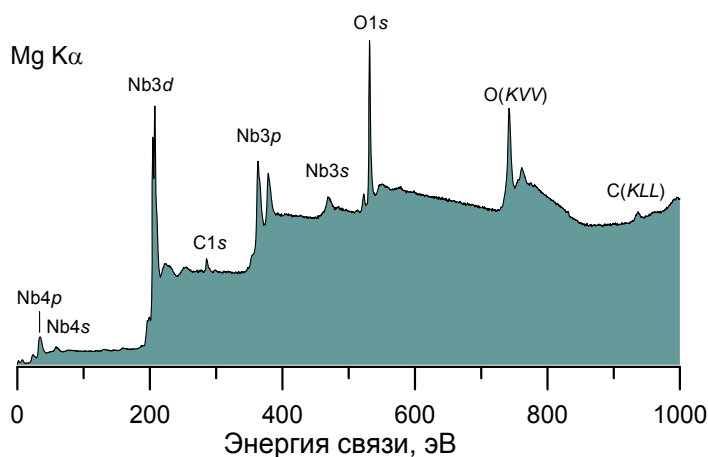


Рис.7 Обзорный РФЭС-спектр оксида NbO

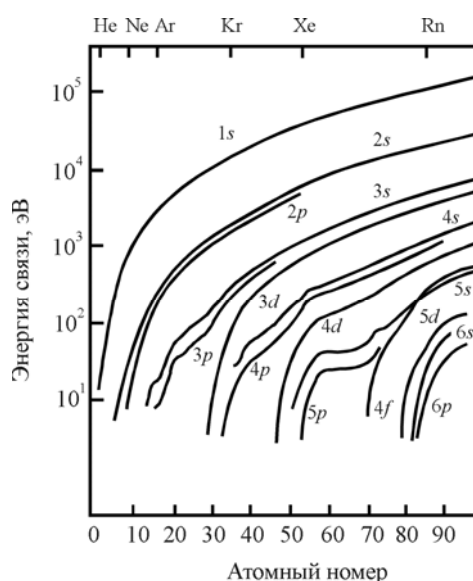


Рис.8 Энергии связи занятых электронных основных уровней для ряда элементов периодической системы [5]

(рис.8). 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. Обозначения РФЭС-спектров электронных уровней приведены в Табл.2 наряду с эквивалентными им рентгеновскими обозначениями.

Таблица 2 Спектроскопические обозначения в РФЭС

Квантовые числа			Рентгеновский индекс	Рентгеновский уровень	Спектроскопический уровень
N	L	J			
1	0	1/2	1	<i>K</i>	1s <sub>1/2</sub>
2	0	1/2	1	<i>L<sub>1</sub></i>	2s <sub>1/2</sub>
2	1	1/2	2	<i>L<sub>2</sub></i>	2p <sub>1/2</sub>
2	1	3/2	3	<i>L<sub>3</sub></i>	2p <sub>3/2</sub>
3	0	1/2	1	<i>M<sub>1</sub></i>	3s <sub>1/2</sub>
3	1	1/2	2	<i>M<sub>2</sub></i>	3p <sub>1/2</sub>
3	1	3/2	3	<i>M<sub>3</sub></i>	3p <sub>3/2</sub>
3	2	3/2	4	<i>M<sub>4</sub></i>	3d <sub>3/2</sub>
3	2	5/2	5	<i>M<sub>5</sub></i>	3d <sub>5/2</sub>
и т.д.					

Начиная с *p*-оболочек, РФЭС-спектры остовных уровней представляют собой дублеты, обусловленные спин-орбитальной *jj*-связью (см. рис.9). При *l*>0 возможны два состояния, различающиеся квантовым числом *j*=*l*±*s*. Разность энергий  $\Delta E_j$  этих двух состояний соответствует “параллельному” и “антипараллельному” расположению векторов спина и орбитального углового момента электрона.

Величина энергетического расщепления может достигать несколько электронвольт; она увеличивается с уменьшением *l* при постоянном *n* (на рис.7. для ниобия расщепление 3*p*>3*d*), а также зависит от химического состояния элемента. Соотношение пиков в дублете определяется отношением их степени вырождения (2*j*+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 остовных уровней и соотношение интенсивностей пиков часто оказываются полезны при интерпретации элементов в многокомпонентных соединениях.

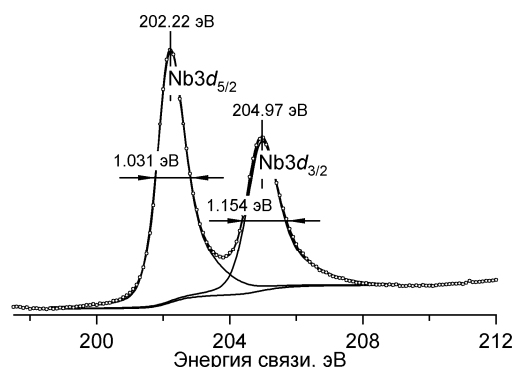


Рис. 9. Фотоэлектронный спектр Nb3*d*-электронного уровня ниобия

Одной из важных характеристик фотоэлектронных спектров является ширина РФЭС- линий на половине высоты (ШПВ), которая включает в себя собственную ширину внутреннего уровня ( $\Delta E_c$ ), ширину линии рентгеновского источника фотонов ( $\Delta E_x$ ) и разрешение анализатора электронов ( $\Delta E_a$ ):

$$(\Delta E)^2 \approx (\Delta E_c)^2 + (\Delta E_x)^2 + (\Delta E_a)^2 \quad (2.2)$$

В лабораторных источниках ширина рентгеновских линий составляет ~0,68 эВ для Mg K<sub>α</sub> и ~0,83 эВ для Al K<sub>α</sub>, использование монохроматора позволяет уменьшить эту величину до ~0,2 эВ, хотя при этом значительно снижается интенсивность сигнала. Разрешающая способность анализатора электронов ( $\Delta E_a$ ) 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 ШПВ вклад  $\Delta E_x$  от рентгеновской линии Mg K<sub>α</sub>, то оставшаяся часть приходится на собственную ширину остовного уровня Ag 3*d*<sub>5/2</sub> и разрешение анализатора. Ширина линии остовного уровня отражает неопределенность времени жизни состояния иона, образующегося после фотоэмиссии. Самые узкие остовные уровни серебра, например Ag 3*d* имеют время жизни между 10<sup>-14</sup> и 10<sup>-15</sup> с, в то время как самые широкие (например Ag 3*s*) – близкое к 10<sup>-15</sup> с и даже несколько меньше. В результате значения *E<sub>c</sub>* 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 РФЭС-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. Подробно сателлитная структура РФЭС обсуждается в работах [1,3,6,7].

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 MgK $\alpha$ - 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 ( $\alpha$ ) определяемый как сумма энергии связи фотоэлектронной линии изучаемого элемента и кинетической энергии соответствующей оже-линии. Параметр  $\alpha$  не зависит от зарядки образца и чувствителен к химическому состоянию элемента.

**Химический сдвиг.** Благодаря работам К.Зигбана [8] установлено, что при переходе от одного химического соединения к другому происходит химический сдвиг внутренних электронных уровней  $\Delta E_{cv}$ . 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 [1,3]:

$$E_{cv} = kQ + V + L - E_{rel} \quad (2.3)$$

где  $E_{cv}$  – 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;  $E_{rel}$  – энергия релаксации (внутренняя и внешняя), вызванная поляризационным влиянием основных и валентных дырок на окружающие электроны.

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

$$\Delta E_{cv}(A, B) = k(Q^A - Q^B) + (V^A - V^B) - (E_{rel}^A - E_{rel}^B) \quad (2.4)$$

В большинстве случаев изменение знака  $\Delta E_{cv}$  при переходе от одного химического соединения к другому определяется изменением знака заряда  $\Delta Q$ , реже – изменением  $\Delta V$ . Последним членом в уравнении (2.4), связанным с релаксацией, часто пренебрегают, рассматривая только начальные состояния энергий систем. Это иногда приводит к ошибкам даже при качественной интерпретации результатов.

Чтобы лучше понять природу химического сдвига в РФЭС-спектрах рассмотрим простую схему. Представим молекулу из двух атомов: металла и неметалла, образующих химическую связь (рис.10). Связь формируется за счет переноса внешних электронов с атома металла на пустые незаполненные состояния неметалла. Как реагируют на это событие оставшиеся электроны, расположенные на внутренних оболочках двух атомов? 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  $\Delta E_{cv}$  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  $\Delta E_{cv}$  также определяется числом электронов, перешедших с металла на неметалл.

На рис.10 построена гипотетическая шкала энергий связи. В качестве точки отсчета взят уровень Ферми ( $E_{cv}=0$  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  $\Delta E_{cv}$  электронных уровней будет направлен в противоположную сторону от вектора переноса отрицательного заряда  $Q$ .

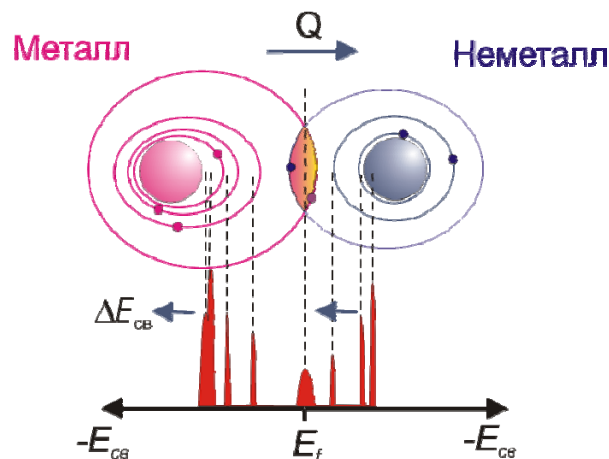


Рис.10. Схема, связывающая перенос заряда с атома металла на атом неметалла и химический сдвиг в РФЭС-спектрах внутренних электронов

В качестве примера корреляции между химическим сдвигом  $\Delta E_{cv}$  РФЭС-полос и эффективным зарядом на соответствующих атомах приведем систему Nb-O. На рис.11 представлены Nb3d-спектры металлического ниобия и оксидов NbO, NbO<sub>2</sub> и Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. На поверхности низших оксидов присутствует естественный слой пентаоксида Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> толщиной ~ 1 нм, соответствующие Nb3d-полосы удобно использовать в качестве репера при соотнесении Nb3d- и O1s-полос трех оксидов и Nb-металла.

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 Nb3d<sub>5/2</sub>-полос: 202.2 эВ для металлического ниобия, 204.4 для NbO, 206.4 эВ для NbO<sub>2</sub> и 207.9 эВ для Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Между составом (степенью окисления ниобия) и энергетическим положением Nb3d-уровня металла существует квазилинейная зависимость, позволяющая оценивать химическое состояние ниобия в соединениях последнего с кислородом.

Природа химического сдвига и методики его расчетов обсуждаются в работах [3,6], где приводятся также справочные данные по энергетическому положению основных уровней элементов в химических соединениях. Большую помощь в интерпретации РФЭС-спектров оказывают печатные и электронные варианты баз данных ЭС внутренних уровней элементов для различных соединений [4]. Наконец, для оценки химических сдвигов удобно использовать квантово-химические расчеты. Подобные расчеты, например, с использованием пакета программ Gaussian-03 в рамках модели малых кластеров дают вполне точные значения энергий связи внутренних электронных состояний и химические сдвиги при переходе от одного соединения к другому.

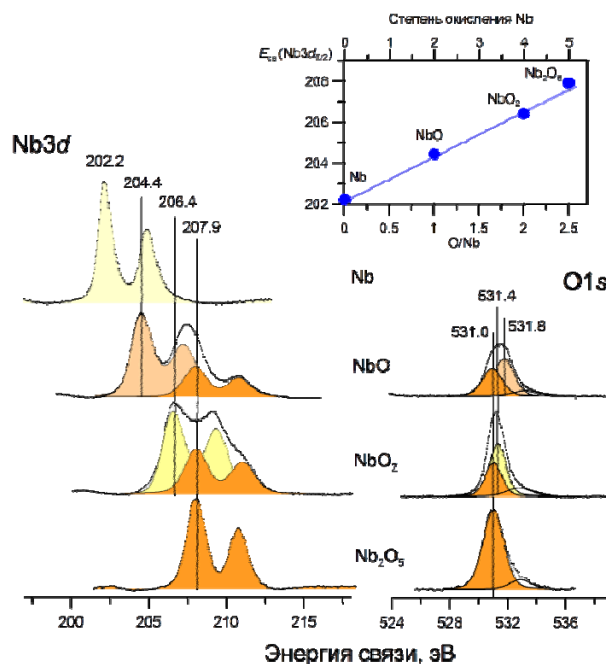


Рис.11. РФЭС Nb3d ниобия и O1s кислорода системы Nb-O: металлический ниобий, частично окисленные до высшего оксида поверхности NbO, NbO<sub>2</sub> и Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Вставка на рисунке: химический сдвиг уровня Nb3d<sub>5/2</sub> в зависимости от состава оксида и степени окисления ниобия

### 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 ( $\lambda$ ) 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.12 [1].

Как видим, 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  $Mg\ K_{\alpha}$ -возбуждении (1253.6 эВ) кинетическая энергия  $Ti\ 2p_{3/2}$ - фотоэлектронов составляет  $\sim 800$  эВ и следовательно, длина свободного пробега фотоэлектрона (см. рис.12) не превышает 15-20 Å, т.е. 3-4 параметра  $c$  решетки  $\alpha$ -титана. Конечно, фотоэлектроны вылетают без потерь и с глубин более одного  $\lambda$ , на рис.13 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  $\lambda$ , 85% - толщиной менее  $2\lambda$  и 95% - менее  $3\lambda$ .

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

Изменяя угол регистрации фотоэлектронов, можно варьировать глубину РФЭС-анализа, а из угловых зависимостей восстанавливать профили распределения элементов в приповерхностном слое. Преимущество РФЭС УР состоит в способности регистрировать не только атомы разного сорта, но и однопипные атомы, находящиеся в неэквивалентных химических формах. Например, если на поверхности металлического кремния находится тонкий слой оксида  $SiO_2$ , в спектрах кремния  $Si2p$ , записанных

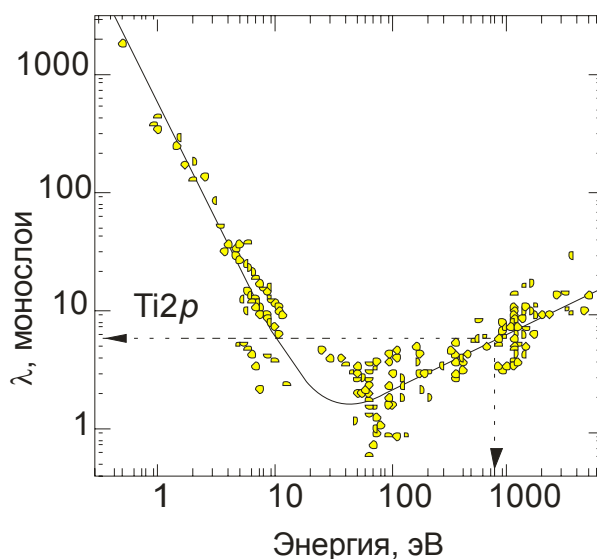


Рис.12 Зависимость длины свободного пробега электрона в твердом теле ( $\lambda$ ) от энергии электрона [1]

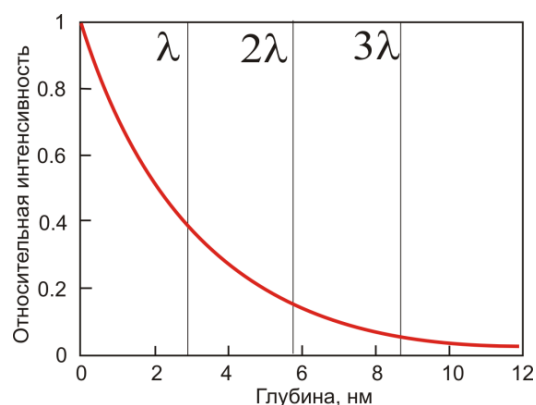


Рис.13. Зависимость интенсивности РФЭС-сигнала от длины свободного пробега  $\lambda$

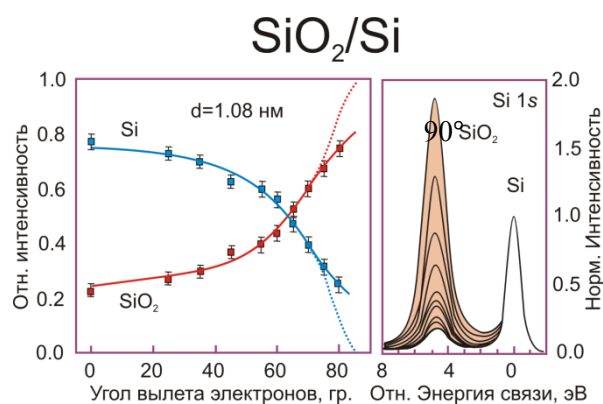


Рис.14. РФЭС  $Si2p$  поверхности кремния, покрытой тонким слоем оксида. При переходе к касательным углам возрастает чувствительность к поверхностным слоям

при разных углах вылета фотоэлектронов, присутствуют полосы от подложки и поверхностного оксида (рис.14). 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.

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 *Avantage Data System* для линейки электронных спектрометров VG Scientific (Thermo Scientific). На рис.15 показан пример использования такой программы для построения профиля гетероструктуры  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Имеются удобные программы в Интернет-ресурсах: <http://www.chemres.hu/aki/XMQpages/XMQhome.htm>.

Отдельный вопрос касается корректности и точности восстановления профиля из угловой зависимости РФЭС. Наиболее точные результаты получаются в случае ровных сменяющих друг друга пленок на идеальных кристаллах толщиной несколько нанометров. Гораздо сложнее восстановить профиль по глубине на порошках или поликристаллах с шероховатой поверхностью или когда поверхностные структуры представлены в виде островков со сменной степенью покрытия, или в случае протяженных интерфейсных зон твердых растворов и т.д. В любом случае для корректного восстановления концентрационного профиля полезно использовать алгоритм MEMSYS, использующего метод поиска максимума энтропии [9].

Если вернуться к рисунку 12, можно заметить, что с ростом энергии электронов величина  $\lambda$  также возрастает. Этот факт используют на спектрометрах в синхротронных центрах, где энергия падающего рентгеновского излучения может достигать 5-15 кэВ. В соответствии с уравнением (1.1) 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 [10]. 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.7), то можно заметить, что интенсивность РФЭС-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:

$$I = N\sigma D J \lambda A T \quad (2.5)$$

где:  $N$  – число атомов/см<sup>3</sup>;  $\sigma$  – сечение фотоионизации соответствующего электронного уровня, см<sup>2</sup>;  $D$  – эффективность детектора;  $J$  – поток рентгеновского излучения, фотон/см<sup>2</sup>-сек.;  $L$  – орбитальный симметричный фактор;  $\lambda$  – длина свободного пробега, см;  $A$  – площадь анализа, см<sup>2</sup>;  $T$  – функция пропускания анализатора.

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

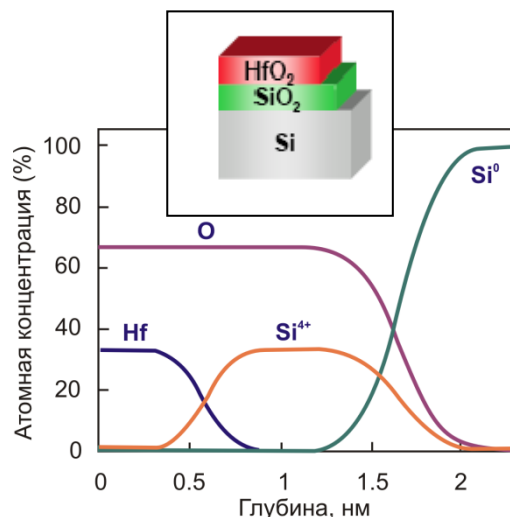


Рис.15. Восстановленный профиль гетероструктуры  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$  из данных РФЭС УР



$$\frac{C_A}{C_B} = T \cdot \frac{I_A}{I_B} \cdot \frac{\sigma_B}{\sigma_A} \quad (2.6)$$

В сложных соединениях атомную концентрацию отдельного элемента  $A$  наиболее часто определяют, как

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{S_A}{S_B} \cdot \frac{I_A}{I_B} \cdot \frac{\sigma_B}{\sigma_A} \quad (2.7)$$

где  $S_A$  - атомный фактор чувствительности данной линии, включающий в себя сечение фотоионизации и аппаратный фактор из уравнения (2.6). Величина  $S_A$  может быть рассчитана теоретически или определена экспериментально с помощью стандартных образцов.

Уравнения (2.6) и (2.7) справедливы 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 [1,11]. Из (1.7), 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 [12], где амплитуда фоновой составляющей в точке спектра пропорциональна площади предшествующей части спектра.

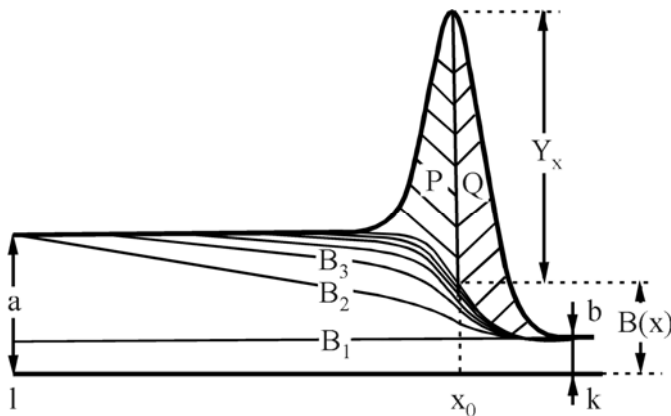


Рис. 16. Пример вычитания нелинейного фона из гипотетического РФЭС-спектра [12]

Один из вариантов этого метода описан в [1,13] и иллюстрирован на рис.16. В спектре такого типа величина фона в точке  $x$  определяется как

$$B(x) = \frac{(a-b) \cdot Q}{P+Q} + b, \quad (2.8)$$

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:

$$Q = h \left[ \left( \sum_{i=x}^k y_i \right) - 0,5(y_x + y_k) \right]. \quad (2.9)$$

Площадь  $BS=P+Q$  вычисляется сначала для постоянного линейного фона  $B_l=b$ . Полученное значение подставляется в уравнение (2.8) 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 РФЭС-спектров [14]. В любом случае эта операция является важнейшей при определении интенсивности сигнала и (наряду с атомным фактором чувствительности  $S_A$ ) 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.17а), генерирующая HeI- и HeII-излучение с энергиями 21.2 и 40.8 эВ, соответственно. На рисунке 18а 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.

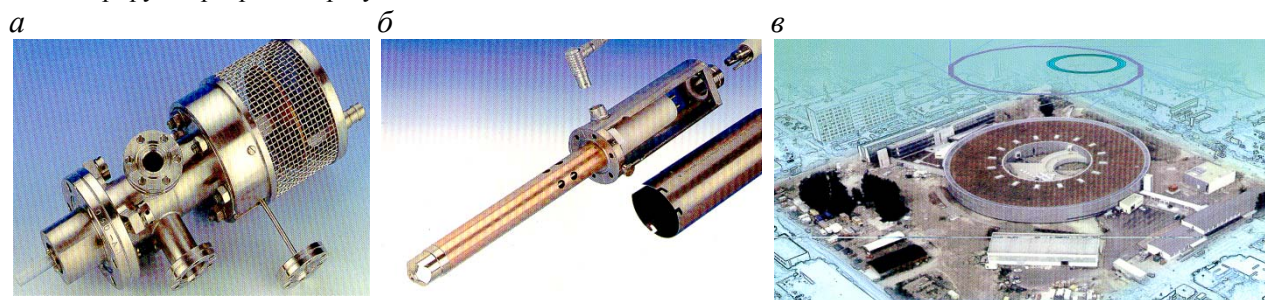


Рис.17. Источники ионизирующего излучения в методах фотоэлектронной спектроскопии: УФ-лампа, рентгеновский анод, центры синхротронного излучения

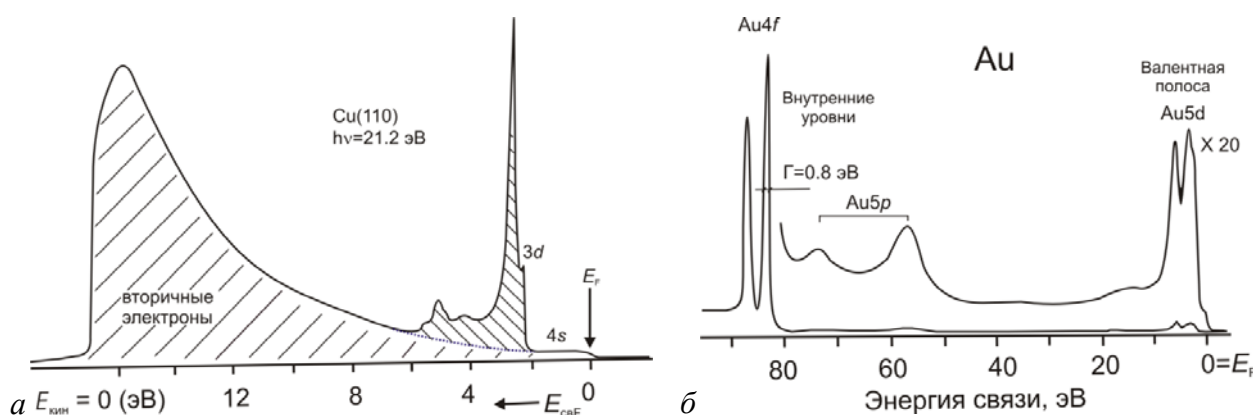


Рис.18. Фотоэлектронные спектры меди и золота, записанные с использованием ультрафиолетового (а) и синхротронного (б) излучений

В методе рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) в качестве источника излучения выступает рентгеновская трубка с одним из анодов: Mg K $\alpha$ , Al K $\alpha$  и др. (Таблица 3). 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 3. Источники рентгеновского излучения в РФЭС

Невысокое энергетическое разрешение РФЭС определяется, в первую очередь, шириной полосы возбуждающего излучения (Табл.3.). Улучшить этот показатель отчасти удастся с помощью монохроматора рентгеновского излучения (рис.19), 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.

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

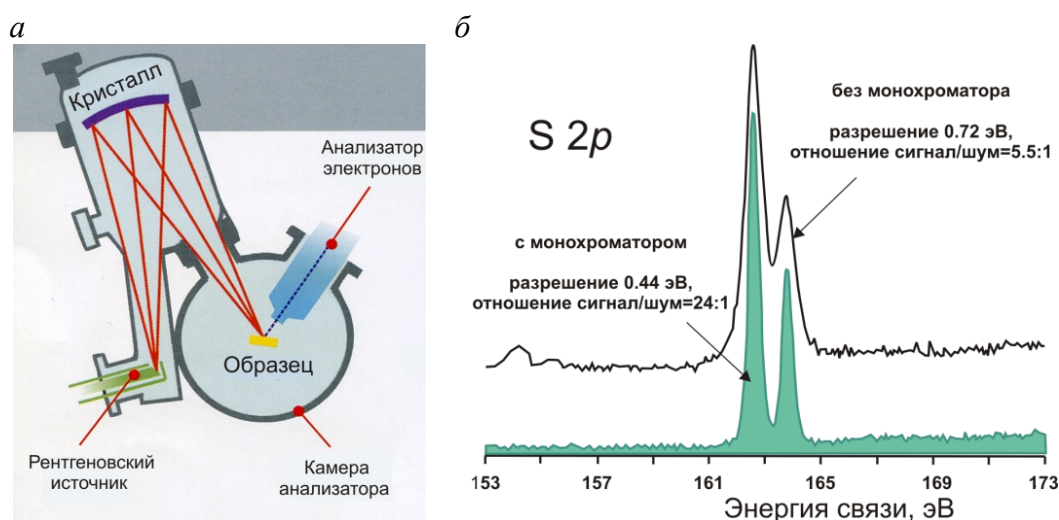


Рис.19. Монохроматор рентгеновского излучения (а), РФЭС-спектры S2p-серы, полученные без использования монохроматора и с монохроматором (б)

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.17б. 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  $\gamma$ -квантов; *iii*) выбор вектора поляризации рентгеновского излучения. Все это делает метод фотоэлектронной эмиссии с синхротронным излучением наиболее наукоемким и продвинутом 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.20 отражена география расположения синхротронных центров по странам и континентам. Видно, что наибольшее количество таких центров приходится на США, Японию и Европу.

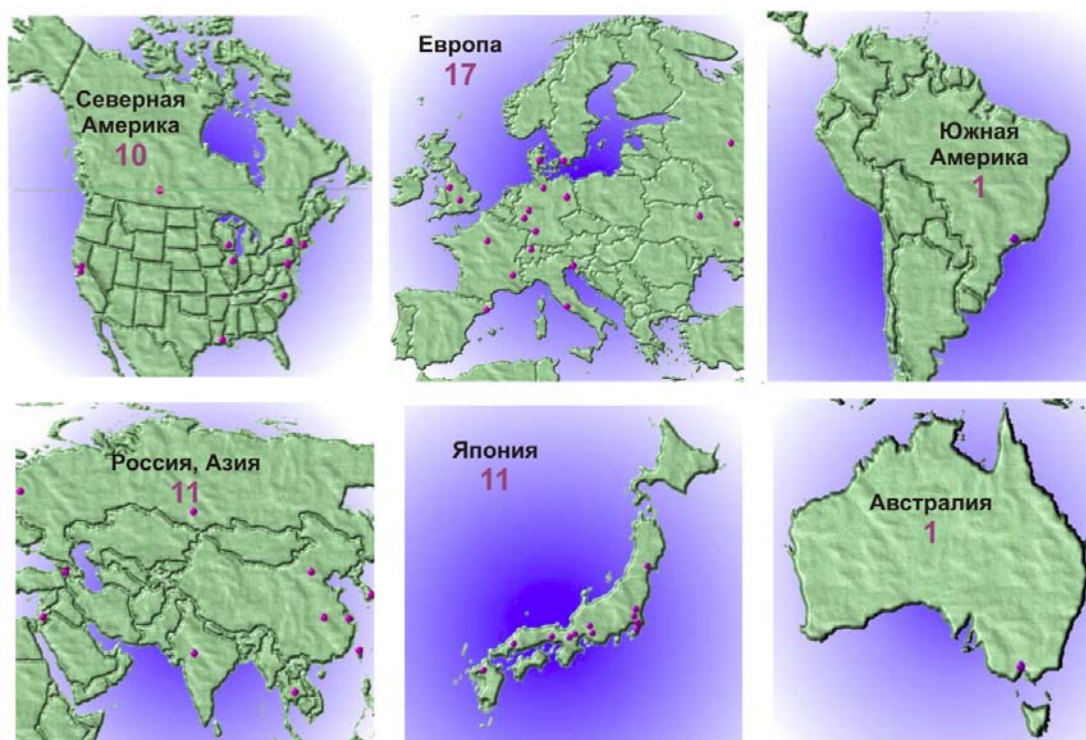


Рис.20. Центры синхротронного излучения в мире (<http://www.srs.ac.uk/srs/SRworldwide/>)

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 решетчатого 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. Эти возможности РФЭС УР будут обсуждаться ниже.

### 3. 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 (см. обзоры [3,15,16-21]). 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: дифракции медленных электронов (ДМЭ), EXSAFS-метода (рис.21). Отметим, что EXAIFS – объемный метод: в качестве падающего излучения здесь используется рентгеновские кванты, анализируется также рентгеновское излучение. EXAIFS позволяет изучать структуру ближайшего окружения выбранного сорта атомов и используется в исследованиях монокристаллов, поликристаллических и аморфных образцов, растворов и т.д. Основное преимущество EXAIFS – универсальность, недостаток – необходимость



синхротронного излучения и сложности в обработке и интерпретации экспериментальных данных. Другой мощный метод – дифракция медленных электронов (ДМЭ) (рис.21). Здесь используется монохромный пучок медленных электронов (до 100 эВ), который, падая на поверхность, рассеивается обратно и несет информацию о структуре поверхности. Данный метод характеризует дальний порядок структуры поверхности и не несет химической информации, т.е. не выделяет структурные позиции атомов разного сорта. К достоинствам ДМЭ следует отнести *on-line* режим получения структурной информации и хорошую математическую основу для интерпретации дифракционных изображений. Таким образом, фотоэлектронная дифракция, с одной стороны, имеет существенный минус по сравнению с ДМЭ – большую продолжительность РФД-эксперимента. Но, с другой стороны, РФД имеет неоспоримое преимущество – возможность анализировать структурные позиции атомов выделенного сорта и, более того, устанавливать позиции атомов одного сорта, находящихся в разных химических состояниях.

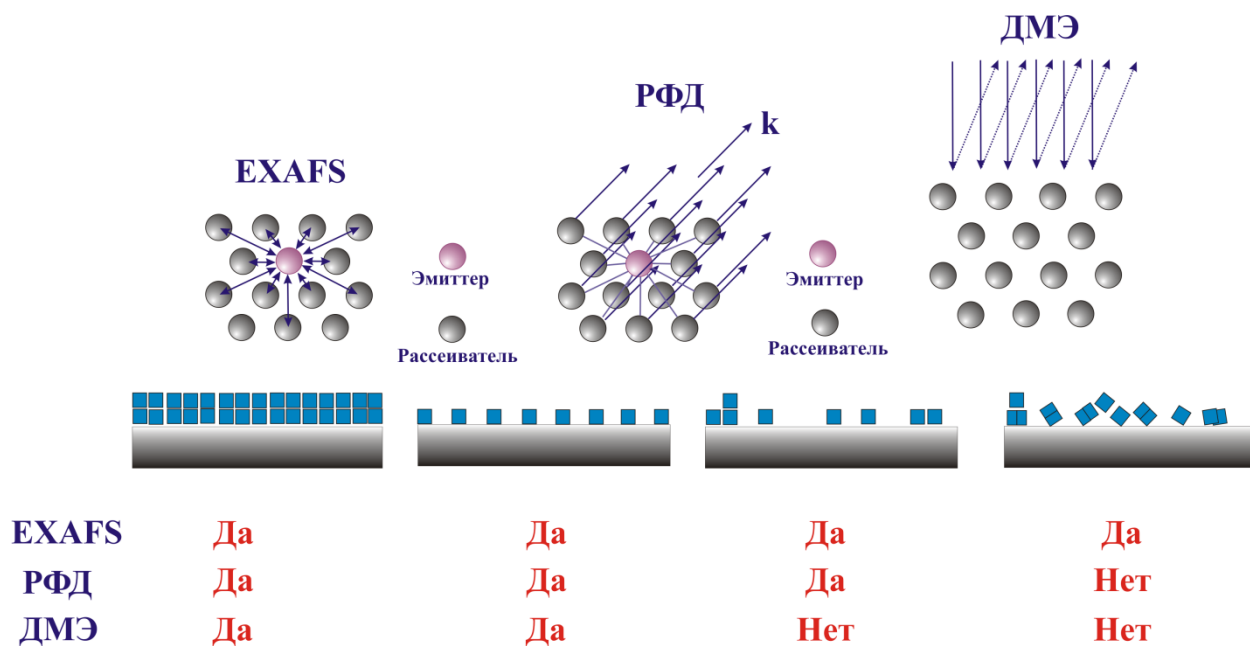


Рис.21. Возможности методов EXAFS, РФД и ДМЭ при изучении структуры твердых тел

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.22. 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  $I(\mathbf{k})$  определяется интерференцией нерассеянной волны  $\phi_0$  и волн  $\phi_j$ , упруго рассеянных на атомах, окружающих атом-эмиттер:

$$I(\mathbf{k}) \propto |\phi_0 + \sum_j \phi_j|^2, \quad (3.1)$$

где  $\mathbf{k}$  - волновой вектор электрона;  $\phi_0$  - прямая волна;  $\phi_j$  - рассеянные волны.

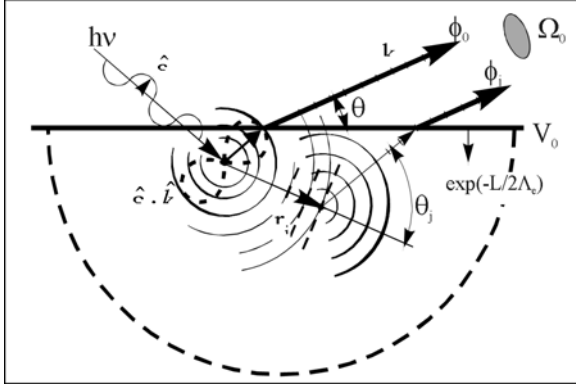


Рис. 22. Иллюстрация основных процессов при фотоэлектронной дифракции. Вариант однократного рассеяния в приближении плоских волн [21]

В простейшем варианте фотоэмиссии с  $s$ -оболочки (см. рис.22) с начальным  $s$  ( $l_i=0$ ) - и единственным конечным  $p$  ( $l_f=1$ ) - состояниями дипольный матричный элемент фотоэмиссии пропорционален скалярному произведению единичных векторов поляризации падающего излучения  $\hat{\epsilon}$  и соответствующих направлений инжектированных фотоэлектронов ( $\hat{k}=\mathbf{k}/k$  - для нерассеянной волны  $\phi_0$ ,  $\hat{r}=\mathbf{r}/r_j$  - для рассеянных волн  $\phi_j$ ). Интенсивность фотоэлектронной дифракции  $I(\mathbf{k})$  принимает в этом случае вид

$$I(\mathbf{k}) \propto \left| (\hat{\epsilon} \cdot \hat{k}) \exp(-L_0/2\Lambda_e) + \sum_j \left( \hat{\epsilon} \cdot \frac{\hat{r}_j}{r_j} \right) |f_j(\theta_j)| W_j \exp(-L_j/2\Lambda_e) \times \exp[i \{kr_j(1 - \cos \theta_j) + \varphi_j(\theta_j)\}] \right|^2, \quad (3.2)$$

Где  $f_j(\theta_j) = |f_j(\theta_j)| \exp[i\varphi_j(\theta_j)]$  - комплексный фактор рассеяния плоской волны  $j$ -атомом из окружения эмиттера;  $|f_j(\theta_j)|$  и  $\varphi_j(\theta_j)$  - амплитуда и фаза атомного рассеяния;  $\exp[i \{kr_j(1 - \cos \theta_j)\}]$  - фазовый множитель, определяемый разностью хода нерассеянной и рассеянной волн на атоме с координатой  $\mathbf{r}_j$ ;  $W_j$  - фактор Дебая-Валера, учитывающий динамические атомные смещения в твердом теле;  $\exp(-L_j/2\Lambda_e)$  - экспоненциальный множитель ослабления интенсивности за счет неупругого рассеяния для  $j$ -атома-рассеивателя. Выражение (3.2) в более традиционных для дифракционных методов анализа обозначениях может быть записано в виде

$$I(\mathbf{k}) \propto |F_0 + \sum_j F_j \exp[-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j]|^2, \quad (3.3)$$

где

$$F_0 = (\hat{\epsilon} \cdot \hat{k}) \exp(-L_0/2\Lambda_e), \quad (3.4)$$

$$F_j = (\hat{\epsilon} \cdot \hat{r}_j/r_j) |f_j(\theta_j)| W_j \exp(-L_j/2\Lambda_e) \exp[i\varphi_j(\theta_j)] \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j]. \quad (3.5)$$

Преобразуя уравнение (3.3), получаем

$$I(\mathbf{k}) \propto |F_0|^2 + \sum_j [F_0^* F_j \exp\{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j\} + F_0 F_j^* \exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j\}] + \sum_j \sum_k [F_j^* F_k \exp\{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)\} + F_j F_k^* \exp\{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)\}]. \quad (3.6)$$

Первое слагаемое  $|F_0|^2 \equiv I_0(\mathbf{k})$  соответствует распределению интенсивности фотоэмиссии в отсутствие какого-либо рассеяния на соседних атомах. Вся структурная информация об анализируемой группе поверхностных атомов (кластере) заключена в следующих слагаемых, содержащих фазовые множители  $\exp[i \{kr_j(1 - \cos \theta_j)\}]$ , которые определяются взаимным расположением атомов эмиттера и рассеивателей. Таким образом, 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 зависимости интенсивности от волнового вектора. Измеряемая в РФД-эксперименте интенсивность фотоэмиссии является суперпозицией интенсивностей  $I(\mathbf{k})$  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  $\sim 50-70\%$ . На рис.23 представлены характерные примеры  $2\pi$ -проекций фотоэмиссии  $I(\mathbf{k})$ , полученные для совершенной монокристаллической поверхности Nb(110), и проявляющей очень четкое периодическое распределение дифракционной интенсивности.

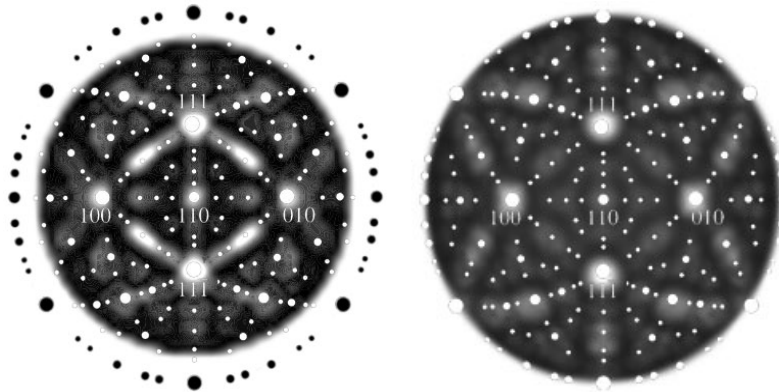


Рис.23. Экспериментальная и теоретическая  $2\pi$ -дифракционные картины поверхности Nb(110) в излучении фотоэлектронов Nb3d (энергия 1050 эВ)

**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, отметим зависимость комплексного фактора атомного рассеяния  $f_j(\theta_j) = |f_j(\theta_j)| \exp[i\phi_j(\theta_j)]$  в уравнении (3.6) от кинетической энергии фотоэлектрона  $E_{кин}$  и угла рассеяния  $\theta_j$ . Как показывают расчеты амплитуды атомного рассеяния  $|f_j(\theta_j)|^2$ , выполненные методом фазовых сдвигов парциальных волн, в области кинетических энергий фотоэлектронов  $E_{кин} \geq 1000$  эВ угловая зависимость величины  $|f_j(\theta_j)|^2$  оказывается существенно анизотропной (рис.24). Значения амплитуды атомного рассеяния, отличные от нуля, соответствуют узкому интервалу углов  $\theta_j$  вблизи направления на рассеивающий атом; эффекты обратного рассеяния практически отсутствуют. 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  $\mathbf{r}_j$  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.23).

С уменьшением кинетической энергии фотоэлектронов  $E_{кин} < 1000$  эВ роль интерференционных эффектов в прямом и обратном рассеянии возрастает и для определения структурных параметров поверхностного кластера необходимы полные расчеты интенсивности фотоэмиссии  $I(\mathbf{k})$ . Структура наилучшего соответствия устанавливается путем моделирования характерных угловых полярных или азимутальных зависимостей интенсивности фотоэмиссии с минимальным общим значением фактора достоверности  $R = \sum (|I_{теор} - I_{экс}|) / \sum I_{экс}$ . Рассмотренный ранее 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.

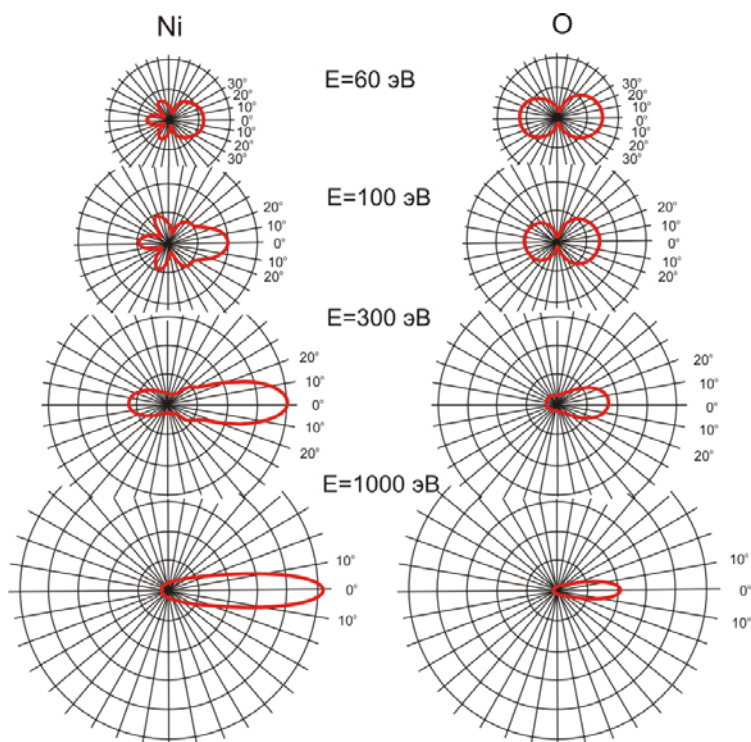


Рис.24. Угловое распределение амплитуды рассеяния электрона  $|f(\theta)|$  на атомах Ni и O при энергиях электрона 60-1000 эВ. Угол  $0^\circ$  соответствует направлению прямого рассеяния [22]

**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. Ограничение этого подхода для интерпретации фотоэлектронной и оже-дифракции продемонстрировано циклом основополагающих экспериментальных и теоретических работ, в частности, профессора Ч.Федлей. 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  $E_{кин} < 100$  эВ, где чувствительность метода к тонким структурным эффектам возрастает (рис.25). В этом случае необходимо выполнить расчеты дипольных матричных элементов фотоэмиссии для каждого из возможных конечных состояний ( $l_f, m_f$ ) и их парциальных вкладов. В случае РФД - это два конечных интерферирующих состояния с орбитальными квантовыми числами  $l_f = l_i \pm 1$ .

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 Rehr-Albers (R-A) для определения фотоэлектронной дифракции в приближении однократно рассеянных сферических волн (SSC-SW).



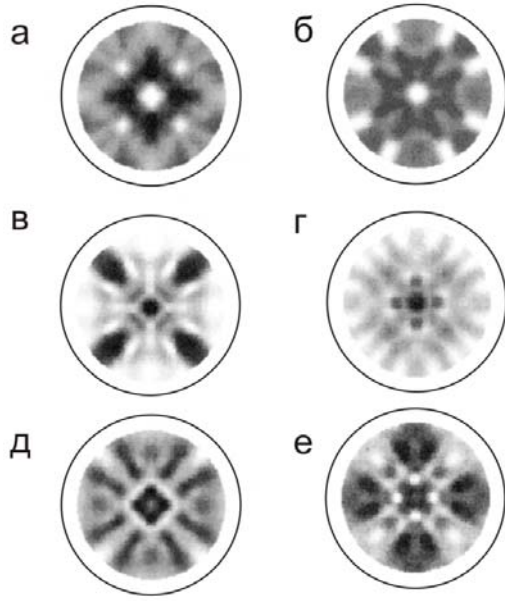


Рис.25. Рассчитанные 2π-проекции дифракции электронов ( $E_{кин}=60$  эВ) на поверхности Cu(001) в приближении однократного рассеяния сферических волн (SSC SW). При низких кинетических энергиях тип волны электрона (а – s-тип, б – p, в – d, г – f, д – g, е – h) сильно влияет на вид дифракционной 2π-картины [23]

**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. Ограничение этого подхода для интерпретации фотоэлектронной- и оже-дифракции продемонстрировано циклом основополагающих экспериментальных и теоретических работ, в частности, профессора Ч.Федлей. Было показано, 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  $E_{кин} < 100$  эВ, где чувствительность метода к тонким структурным эффектам возрастает (рис.25). Было указано на необходимость выполнения детальных расчетов дипольных матричных элементов фотоэмиссии для каждого из возможных конечных состояний ( $l_f, m_f$ ) и их парциальных вкладов. В случае РФД - это два конечных интерферирующих состояния с орбитальными квантовыми числами  $l_f = l_i \pm 1$ .

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 Rehr-Albers (R-A) для определения фотоэлектронной дифракции в приближении однократно рассеянных сферических волн (SSC-SW).

Фундаментальное уравнение интенсивности фотоэлектронной дифракции  $I(\mathbf{k})$ , использованное в методе R-A для случая однократного рассеяния, записывается следующим образом:

$$I(\mathbf{k}, n_i, l_i, m_i) \propto \frac{d\sigma}{d\Omega}(n_i, l_i, m_i \rightarrow E_{кин}, \mathbf{k}, l_f, m_f) \propto \left| \sum_{L_f=(l_i \pm 1, m_i)} m_{L_f, c}(\epsilon) \exp\{i\delta^c_{l_f}\} \times [G_{00, L_f}^{(0)}(\vec{R}_d \rightarrow \infty) + G_{00, L_f}^{(1)}(\vec{R}_j, \vec{R}_d \rightarrow \infty)] \right|^2 \quad (3.7)$$

где  $\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{k})$  - сечение фотоэлектронной эмиссии для данного начального состояния, описываемого квантовыми числами  $n_i, l_i, m_i$ ;  $m_{L_f, c}(\epsilon)$  - амплитуда и  $\delta^c_{l_f}$  - фаза дипольного матричного элемента  $\langle \Psi_{E_{кин}, \mathbf{k}} | \epsilon \mathbf{r} | \phi_{n_i, l_i, m_i} \rangle$  перехода в конечное состояние  $L_f = (l_f, m_f)$  с кинетической энергией  $E_{кин}$ ;  $G_{00, L_f}^{(0)}$  -

функция Грина нулевого порядка для нерассеянной сферической волны  $\phi_0$ ;  $G_{00,L_f}^{(1)}$  - функция Грина первого порядка для всех  $j$ -конфигураций однократного рассеяния на центрах с позициями  $\vec{R}_1, \vec{R}_2 \dots \vec{R}_j$  (всех однократно рассеянных сферических волн  $\phi_j$ ). Общая сумма берется по всем конечным состояниям  $L_f = (l_f, m_f)$ .

Матричный элемент диполя  $m_{L_f,c}(\epsilon)$  для конечного состояния  $l_f$  определяется через радиальные  $R_l(r)$  и угловые компоненты  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  атомных функций как

$$m_{L_f,c} = (-i)^{l_f} \left\langle R_{E_{\text{кин}}, l_f}(r) | r | R_{n_i, l_i}(r) \right\rangle \times \left\langle Y_{l_f, m_i}(\theta, \phi) | Y_{10}(\theta, \phi) | Y_{l_i, m_i}(\theta, \phi) \right\rangle, \quad (3.8)$$

где  $(4\pi/3)^{1/2} \langle Y_{l_f, m_i}(\theta, \phi) | Y_{10}(\theta, \phi) | Y_{l_i, m_i}(\theta, \phi) \rangle$  - коэффициенты Гаунта.

Функция однократного рассеяния Грина  $G_{00,L_f}^{(1)}$  для сферической волны, в свою очередь, выражается через матрицу рассеяния  $t_{l_j}(\vec{R}_j)$  и матричные элементы функции пропагатора свободного электрона  $G_{L_j, L_f}(\vec{\rho}_j)$  в состояние с угловым моментом  $L_j$ , узлами базиса  $L_j, L_f$  и вектором базиса  $\vec{\rho}_j = k\vec{R}_j$ :

$$G_{00,L_f}^{(1)}(\vec{R}_j, \vec{R}_d) = \sum_{\{j\}, \{L_j\}} G_{00,L_j}(\vec{\rho}_d) t_{l_j}(\vec{R}_j) G_{L_j, L_f}(\vec{\rho}_j), \quad (3.9)$$

где  $\vec{\rho}_j = k(\vec{R}_d - \vec{R}_j)$ ,  $\vec{R}_d$  - вектор, характеризующий положение детектора. Матричный элемент  $G_{L_j, L_f}(\vec{\rho}_j)$  характеризует величину вклада промежуточной  $L_j$ -компоненты сферической волны, рассеянной на центре  $\vec{R}_j$ , в  $L_f$ -компоненту конечной сферической волны. В методе R-A удалось разработать процедуру разделения матричных элементов функций распространения  $G_{L_j, L_f}(\vec{\rho}_j)$  по параметрам  $L_j$  и  $L_f$ .

В результате ряда преобразований уравнений (3.7)-(3.9) получено конечное выражение интенсивности фотоэлектронной дифракции, удобное для структурных приложений:

$$I^{(1)}_{n_i, l_i} \propto \left| \sum_{L_f} m_{L_f,c}(\epsilon) \exp\{i\delta_{l_f}^c\} \times \left[ \exp\{i\rho_d\}/\rho_d \right] (4\pi)^{1/2} Y_{l_f, m_i}(\theta_k, \phi_k) + \exp\{i\rho_d\}/\rho_d \times \sum_j \left[ \exp\{i\rho_j(1 - \cos\theta_j)\}/\rho_j \right] \times \sum_{\lambda} F_{00,\lambda}^*(\rho_d, \rho_j) W_{00,\lambda}^{00,L_f}(\rho_j) \right] \right|^2, \quad (3.10)$$

где  $F_{00,\lambda}^*(\rho_d, \rho_j)$  - матрица амплитуд рассеяния, или, другими словами, обобщенный фактор рассеяния сферической волны, относящийся к центру рассеяния в позиции  $\vec{R}_j$ ,  $W_{00,\lambda}^{00,L_f}$  - разделенная матрица угловых моментов, зависящая только от состояний  $L_f = (l_f, m_f)$  (начального) и  $L_d = (0,0)$  (конечного – плоская волна, фиксируемая детектором  $\vec{R}_d$ ). Можно видеть, что в конечном выражении для величины интенсивности фотоэмиссии выделены члены, относящиеся к исходной нерассеянной волне  $\phi_0$  и рассеянным волнам  $\phi_j$ . Последние включают в себя разделенные обобщенные структурные факторы  $F_{00,\lambda}^*(\rho_d, \rho_j)$  и фазовые множители  $\exp[i\{k r_j(1 - \cos\theta_j)\}]$ , содержащие всю структурную информацию о поверхностном кластере. Поправки на неупругое рассеяние и динамические атомные смещения в выражении (3.10) подробно излагаются в работе.

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 атомами, 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 [24] и теоретических работ [22,25,26], происходит заметное ослабление пиков прямого рассеяния, связанных с ближайшим окружением эмиттера, и возникает дополнительная тонкая структура дифракционной картины. На рис. 26 представлены результаты теоретических расчетов многократного рассеяния для Al 2s-электронов ( $E_{кин}=1336$  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 подслоной 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.

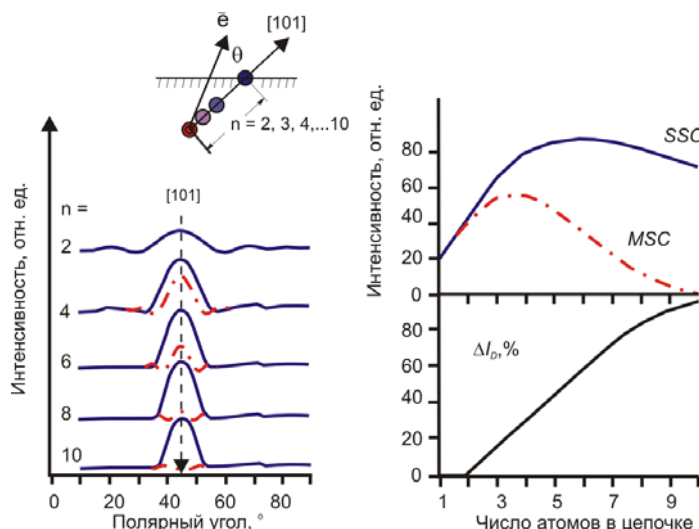


Рис.26. Сопоставление результатов расчетов однократного и многократного рассеяния на примере дифракции фотоэлектронов Al 2s ( $E_{кин}=1336,0$  эВ) на линейной Al[101]-цепочке атомов алюминия. В качестве эмиттера выбран крайний Al-атом (отмечен на вставке) [25]

**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 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  $\phi_0$  с опорной волной, а все рассеянные волны  $\phi_j$  в свою очередь с объектными волнами, которые, интерферируя с опорной волной, формируют голограмму. Поскольку каждый акт фото (оже)-эмиссии независим, то прямая волна  $\phi_0$  (опорная) действительно связана с когерентным источником. Таким образом, распределение интенсивности  $I(\mathbf{k})$ , измеренное во всем интервале телесных углов либо энергий, может рассматриваться как голограмма.

Суть математической процедуры получения голограммы по данным рентгеновской фотоэлектронной дифракции состоит в следующем. Прежде всего необходимо вычислить функцию нормализованной интенсивности, подобно тому, как это делается при анализе развитой тонкой структуры края поглощения рентгеновских лучей (EXAFS-метод):

$$\chi(\mathbf{k}) = |I(\mathbf{k}) - I_0(\mathbf{k})|/I_0(\mathbf{k}), \quad (3.11)$$

где  $I_0(\mathbf{k}) = |F_0(\mathbf{k})|$  - интенсивность в отсутствии какого-либо рассеяния, определенная ранее в уравнениях (3.3), (3.6). Используя уравнение (3.6), получаем следующее выражение для нормализованной интенсивности:

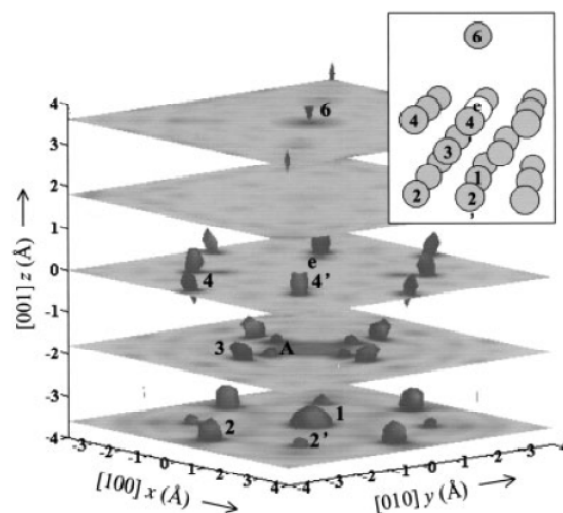
$$\chi(\mathbf{k}) \propto \sum_j |F_0(\mathbf{k})^* F_j(\mathbf{k}) \exp\{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j\} + F_0(\mathbf{k}) F_j(\mathbf{k})^* \exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j\}| + \sum_j \sum_k |F_j(\mathbf{k})^* F_k(\mathbf{k}) \exp\{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)\} F_j(\mathbf{k}) F_k(\mathbf{k})^* \exp\{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)\}|, \quad (3.12)$$

Простейший метод получения пространственного распределения атомов  $U(x, y, z)$  использует оптическую теорему Гельмгольца-Кирхгофа

$$U(x, y, z) \propto \left| \int \int_S \chi(\mathbf{k}) \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}] d\sigma_k \right|, \quad (3.13)$$

где интеграл берется по всем направлениям волновых векторов  $\mathbf{k}$  сферической поверхности  $S$ , для которых измерена голограмма. В случае, когда  $|F_0| \gg |F_j|$  и можно пренебречь двойными суммами (третье и четвертое слагаемые) в выражении (3.12), фурье-трансформанта  $\chi(\mathbf{k})$  дает реальное изображение структуры ближайшего окружения эмиттера; пики функции  $U(x, y, z)$  появляются только для векторов  $\pm \mathbf{r}_j$ , соответствующих позициям атомов-рассеивателей. Подробное изложение основных проблем получения и интерпретации голографических фотоэлектронных изображений проведено в обзорах [16,27,28]. На рис.26 показан пример восстановления структуры поверхностных слоев Cu(001), используя метод дифференциальной фотоэлектронной голографии.

Рис.27. Трехмерное изображение поверхности Cu(001), полученное методом дифференциальной фотоэлектронной голографии [29]



**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 ( $\text{N}_2, \text{O}_2, \text{CO}, \text{NO}$ ) 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  $\text{N}_I$  и  $\text{N}_{II}$  на поверхности Ti(0001) (рис.28). 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  $\text{N}_I$  (рис.27a) соответствует атомам азота, локализованным под первым поверхностным слоем титана в октаэдрических междоузлиях. В этом случае фотоэлектроны, эмитированные с атомов  $\text{N}_I$  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  $\text{N}_{II}$ , 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.

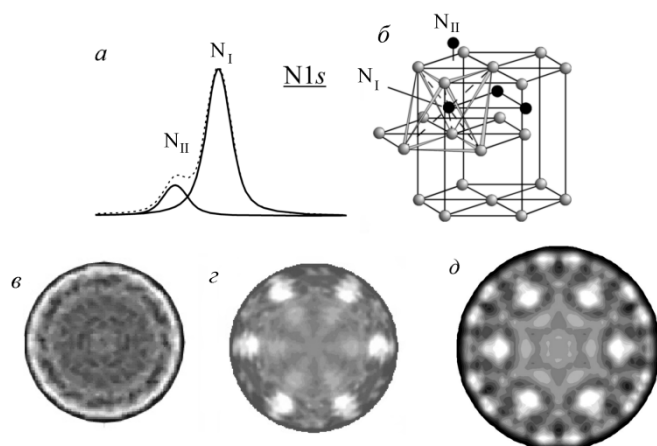


Рис.28. РФЭС- и РФД-исследование адсорбции азота на Ti(0001): *а* – спектр N1s-азота с двумя выделенными состояниями; *б* – структура поверхности Ti(0001) с возможными позициями азота на поверхности и в подповерхностных октаэдрических междуузлиях; *в* – РФД-проекция для полосы N<sub>II</sub>, *г* – РФД-проекция для полосы N<sub>I</sub>, *д* – SSC-расчет РФД N1s для позиции азота в октаэдрическом междуузлии поверхности Ti(0001)

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 [30,31].

**Пример реализации РФД на лабораторном спектрометре.** На рис.29 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 2 $\pi$ -дифракционных проекций достаточно организовать вращение образца по азимутальному ( $\phi$ ) и полярному ( $\theta$ ) углам и уменьшить телесный угол сбора фотоэлектронов ( $\Omega$ ). 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 ~25° до ~1°; при этом, однако, интенсивность сигнала фотоэмиссии падает почти на два порядка. 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  $\theta$  осуществляется сканирование по азимутальному углу  $\phi$  от 0° до 360° с шагом  $\Delta\phi$ , 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° 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 точке ( $\theta, \phi$ ). В результате получается массив, примерно, из 5000 фотоэлектронных спектров. Каждый спектр разлагается на составляющие, ответственные за неэквивалентные формы элемента, определяется интенсивность каждой полосы, и

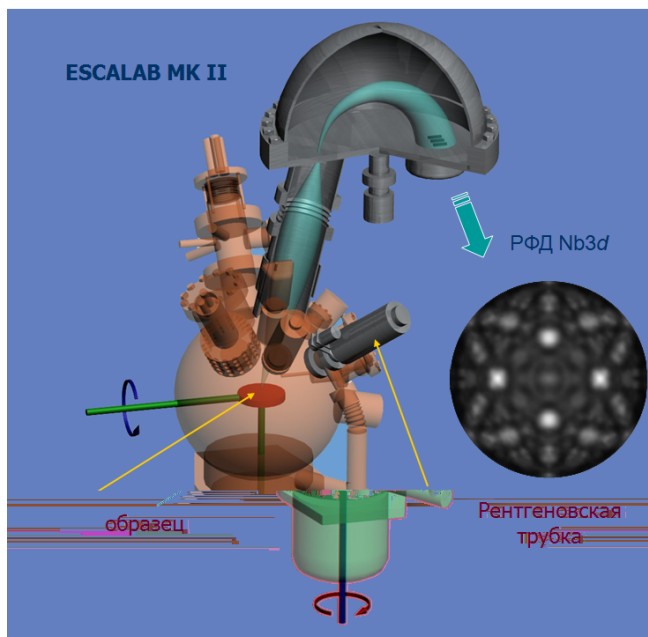


Рис.29. Схема реализации метода РФД на спектрометре VG ESCALAB Mk II

строятся массивы интенсивности отдельных состояний  $I(\theta, \phi)$ . В итоге создаются  $2\pi$ -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 удается компенсировать повышением энергии пропускания анализатора с электронов  $U_n$  с 10-20 эВ до 100-200, а также использованием многоканальной пластины или нескольких вторичных электронных умножителей регистрации фотоэлектронов на выходе энергоанализатора. Увеличение  $U_n$ , 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.

Как видим, стандартный РФЭС-спектрометр можно использовать для построения РФД-картин, выполнив два основных условия: *i*) уменьшить угол сбора фотоэлектронов (менее  $1 \div 2^\circ$ ) и *ii*) организовать вращение образца по полярному ( $\theta$ ) и азимутальному ( $\phi$ ) углам. Последнее делается с помощью манипуляторов (рис.30), 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  $360^\circ$  вокруг оси нормали ( $\phi$ ), достаточно сложно.

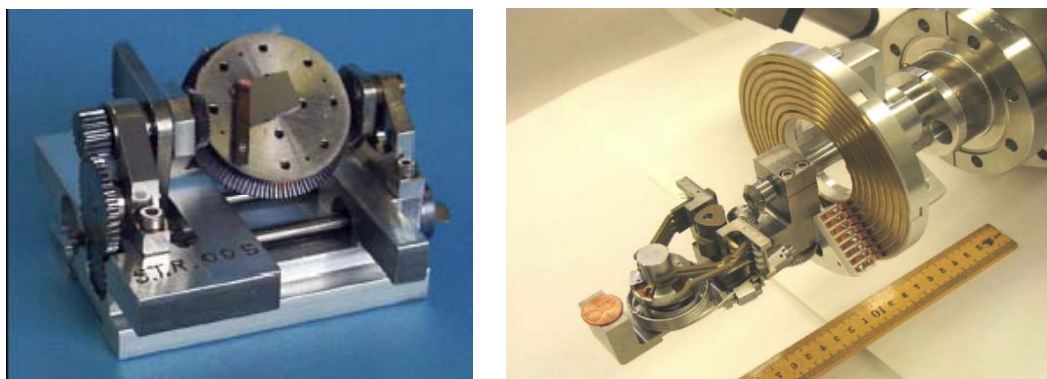
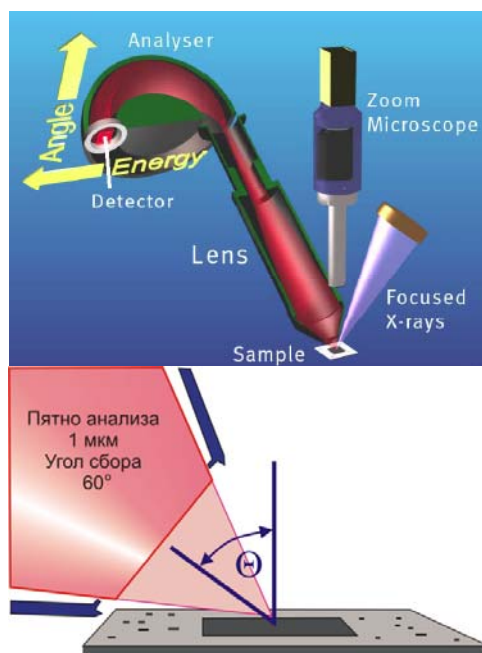


Рис.30. Держатели образцов, используемые для РФЭС УР- и РФД-экспериментов: организуется вращение образцов по азимутальному ( $\phi$ ) и полярному ( $\theta$ ) углам

В настоящее время созданы специализированные спектрометры для проведения экспериментов РФЭС с угловым разрешением и фотоэлектронной дифракции. Например, прибор Theta Probe (Thermo Scientific) (рис.31) позволяет одновременно записывать фотоэлектронные спектры в диапазоне полярных углов  $60^\circ$  ( $\theta: 23^\circ-83^\circ$ ) используя 96 угловых каналов и 110 каналов для записи спектров. Для построения  $2\pi$ -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.31. Спектрометр Theta Probe (Thermo Scientific)



Наконец, следует отметить еще одно современное направление в фотоэлектронной дифракции. Оно связано с использованием для возбуждения фотоэмиссии жесткого рентгеновского синхротронного излучения. Эти работы ведутся профессором Фадлей с коллегами на синхротронном центре в Беркли (США). Ранее уже отмечалось, что при использовании жесткого рентгеновского излучения и, как следствие, высокой кинетической энергии вылетающих с поверхности фотоэлектронов примерно в 2-3 раза возрастает глубина анализа твердого слоя (10 нм и более). Если вернуться к рис. 24, то можно заметить, что при энергии электронов в 5÷20 кэВ эффекты прямого рассеяния на ближайших атомах будут не просто доминировать, они будут полностью определять структуру РФД-изображений фотоэмиссии тех или иных фотоэлектронов с тех или иных атомов решетки. Причем, высокая энергия фотоэлектронов позволяет с большой уверенностью работать в приближении  $s$ -фотоэмиссии. 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.32 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.

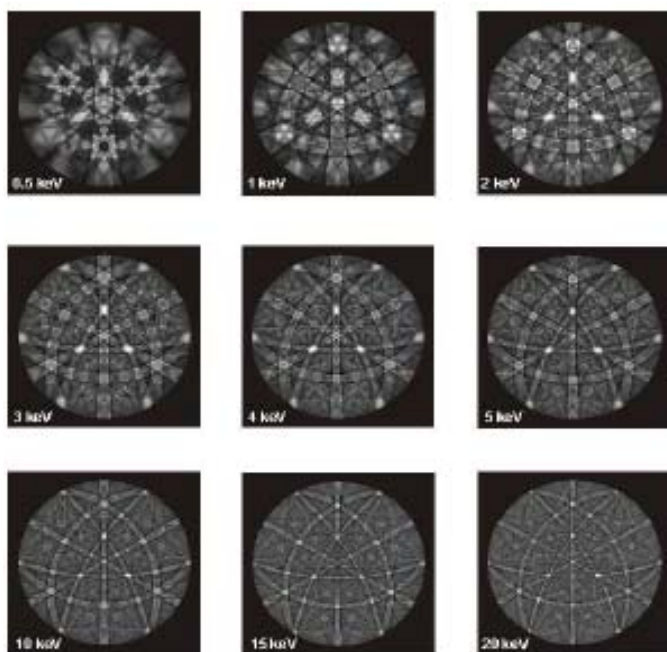
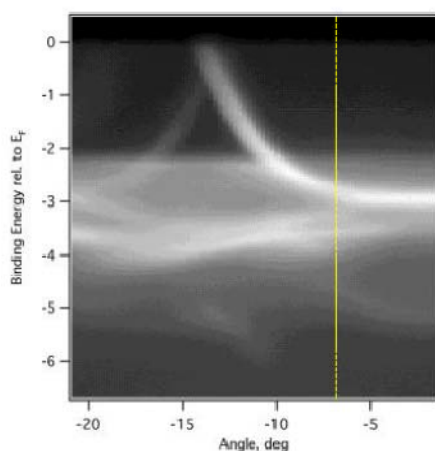


Рис.31. Расчеты РФД-картин фотоэлектронной дифракции поверхности C(111) алмаза для энергий фотоэлектронов 0.5÷20 кэВ

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 шагом сканирования по энергии. В результате строятся карты дисперсии энергетических зон (рис.32а), 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.32б). Полученные результаты удобно сопоставлять с теоретическими зонными расчетами и судить о природе электронного строения и химической связи в исследуемом кристалле.

а



б

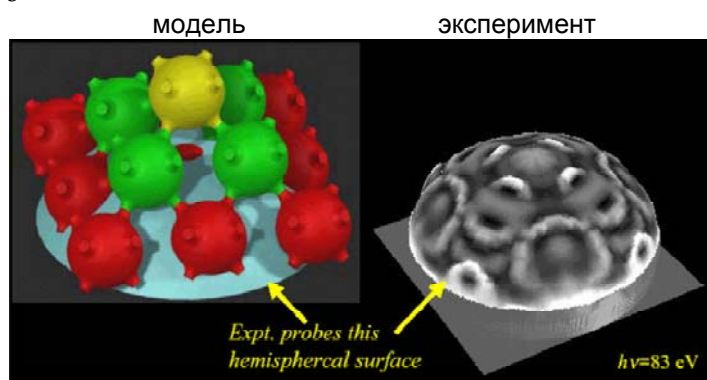


Рис.32. Пример построения карты дисперсии зон и поверхности Ферми Cu(100) на основе данных РФЭС УР

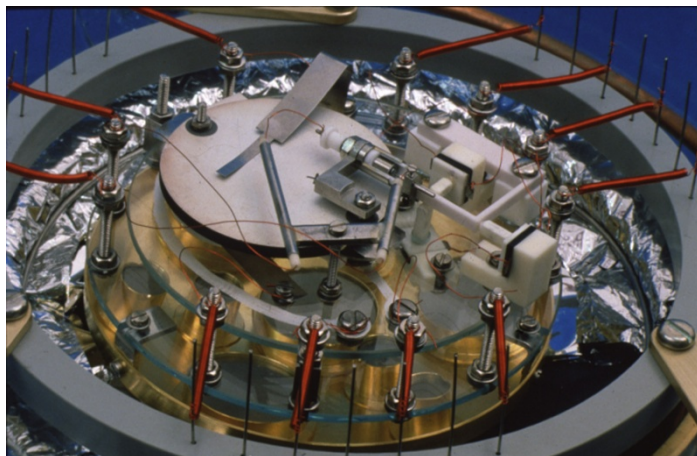
В заключении к разделам по фотоэлектронной спектроскопии и фотоэлектронной дифракции еще раз подчеркнем экспериментальные возможности данных методов:

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



#### 4. Сканирующая туннельная микроскопия (СТМ).

С момента создания первого сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) в марте 1981 г. швейцарскими учеными Гердом Биннигом и Генрихом Рорером (научно-исследовательская лаборатория IBM в г. Цюрихе) СТМ-метод стал одним из важнейших и популярных инструментов для изучения поверхности твердых тел и процессов, протекающих на поверхности (рис.33). За создание туннельного микроскопа в 1986 году Г. Бинниг и Г. Рорер были удостоены Нобелевской премии по физике.



*Герд Бинниг*



*Генрих Рорер*

Рис.33. Создатели первого СТМ-микроскопа (изображен слева) швейцарские ученые Герд Бинниг и Генрих Рорер

Следом за СТМ появились новые близкие по сути методы, такие как атомная силовая микроскопия (АСМ), сканирующая ионная микроскопия, электрохимическая и тепловая микроскопия, ближнепольная оптическая микроскопия и другие. Вместе перечисленные методы плюс СТМ объединены под общим названием - сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ). В настоящее время зондовая микроскопия бурно развивается и ориентируется не только на фундаментальные исследования поверхности твердых тел, но и задачи для биологии, катализа, электрохимии, метрологии, используется при изучении полимеров и полупроводников, в микро- и нано-технологиях. СЗМ по сути является микроскопическим методом, однако он не ограничивается в роли пассивного наблюдателя и часто применяется для проектирования и создания поверхностей с заданной топологией и для изготовления изделий микро- и нано-уровня. Прямая манипуляция с помощью СЗМ поверхностными атомами пока используется для изготовления эмблем и картин в атомарном масштабе, но иллюстрирует потенциальные возможности данных методик в нанотехнологиях будущего. Кроме того, параллельно с визуализацией наноструктур проводятся измерения локальных физико-химических характеристик поверхности: микротвердости, проводимости, магнитных свойств и т.д.

За прошедшие два с половиной десятилетия был написан ряд монографий и обзорных статей по сканирующей туннельной и атомно-силовой микроскопии [32-37]. В них рассмотрены как общие темы, посвященные теории и аппаратному дизайну СЗМ, так и конкретные примеры использования СЗМ для анализа поверхности твердотельных материалов. Ниже мы кратко остановимся на принципах работы сканирующей туннельной микроскопии и атомно-силовой микроскопии и приведем примеры использования СТМ в собственных исследованиях и работах других авторов.

Принцип действия СТМ-микроскопа достаточно прост, однако требует выполнение ряда высокотехнических решений. Тонкое металлическое острие, смонтированное на электромеханическом приводе (X, Y, Z-позиционере), служит зондом для исследования участков поверхности образца (рис.34а,б). Когда такое острие подводится к поверхности на расстояние десятых долей нанометра, то при приложении между острием и образцом небольшого (от 0,01 до 5 В) напряжения  $V$  через вакуумный промежуток  $dz$  протекает туннельный ток  $I$  порядка нескольких наноампер и ниже. Туннельный ток ослабевает в  $e^{-2} \sim 7.4$  раза при увеличении расстояния между электродами на 1 Å (рис.34в), что делает данный метод крайне чувствительным к описанию электронной структуры поверхности. Полагая, что электронные состояния (орбитали) локализованы на каждом атомном участке, при сканировании поверхности образца в направлении X и Y с одновременным измерением выходного сигнала в цепи Z получают картину поверхностной структуры на атомном уровне. Эта структура может быть отображена в двух режимах: измерение туннельного тока при поддержании расстояния  $dz$  от острия до поверхности образца или измерение положения острия (то есть расстояние до поверхности образца) при постоянном туннельном токе, второй режим используется чаще (рис.35).



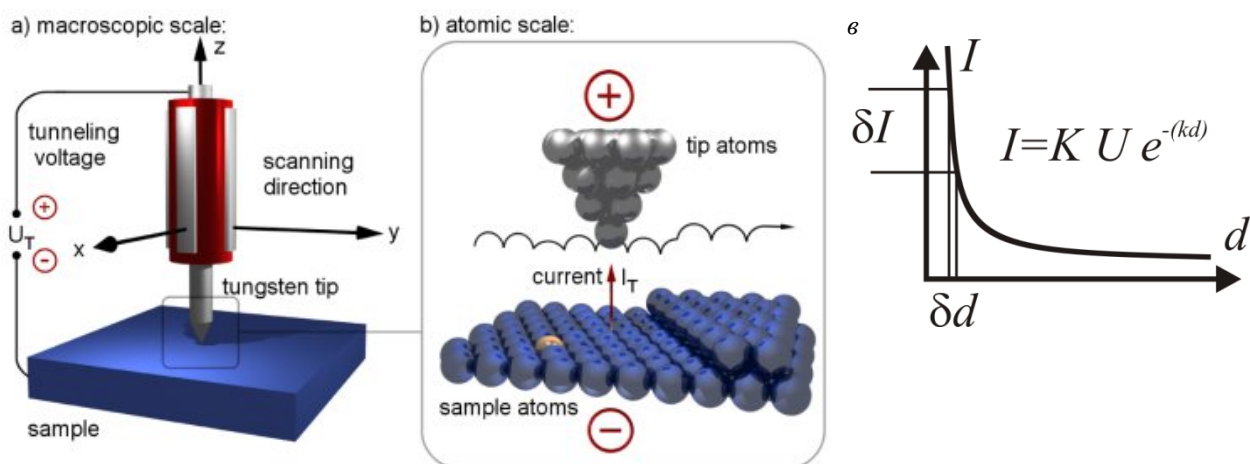


Рис.34. Принцип работы СТМ-микроскопа (а), игла-поверхность на атомном уровне (б), зависимость туннельного тока  $I$  от расстояния  $d$  между иглой и поверхностью (в)

Выше уже отмечалось, что СТМ основан на явлении туннелирования электронов через узкий диэлектрический слой (потенциальный барьер) между металлическим зондом и проводящим образцом во внешнем электрическом поле. Рассмотрим более внимательно явление туннельного переноса электронов. На рис.36 иллюстрируется два взгляда на явление переноса электрона через потенциальный барьер ( $E$ ). С точки зрения классической физики электрон, в случае, если его энергия меньше глубины потенциальной ямы, не может преодолеть потенциальный барьер (диэлектрический слой) и будет локализован в начальном состоянии даже в присутствии электрического поля. В квантовой физике электрон обладает корпускулярными и волновыми свойствами, поэтому он способен туннелировать через потенциальный барьер даже в случае  $E < U$  (рис.36б).

Ниже приведем рассуждения из монографии В.Л. Миронова “Основы сканирующей зондовой микроскопии” для определения туннельного тока через расстояние между зондом и поверхностью образца [32]. В сканирующей туннельной микроскопии 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  $\varphi_p$  и образца  $\varphi_s$ .

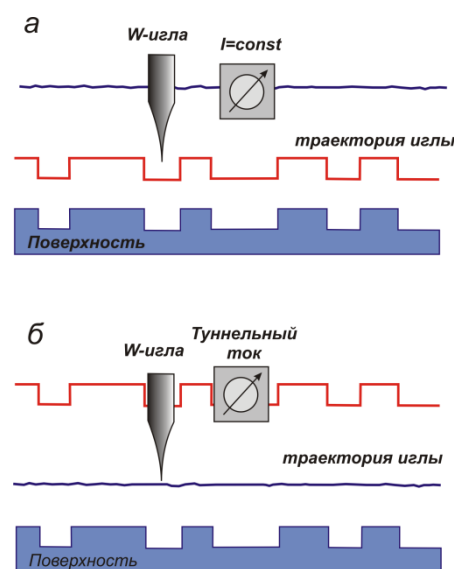


Рис.35. Режимы работы СТМ: режим постоянного тока ( $I=const$ ) (а); режим постоянной высоты иглы ( $dz=const$ ) (б)

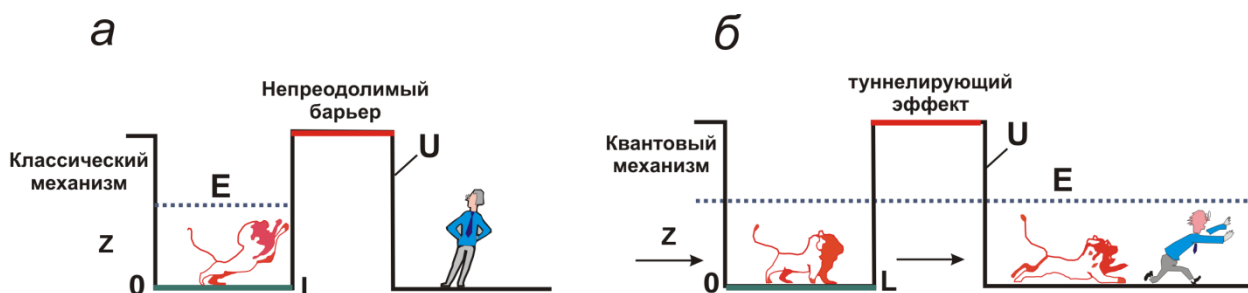


Рис.36. Иллюстрация механизма туннелирования электронов через потенциальный барьер: классический механизм (а) и механизм с точки зрения квантово-волновой теории (б)

При качественном рассмотрении барьер можно считать прямоугольным с эффективной высотой, равной средней работе выхода материалов (рис.37а):

$$\varphi^* = \frac{1}{2}(\varphi_p + \varphi_s) \quad (4.1)$$

Как известно из квантовой механики [38,39], вероятность туннелирования электрона (коэффициент прохождения) через одномерный барьер прямоугольной формы равна

$$W = \frac{|A_t|^2}{|A_0|^2} \cong e^{-k\vartheta\Delta Z} \quad (4.2)$$

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;  $\Delta Z$  - ширина барьера. Для туннельного контакта двух металлов константу затухания можно представить в виде

$$k = \frac{4\pi\sqrt{2m\varphi^*}}{h} \quad (4.3)$$

где  $m$  - масса электрона,  $\varphi^*$  - средняя работа выхода электрона,  $h$  - постоянная Планка. При приложении к туннельному контакту разности потенциалов  $V$  между зондом и образцом появляется туннельный ток (рис.37б).

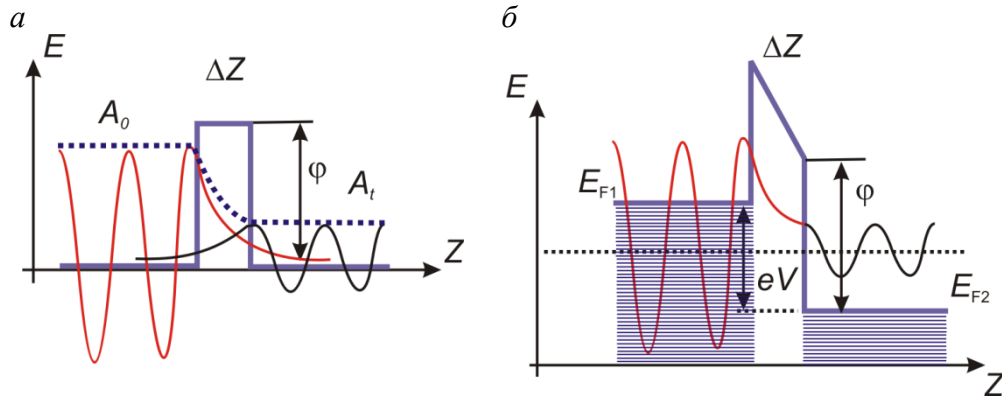


Рис.37. Схема туннелирования электронов через потенциальный барьер в туннельном микроскопе (а), энергетическая диаграмма туннельного контакта двух металлов (б)

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) было получено в работах [40,41]:

$$j_t = j_0 \left( \varphi^* \exp(-A\sqrt{\varphi^*}\Delta Z) - (\varphi^* + eV) \exp(-A\sqrt{\varphi^* + eV}\Delta Z) \right), \quad (4.4)$$

где параметры  $j_0$  и  $A$  задаются следующими выражениями:

$$j_0 = \frac{e}{2\pi h(\Delta Z)^2}, \quad A = \frac{4\pi}{h} \sqrt{2m}. \quad (4.5)$$

При условии малости напряжения смещения ( $eV < \varphi$ ), выражение для плотности тока можно представить в более простом виде. Линеаризуя вторую экспоненту в выражении (4.4) по параметру  $eV$ , получаем

$$j_t = j_0 \exp(-A\sqrt{\varphi^*}\Delta Z) \cdot \left( \varphi^* - (\varphi^* + eV) \cdot \left( 1 - \frac{AeV\Delta Z}{2\sqrt{\varphi^*}} \right) \right) \quad (4.6)$$

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

$$j_t = j_0 \frac{A\sqrt{\varphi^*}eV\Delta Z}{2} \exp(-A\sqrt{\varphi^*}\Delta Z) = \frac{e^2\sqrt{2m\varphi^*}}{h^2} \cdot \frac{V}{\Delta Z} \exp\left(-\frac{4\pi}{h}\sqrt{2m\varphi^*}\Delta Z\right) \quad (4.7)$$

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

$$j_t = j_0(V) e^{-\frac{4\pi}{h} \sqrt{2m\phi^*} \Delta Z}, \quad 4.8$$

в которой величина  $j(V)$  0 считается не зависящей от изменения расстояния зонд-образец. Для типичных значений работы выхода ( $\phi \sim 4$  эВ) значение константы затухания  $k = 2 \text{ \AA}^{-1}$ , так что при изменении  $\Delta Z$  на  $\sim 1 \text{ \AA}$ , как уже отмечалось выше, 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.

Чтобы получить СТМ-изображения поверхности с атомным разрешением эксперименты следует проводить в СВВ-условиях, при которых поверхность продолжительное время сохраняет свой химический состав и структуру. Более того, сами поверхности и поверхностные структуры лучше создавать внутри приборов в сверхчистых условиях глубокого вакуума. Для получения СТМ-изображений высокого качества необходимо изолировать прибор от акустических и механических вибраций, использовать быстродействующую малощумящую электронику и работать качественными иглами, обычно, изготовленными из вольфрама или платины.

Не останавливаясь подробно на всех возможностях СТМ-микроскопии и сопровождающих его методик (например, сканирующей туннельной спектроскопии) заметим следующее. Доказано, что СТМ-метод обладает атомным разрешением и способен изучать даже электронную структуру поверхности твердых тел. Но данный метод очень чувствителен к качеству поверхности, качеству зонда (W-иглы) и режимам сканирования (потенциалу и туннельному току, коэффициенту обратной связи, скорости сканирования, учету дрейфа и т.д.).

В сканирующем туннельном микроскопе в качестве зонда используется заточенное острие, приготовленное из металлической проволоки, например, вольфрамовой или из сплава благородных металлов, например 80% Pt, 20% Ir. Игла (зонд) является важнейшей частью сканирующего туннельного микроскопа. Форма иглы и химическое состояние (электронная и атомная структура) рабочей поверхности (острия) иглы определяют пространственное разрешение, правильность наблюдаемой формы нанообъектов, а также результаты спектроскопических исследований. Следует подчеркнуть, что требования к форме иглы зависят от рельефа конкретной исследуемой поверхности. Так, для исследования атомно-гладкой поверхности с редкими одноатомными ступеньками вполне подходят довольно тупые в микронном масштабе иглы из Pt-Ir (или Pt, Pt-Ir), изготовленные резаньем проволоки обычными ножницами под углом  $30-60^\circ$ . Удивительно, но даже с помощью такого зонда можно увидеть отдельные атомы на поверхности проводника. Однако, ситуация меняется в случае исследования наноструктур с резкими перепадами рельефа. Нанометровый размер кончика иглы определяет качество СТМ-изображения, которое является геометрической сверткой формы острия иглы и профиля исследуемой поверхности. Для таких исследований требуются как можно более острые иглы, т.е. иглы с малым углом заточки и минимальным радиусом закругления. Кроме того, для получения качественных СТМ-изображений существенной является хорошая проводимость и чистота рабочей поверхности иглы.

Наиболее распространенным материалом для СТМ-зондов является вольфрамовая проволока благодаря ее твердости и большому опыту по подготовке подобных зондов для исследований в ионном проекторе. Существенный недостаток данного материала – окисление поверхности вольфрама с образованием плохо проводящей пленки, это создает объективные сложности при работе СТМ на воздухе. Однако, если окончательная стадия подготовки W-иглы (удаление оксида) проводится в сверхвысоковакуумной установке, а затем в этой же установке выполняются СТМ-измерения, то данный недостаток оказывается несущественным. Подчеркнем, что конечный результат – СТМ-изображение с атомарным разрешением, полностью определяется качеством W-иглы. Поэтому подготовки зонда перед измерением является важным, если не ключевым, этапом СТМ-эксперимента.

Обычно технология приготовления W-зондов включает две или три стадии подготовки. Первая – перетравливание вольфрамовой проволоки в электрохимической ячейке (рис.38а), вторая – бомбардировка ионами  $\text{Ag}^+$  в сверхвысоком вакууме, третья – отжиг иглы в вакууме электронным пучком. Сопоставление различных методов электрохимического травления вольфрамовых зондов показывает, что наиболее острые иглы после первой стадии травления получаются при использовании постоянного тока и быстрого электронного отключения питания. Подобная технология реализована на приборе для формирования W-игл TFS-1 (Сигма Скан, Москва).

Прибор для изготовления W-зондов для СТМ (модель TFS-1) является прецизионным инструментом и работает на принципах электрохимического травления. Перетравливание вольфрамовой проволоки производится в растворе гидроокиси натрия NaOH или калия KOH. К вольфрамовой проволоке, погруженной в раствор NaOH (или KOH), прикладывается напряжение постоянного тока, под действием которого происходит травление проволоки на уровне поверхности раствора. В момент, когда в зоне травления проволока становится очень тонкой, нижний конец проволоки отрывается и происходит автоматическое отключение процесса травления. В результате этого процесса получается W-зонд с микроострием, пригодным для работы в СТМ (рис.38б). Качество зонда определяется параметрами травления, а именно: напряжением травления, током травления, током отсечки (порог тока травления, при котором автоматически отключается процесс электрохимического травления).

Существует большое многообразие методов приготовления зондов. Для надежного измерения профиля шероховатой поверхности часто формируют зонды со строго определенной геометрией острия, например, выбирают угол схождения конуса острия в  $20^\circ$ . Для исследования биологических объектов применяют зонды небольшого диаметра (1–2 микрона) при значительной длине (10–15 мкм). При изучении поверхности в жидких средах, на поверхность иглы, за исключением самого кончика, наносят диэлектрическое покрытие – пленку полимера или иного материала. В таком случае можно наблюдать электрохимическое осаждение единичных атомов при электролизе. В большинстве случаев фирмы, производящие СТМ-микроскопы, рекомендуют использовать W-зонды, производимые самими фирмами по отработанной технологии или поставляют приборы для изготовления игл с соответствующими методическими рекомендациями.

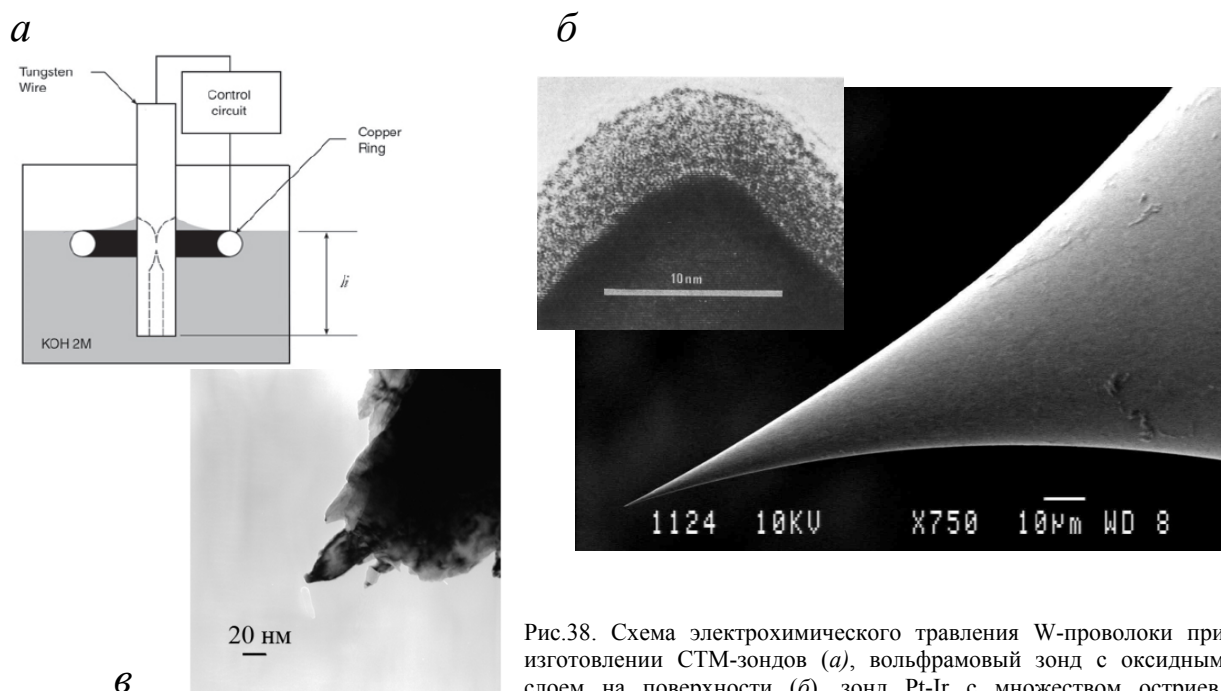


Рис.38. Схема электрохимического травления W-проволоки при изготовлении СТМ-зондов (а), вольфрамовый зонд с оксидным слоем на поверхности (б), зонд Pt-Ir с множеством остриев, изготовленный резаньем проволоки обычными ножницами (в)

Вторая и третья стадии подготовки W-зондов производится внутри вакуумной СТМ-установки с целью, во-первых, удаления оксидного слоя с поверхности острия иглы (рис.38б) и, во-вторых, термической рекристаллизации структуры металла с выходом одного W-атома на конец острия. Процедура ионной  $Ag^+$ -бомбардировки иглы не выглядит обязательной, поскольку известно, что высокотемпературный отжиг в вакууме полностью очищает поверхность W-зонда от оксидов, формирует нужную текстуру зонда и структуру иглы с одним атомом на конце. Процедура термической очистки W-иглы от оксида является обязательной в задачах, где требуется атомное разрешение СТМ-микроскопа. Полумеры, типа очистки W-иглы серией пробоем между поверхностью и иглой, не дают однозначно положительного результата. На рис.39а приводится электрическая схема одного из вариантов отжига W-иглы с помощью электронного пучка: здесь электроны, эмитированные с горячего катода и ускоренные разностью потенциалов 1 кэВ ударяют по вершине зонда, разогревая его до температур выше  $1000^\circ\text{C}$ . Фотография такого устройства, смонтированного в вакуумной камере СТМ-микроскопа Omicron показана на рис.39б.

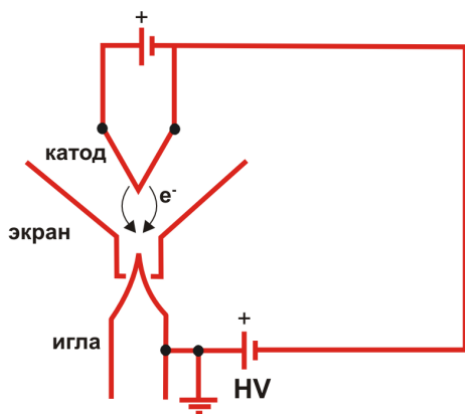
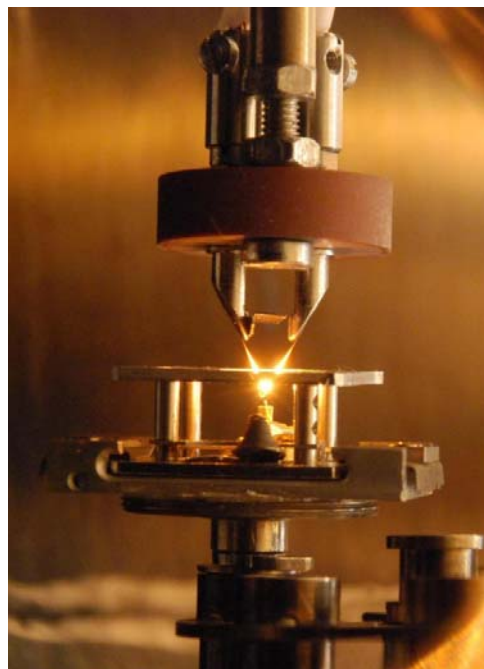


Рис.39. Электрическая схема устройства для отжига W-игл в вакууме (а) и конструкция такого устройства на СТМ-микроскопе VT STM Omicron (б)



Важной деталью сканирующего туннельного микроскопа является механический манипулятор, который обеспечивает перемещение зонда над поверхностью с точностью до тысячных долей нанометра. Традиционно механический манипулятор изготавливают из пьезокерамического материала. Если из пьезоматериала вырезать балку прямоугольного сечения, нанести на противоположные стороны металлические электроды и приложить к ним разность потенциалов, то при этом произойдет изменение геометрических размеров балки. Это так называемый обратный пьезоэффект. С помощью такой балки можно перемещать зонд по одной координате, с помощью комбинации из трех балок — по трем координатам. В практических конструкциях обычно используют пьезокерамические манипуляторы, выполненные в виде тонкостенной трубки с несколькими отдельными электродами. Управляющее напряжение вызывает удлинение или изгиб таких трубчатых манипуляторов и, соответственно, перемещение зонда по всем трем пространственным координатам  $X$ ,  $Y$  и  $Z$ . Конструкции современных манипуляторов обеспечивают диапазон механического перемещения зонда до 100–200 мкм в плоскости образца и до 5–12 мкм по нормали к образцу.

Сканирующий туннельный микроскоп применяют для исследования проводящих поверхностей. Изображения, получаемые с помощью этого микроскопа дают информацию о пространственном распределении плотности электронных состояний вблизи поверхности. Образно говоря, туннельный микроскоп видит распределение электронных облаков между атомами решетки. Изменяя потенциал на игле можно “чувствовать” те или иные электронные состояния, расположенные ниже уровня Ферми.

На рис.40 показан пример трансформации СТМ-изображения поверхности Mn/Ag(111) при изменении потенциала иглы от -100 мВ до +100 мВ. Получается, что при записи СТМ-картин следует внимательно относиться к знаку и величине потенциала иглы и выбирать оптимальное значение туннельного тока.

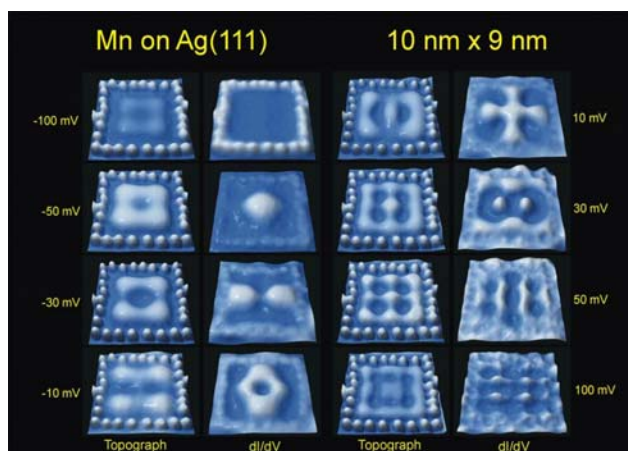


Рис.40. Трансформация СТМ-изображения поверхности Mn/Ag(111) при изменении потенциала иглы

На сегодняшний день проведено большое число СТМ-экспериментов на различных материалах: монокристаллах, эпитаксиальных пленках, адсорбционных структурах и т.д. Здесь мы кратко останавливаемся только на результатах, где СТМ реализован в варианте изображений с атомарным разрешением. Ниже представлена небольшая галерея СТМ-картин различных поверхностей, в том числе результаты сотрудников ИХТТ УрО РАН (рис.41).



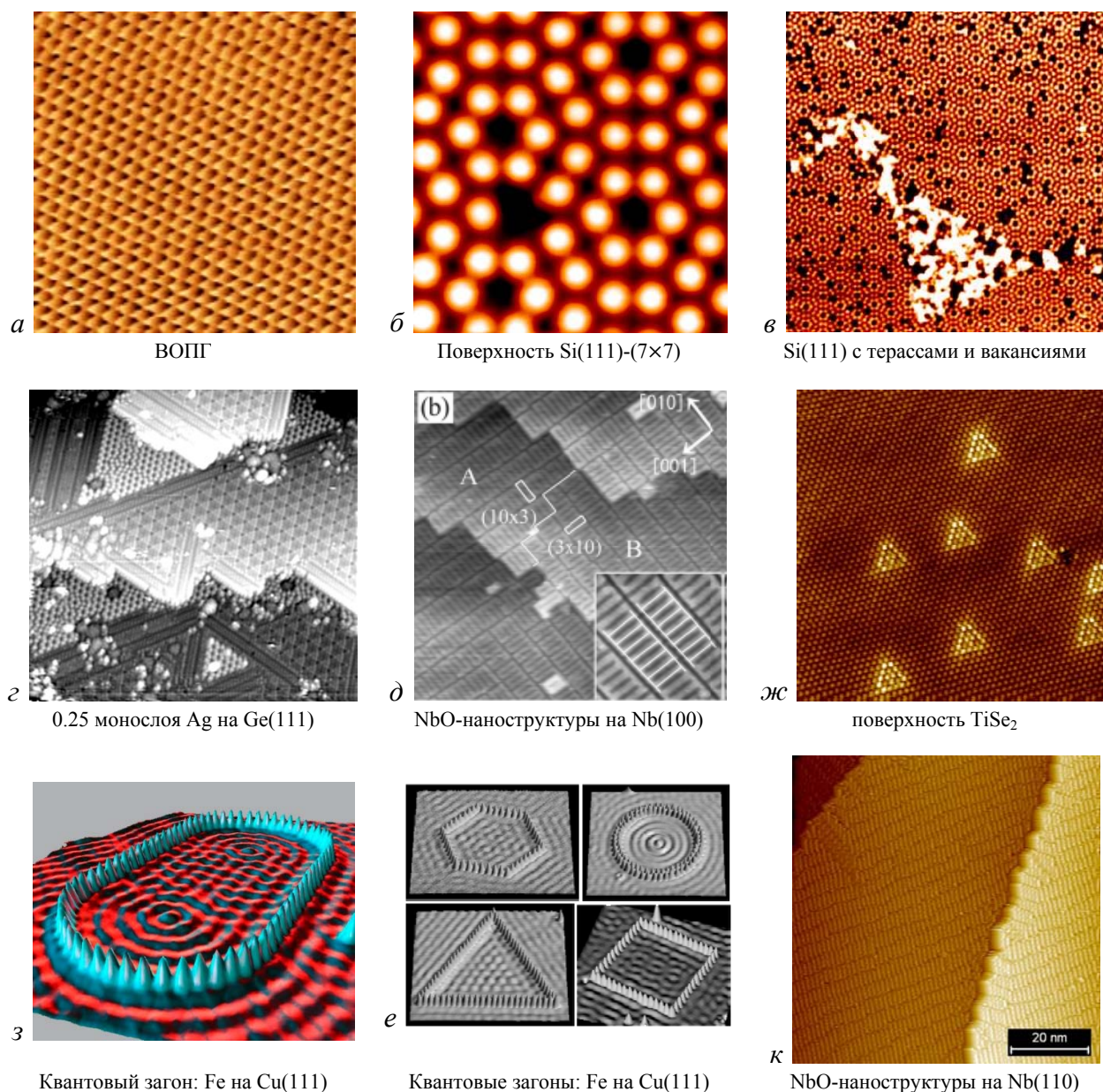


Рис.41. Примеры СТМ-изображений поверхности твердых тел и наноструктур с атомным разрешением

Традиционно для аттестации СТМ-микроскопов используют ряд эталонных материалов, качественные поверхности которых можно достаточно легко приготовить. К таким материалам относится высокоориентированный пиrolитический графит (ВОПГ) с угловым отклонением  $c$ -оси меньше чем  $1^\circ$ . Поверхность ВОПГ готовится на воздухе с помощью обыкновенного скотча, последний плотно прижимается к поверхности кристалла и отделяется вместе со слоем углеродных слоев вдоль ван-дер-ваальсовой щели решетки графита. Результат СТМ-микроскопии поверхности ВОПГ показан на рис.41а. В силу того, что метод СТМ отражает электронную плотность, а не позиции атомов, изображение поверхности ВОПГ не совпадает с хорошо известной шестиугольной структурой слоя графита. В данном случае СТМ-изображение формируется за счет электронной плотности первого и второго слоя графита, которые развернуты друг относительно друга на  $60^\circ$ . Следует отметить, что поверхность ВОПГ продолжительное время сохраняет свою структуру на воздухе и используется для аттестации СТМ-микроскопов, работающих в атмосфере воздуха. Кроме того, ВОПГ применяется в качестве подложки для изучения наноструктур методами сканирующей туннельной и атомно-силовой микроскопии.

Другой популярный материал для тестирования СТМ - поверхность кремния (111). Кремний является полупроводником и в обычном состоянии плохо проводит ток, кроме того на воздухе его поверхность окислена до  $\text{SiO}_2$ . Поэтому исследовать данный материал на воздушных версиях СТМ не представляется возможным. Обычно, пластину монокристалла  $\text{Si}(111)$  помещают в вакуумную камеру СТМ-микроскопа и

готовят специальным образом. Если кристалл не имеет носителей заряда, к нему прикладывают высокое напряжение и создают дефекты, формируя собственную проводимость. Чаще в качестве исходного кремния выбирают кристаллы с проводимостью *p*-типа (например, 0,3  $\Omega\cdot\text{см}$  при 300°C). Далее в СВВ-условиях поверхность кремния (111) очищают ионным  $\text{Ag}^+$ -пучком от оксида, нагревают кристалл методом вспышки до 1250°C и плавно остужают до комнатной температуры. При этом происходит удивительное явление – поверхностная структура (1×1) кремния трансформируется в структуру  $\text{Si}(111)-(7\times 7)$ , СТМ-изображения данной структуры показаны на рис.41б,в. Поверхность  $\text{Si}(111)-(7\times 7)$ , также как и ВОПГ, широко используется в качестве эталона при аттестации СТМ-микроскопов и подложки для осаждения различных металлов и газов.

Если продолжить тему тестовых материалов для СТМ, то в качестве таковых можно выделить монокристаллы дихалькогенидов переходных металлов, такие как  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{TiSe}_2$  и др. Эти материалы, по аналогии с пиролютическим графитом, имеют слоистую структуру и хорошо колются вдоль ван-дер-ваальсовой щели, формируя поверхность из атомов халькогена (S, Se, Te). На рис.41ж представлено изображение поверхности скола в вакууме монокристалла  $\text{TiSe}_2$ . В отличие от ВОПГ и  $\text{Si}(111)-(7\times 7)$  здесь отчетливо наблюдается решетка (1×1) селена первого монослоя  $\text{TiSe}_2$ . Однако на фоне данной решетки выделяются суперструктуры в виде треугольников, в которых атомы селена приподняты над поверхностью на десятки долей Å. Этот результат подчеркивает прекрасные возможности СТМ фиксировать столь малые отклонения в позиции поверхностных атомов по высоте. В данном случае наблюдаемые треугольные структуры образуются за счет локального изменения полимера диселенида с  $1T\text{-TiSe}_2$  на  $2H\text{-TiSe}_2$ .

На подобных объектах удобно изучать явления взаимного замещения Ti, Mo, Nb т.д. другими переходными металлами, интеркаляцию щелочных и переходных металлов в межслоевые пустоты, адсорбцию газов, структуризацию осаждаемых атомов и молекул и т.д. Можно предположить, что дихалькогениды являются удобными объектами для, так называемых, операций по атомной сборке, когда с помощью СТМ-иглы производится перемещение атомов на поверхности с одной позиции на другую.

Метод “атомной сборки” в СТМ-микроскопии следует выделить особо. Идея такой технологии была предложена еще в 1960 г. знаменитым американским физиком Р.Фейнманом: чтобы собрать нужную наноструктуру из отдельных атомов, необходимо просто поместить нужный атом в нужное место [42]. Пример такой высокотехнологичной процедуры, как СТМ-манипуляция атомами, показан на рис.41з,е для системы железо-медь. Здесь атомы железа располагаются на поверхности  $\text{Cu}(111)$ , образуя, так называемые, квантовые загоны (*corral*), которые в русскоязычной литературе получили жаргонное название – квантовые кораллы. Изюминка данных систем состоит в том, что с помощью СТМ-иглы направленно размещаются атомы железа на поверхности меди (111) в виде замкнутого круга, овала, квадрата, многоугольника и т.д. Поскольку СТМ-микроскопия “видит” не сами атомы, а электронную плотность на атомах и между ними, на получаемых изображениях отчетливо проявляются волны зарядовой плотности и позиции локализации электронов внутри “квантовых загонов”. Таким образом, квантовый загон действует как двумерная яма для электронов поверхности. Круговые волны, видимые на СТМ-изображении внутри загона, - это стоячие электронные волны, существование которых предсказывает решение уравнения Шредингера для таких граничных условий. Считается, что подобные структуры в будущем будут использоваться в наноэлектронике. Родоначальником метода “атомной сборки” с помощью СТМ-иглы является IBM. Сотрудникам данной фирмы впервые удалось написать логотип IBM из атомов ксенона на поверхности меди (рис.42а). В последствие подобные рисунки стали создавать исследователи других научных групп (рис.42б,в).

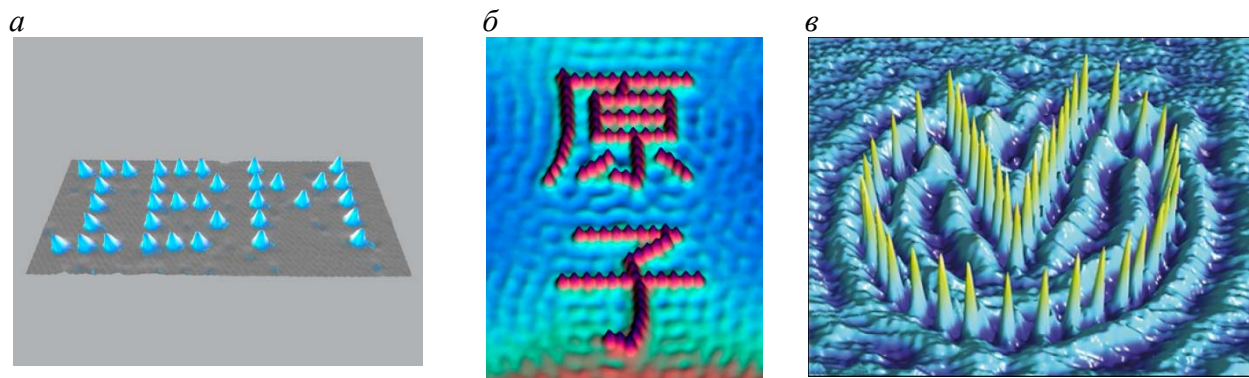


Рис.42 Логотипы, составленные из отдельных атомов: IBM, ксенон на  $\text{Ni}(110)$  (а); японское Канзи обозначение атома, Fe на  $\text{Cu}(111)$  (б), логотип Omicron из 42 атомов серебра на  $\text{Ag}(111)$  (в)



Существует ряд методик “атомной сборки” на поверхности с помощью СТМ-иглы. По этому вопросу полезно прослушать ряд интересных видеолекций, выложенных на сайте в Интернете [http://videlectures.net/kolokviji\\_saw\\_stm/](http://videlectures.net/kolokviji_saw_stm/). Используя межатомные силы между “последним” атомом иглы и атомом на поверхности, а также электростатические силы, действующие со стороны иглы на поверхность, или же токи высокой плотности, можно цеплять атомы к игле, перемещать их по поверхности в нужное место, удалять ненужные, осаждать дополнительные атомы с иглы. Итак, для атомных манипуляций и наблюдения служит один и тот же прибор: можно сначала осмотреть поверхность, выбрать объект для манипуляций, провести их, а затем проверить результат. И все это в одном сканирующем туннельном микроскопе [42].

Возможность таких атомных манипуляций была впервые продемонстрирована в начале 1990-х годов группой американского физика Д.Эйглера. В качестве примера на рис.43 показано строительство упомянутого выше “квантового загона” (окружности радиуса 7.1 нм, состоящей из 48 атомов железа на поверхности меди) [42]. Приведенный пример, конечно, достаточно эффектен, но необходимо отметить, что для формирования даже такой относительно простой наноструктуры требуются часы кропотливой работы оператора СТМ, что совершенно не годится для промышленного производства интегральных схем, где число элементов исчисляется миллионами и даже больше. Кроме того, большинство экспериментов по манипуляции атомами проводилось при очень низких температурах, чтобы нивелировать возможность температурной диффузии атомов по поверхности. Например, СТМ-изображение логотипа Omicron на рис.42в получено при 4.8 К.

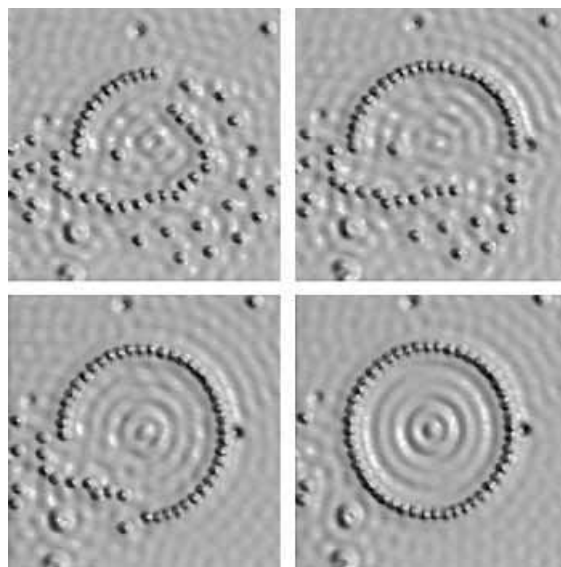


Рис.43 Набор последовательных СТМ-изображений, иллюстрирующих процесс формирования “квантового загона” из 48 атомов Fe, адсорбированных на поверхности Cu(111) [42]

В связи с этим возникло альтернативное направление формирования наноструктур - самоорганизация. Принцип самоорганизации заключается в создании таких условий, чтобы система сама стремилась образовывать наноструктуры, причем в достаточно больших количествах, спонтанным образом.

Пример самоорганизации атомов в упорядоченные структуры на поверхности представлен на рис.41д. Здесь на грани монокристалла Nb(100) формируются упорядоченные структуры оксида NbO за счет сегрегации кислорода из объема кристалла при температурном отжиге в вакууме. На другой грани ниобия Nb(110) также формируются линейчатые NbO-структуры, но другой формы и периодичности (рис.41к). Таким образом, выбирая соответствующие подложки и режимы обработки (температура, давление газа и т.д.) можно формировать те или иные структуры на поверхности. Подобных примеров в литературе много.

Следующий важная методика в составе СТМ-микроскопии связана с возможностью изменять потенциал на игле (например, от -1 В до +1 В) с одновременной записью величины туннельного тока. В результате получаются вольтамперные характеристики (ВАХ) с атомарным латеральным разрешением. Данная методика получила название сканирующей туннельной спектроскопии (СТС), поскольку она отражает распределение электронной плотности по энергетической шкале около уровня Ферми. Ниже приводится раздел для описания СТС-методики из книги В.Л.Миронова “Основы сканирующей зондовой микроскопии”. Для характерных напряжений на туннельном контакте порядка 0.1 – 1 В и туннельных токов на уровне 0.1 – 1 нА сопротивление туннельного контакта  $R_t$  по порядку величин составляет  $10^8 \div 10^{10}$  Ом. Как правило, сопротивление исследуемых в СТМ образцов  $R_s$  существенно меньше  $R_t$ , и характер ВАХ определяется, в основном, свойствами небольшой области образца вблизи туннельного контакта (рис.44).

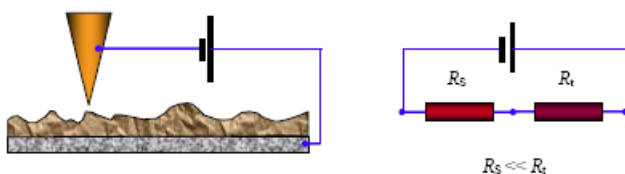


Рис.44. Эквивалентная схема туннельного контакта по постоянному току [32]

Характер туннельной ВАХ существенно зависит от энергетического спектра электронов в образце. На рис. 37б приведена энергетическая диаграмма туннельного контакта двух металлов. При прямом смещении электроны туннелируют из заполненных состояний зоны проводимости зонда на свободные состояния зоны проводимости образца. При обратном смещении электроны туннелируют из образца в зонд. Величина туннельного тока определяется напряжением смещения, коэффициентом прозрачности барьера и плотностью состояний вблизи уровня Ферми. Выражение для туннельного тока в случае дискретного электронного спектра было получено в работах [43-45]. В приближении квазинепрерывного спектра электронов выражение для туннельного тока может быть представлено в следующем виде:

$$dI = A \cdot D(E) \rho_p(E) f_p(E) \rho_s(E) (1 - f_s(E)) dE, \quad 4.9$$

где  $A$  – некоторая постоянная;  $D(E)$  – прозрачность барьера;  $\rho_p(E)$ ,  $\rho_s(E)$  – плотность состояний в материале зонда и исследуемого образца соответственно;  $f(E)$  – функция распределения Ферми. В простейшем случае прямоугольного барьера при низких температурах и в предположении, что плотность состояний вблизи уровня Ферми в металле зонда практически постоянна, выражение для тока можно записать в виде

$$I(V) = B \int_0^{eV} \rho_s(E) dE \quad 4.10$$

В этом случае зависимость туннельного тока от напряжения определяется, в основном, плотностью состояний в энергетическом спектре образца. На практике величину  $\rho_s(E)$  оценивают по величине производной туннельного тока по напряжению:

$$\rho_s(eV) \sim \frac{\delta I}{\delta V}. \quad 4.11$$

Исследования локальных туннельных спектров различных материалов проводят, как правило, в условиях высокого вакуума (поскольку туннельный ток очень чувствителен к состоянию поверхности исследуемых образцов) и при низких температурах (так как тепловые возбуждения сильно размывают особенности в электронных спектрах).

Вольт-амперная характеристика контакта метал-металл. Туннелирование электронов через барьер между двумя металлами рассматривалось во многих работах задолго до появления СТМ [46,47]. Для малых напряжений смещения зависимость туннельного тока от напряжения линейная, и проводимость туннельного контакта определяется, в основном, параметрами барьера:

$$j_i = j_0(V) e^{\frac{4\pi}{h} \sqrt{2m\phi^*} \Delta z} \quad 4.12$$

При очень высоких напряжениях форма барьера будет сильно изменяться, и ток будет описываться формулой Фаулера-Нордгейма. Типичная ВАХ, наблюдаемая для туннельного контакта металл-металл, изображена схематически на рис.45а. Как видно из рисунка, вольт-амперная характеристика туннельного контакта металл-металл нелинейна и, как правило, практически симметрична.

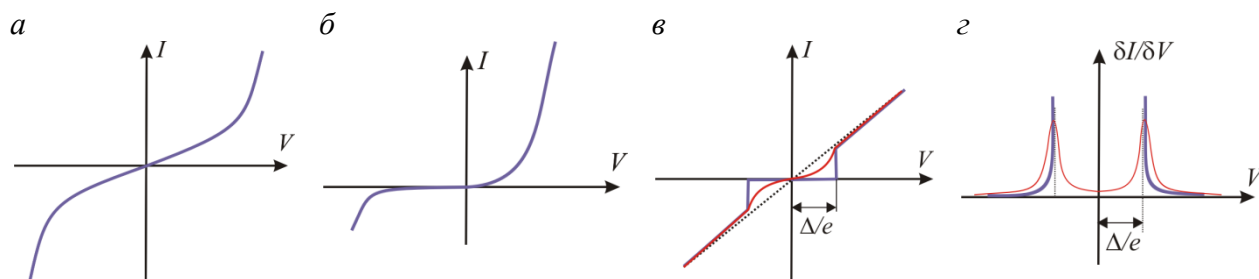


Рис.45. Вольт-амперные характеристики для различных контактов зонда и материала образца: металл-металл (а), металл-полупроводник (б), металл-сверхпроводник (в,г)

Вольт-амперная характеристика контакта метал-полупроводник. Полупроводниковые образцы имеют более сложную структуру энергетического спектра электронов. Наличие запрещенной зоны и примесных уровней в спектре полупроводниковых материалов делает ВАХ туннельного контакта металл-полупроводник сильно нелинейной (рис.45б). Существенный вклад в туннельный ток дают также поверхностные состояния и уровни энергии, связанные с адсорбированными на поверхности чужеродными атомами. Поэтому исследования локальных туннельных спектров полупроводниковых материалов проводят в условиях высокого вакуума. Неконтролируемое присутствие на поверхности адсорбированных атомов сильно усложняет интерпретацию получаемых в эксперименте туннельных спектров. Кроме того, тепловые возбуждения приводят к значительному уширению дискретных уровней энергии, соответствующих локализованным состояниям, а также сильно размывают положение краев зоны проводимости и валентной зоны. В качестве примера на рис.46б приведен туннельный спектр образца GaAs, полученный в работе [48].

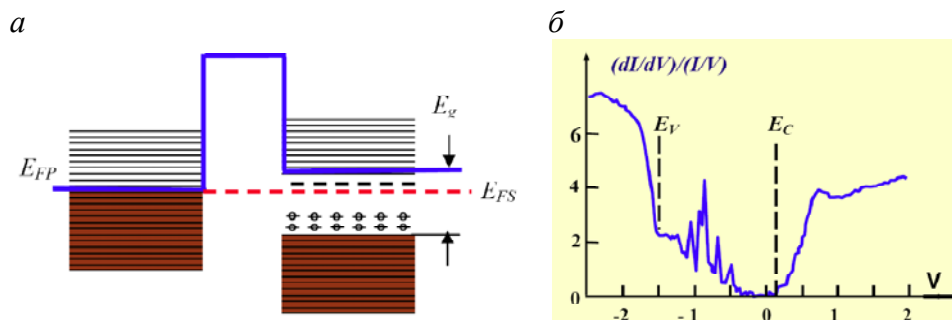


Рис.46. Энергетическая диаграмма туннельного контакта металл-полупроводник и ТС-спектр поверхности кристалла n-GaAs

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.

Вольт-амперная характеристика контакта метал-сверхпроводник. В сверхпроводящих материалах при температурах ниже критической происходит фазовый переход, сопровождающийся перестройкой энергетического спектра электронов. При низких температурах электроны образуют так называемые Куперовские пары и конденсируются на уровне, отстоящем на величину  $\Delta$  от зоны проводимости. Энергетическая диаграмма контакта металл – сверхпроводник приведена на рис.47 [49].

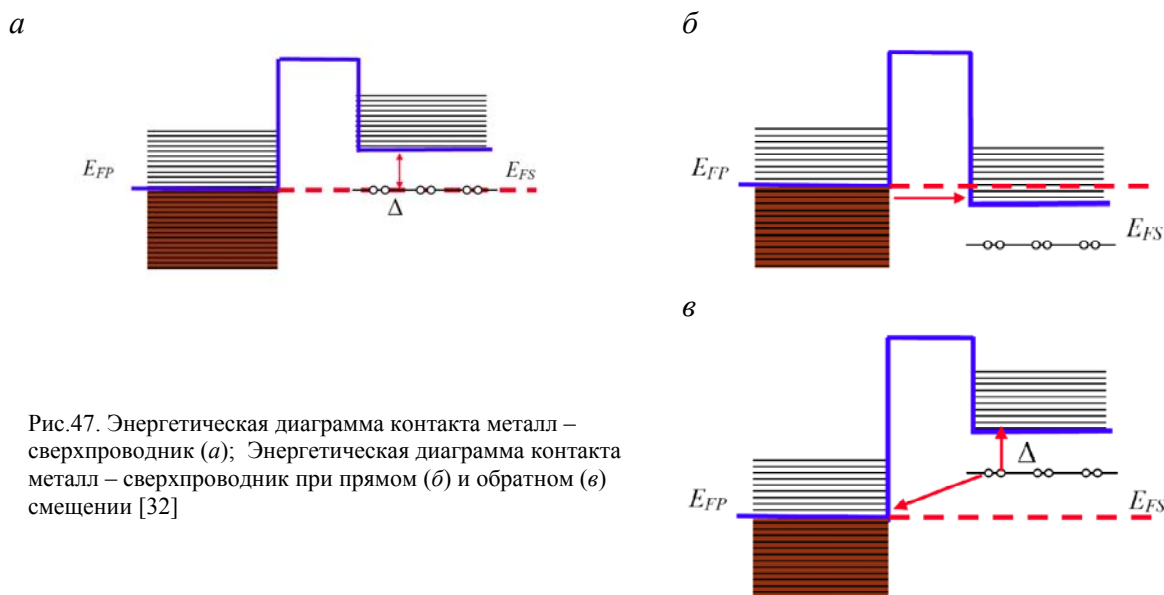


Рис.47. Энергетическая диаграмма контакта металл – сверхпроводник (а); Энергетическая диаграмма контакта металл – сверхпроводник при прямом (б) и обратном (в) смещении [32]

При прямом смещении туннельный ток через контакт возникает только при напряжениях  $eV > \Delta$ . Для простоты считаем барьер тонким, так что на нем не происходит падения потенциала. В этом случае электроны из зонда туннелируют на свободные состояния сверхпроводящего образца (рис.47б). При обратном смещении картина туннелирования немного сложнее. Поскольку при туннелировании энергия системы сохраняется, то процесс туннелирования в этом случае происходит следующим образом. Куперовская пара расщепляется; при этом один электрон уходит с потерей энергии на свободное состояние вблизи уровня Ферми металла, а второй, приобретая энергию  $\Delta$ , переходит на возбужденное состояние в спектре сверхпроводника (рис.47в). Таким образом, вольт-амперная характеристика туннельного контакта металл-сверхпроводник при температуре  $T = 0$  К содержит две ветви при  $eV > \Delta$  (рис.45в). Соответствующая плотность состояний в спектре сверхпроводника приведена на рис.45г.

При температурах, отличных от нуля, энергетический спектр сверхпроводника частично размывается, так что в реальных вольт-амперных характеристиках спектральные особенности сверхпроводников выражены менее четко. 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. В частности, снимая ВАХ в различных точках поверхности, можно исследовать распределение сверхпроводящей фазы в образцах неоднородного состава. С этой целью при сканировании одновременно с регистрацией рельефа поверхности в каждой точке производится снятие ВАХ. По локальной ВАХ рассчитывается значение параметра  $\Delta$ , которое заносится в отдельный файл. В дальнейшем строится распределение  $\Delta = f(x,y)$ , которое характеризует структуру сверхпроводящего состояния образца.

**СТМ-приборы.** Выпускаемые в настоящее время сканирующие туннельные микроскопы можно условно разделить на работающие в атмосфере воздуха и в условиях сверхглубокого вакуума (лучше  $10^{-8}$  Па). Из отечественных производителей можно выделить такие фирмы, как НТ-МДТ, Протон-МИЭТ, Сигма-Скан. Последняя специализируется на выпуске сверхвысоковакуумных СТМ-микроскопов и производит вариант микроскопа, работающего при криогенных температурах (рис.48). Из зарубежных фирм следует отметить таких производителей СТМ, как Omicron (Германия), Specs (Германия), Vacuum Generators (Великобритания), CreaTec Fischer (Германия) Nanonics (США) и др.

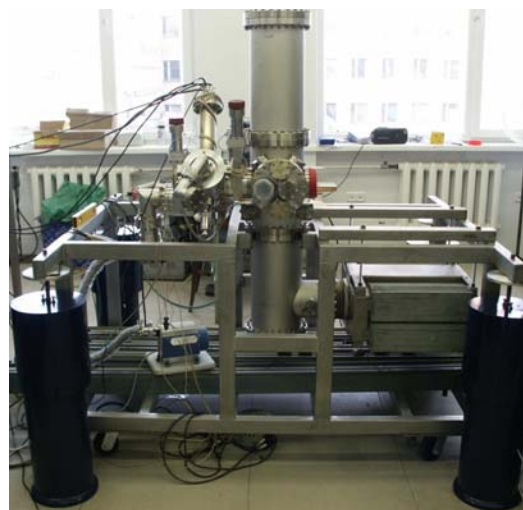


Рис.48. Низкотемпературный (гелиевый) сверхвысоковакуумный сканирующий туннельный микроскоп "SigmaScan STM CRYO"

В институте химии твердого тела УрО РАН функционирует сканирующий туннельный микроскоп VT STM (Omicron), состыкованный с высоковакуумной системой электронного спектрометра ESCALAB MK II (VG Scientific) (рис.49). С некоторыми результатами, полученными на данном микроскопе можно ознакомиться в интернет-ресурсе <http://www.issc-xps.ru/>.

Преимущество СТМ-микроскопа в составе исследовательского комплекса заключается в возможности готовить поверхности материалов для СТМ-исследований и проводить сопутствующие измерения состава и химического состояния элементов на поверхности методами РФЭС, Оже-спектроскопии и т.д.



Рис.49. Лаборатория квантовой химии и спектроскопии ИХТТ УрО РАН, исследовательский прибор на базе электронного спектрометра ESCALAB MK II и СТМ-микроскопа VT STM Omicron

## Заключение.

В представленном материале не затронуты многие интересные темы и методы исследования поверхности. Прежде всего, отметим такие фундаментальные методы, как вторичная масс-спектрометрия (ВИМС), дифракция медленных электронов (ДМЭ), электронная Оже-спектроскопия (ЭОС), атомно-силовая микроскопия (АСМ). Здесь мы остановились на трех методах: РФЭС, РФД и СТМ, которые, с одной стороны, безусловно, являются лидерами по популярности и информативности среди всех методов анализа поверхности и, с другой стороны, могут быть гармонично объединены в рамках общего высоковакуумного комплекса. 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.

В СТМ-микроскопии видятся следующие перспективы:

- Эксперименты при низких (гелиевых) температурах;
- Программное обеспечение для атомной сборки на поверхности;
- Новые материалы для зондов;
- Сопутствующее оборудование для подготовки поверхности и росту поверхностных структур;
- Развитие многозондовой СТМ-микроскопии;

В целом, можно предположить, что будут строиться высоковакуумные комплексы, сочетающие в себе методы осаждения твердотельных материалов и исследование новых материалов спектральными, дифракционными и микроскопическими методами.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. (Под ред. Бриггса Д., Сиха М.), М.: Мир, 1987, 598 с.
2. Мазалов Л.Н. Рентгеноэлектронная спектроскопия и ее применение в химии. // Соросовский образовательный журнал, 2000, №4, с. 37-44.
3. Hüfner S. Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications. New-York: Springer, 2003, 684 p.
4. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. (Ed. Mullenberg G.E.), Minnesota: Perkin-Elmer Corporation, 189 p.
5. Вудраф Д., Делчар Т.. Современные методы исследования поверхности. М.: Мир, 1989, 569 с.
6. В. И. Нефедов. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник. М.: Химия, 1984, 256 с.
7. Немошкаленко В. В., Алешин В. Г.. Электронная спектроскопия кристаллов. Киев: Наукова Думка, 1976, 335 с.
8. Зигбан К., Нордлинг К., Фальман А., Нордберг Р., Хамрин К., Хедман Я., Йоханссон Г., Бергмарк Т., Карлссон С., Линдгрэн И., Линдберг Б. Электронная спектроскопия. М.: Мир, 1971, 493 с.
9. Roberts A.J. et. al. Test of the Consistency A XPS for Depth Profile Reconstruction using the MEM. // JSA Vol.15 No.3 (2009) pp. 291-294
10. Fadley C.S. X-ray photoelectron spectroscopy and diffraction in the hard X-ray regime: Fundamental considerations and future possibilities. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 547 (2005) 24-41.
11. Methods of Surface Fnalysis. (Ed. J. M. Walls), Cambridge, Cambridge University Press, 1989, 342 p.
12. Shirley D. A. Phys. Rev., B 5, 4709 (1972).
13. Proctor A., Sherwood P. M. A. // Anal. Chem., 54, 13 (1982).
14. Salvia A. M., Castle J. E. // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 95, 45 (1998).
15. Applications of Synchrotron Radiation. (Ed. W. Eberhardt), Berlin: Springer-Verlag, 1995, 290 p.
16. Fadley C. S., Van Hove M. A., Hussain Z., Kaduwela A. P. Photoelectron diffraction: New dimensions in space, time, and spin. // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom, V. 75, 273-297 (1995).
17. Woodruff D. P. Photoelectron diffraction for quantitative-determination of adsorption structures surface. // Physica B, V. 209, № 1-4, 423-426 (1995).
18. Fadley C. S., Thevuthasan S., Kaduwela A. P., Westphal C., Kim Y. J., Ynzunza R., Len P., Tober E., Zhang F., Wang Z., Ruebush S., Budge A., Van Hove M. A.. Photoelectron diffraction and holography - present status and future-prospects. // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., V.68, 19-47 (1994).
19. Chambers S. A.. Elastic-scattering and interference of backscattered primary, auger and x-ray photoelectrons at high kinetic-energy - principles and applications. // Surf. Sci. Rep., 16, № 6, 261-331 (1992).
20. Fadley C. S.. Angule-resolved X-ray photoelectron spectroscopy. Prog. Surf. Sci., V.16, № 3, 275-388 (1984).
21. Fadley C. S.. Diffraction and holography with photoelectrons and Auger electrons: some new directions. // Surf. Sci. Rep., V.19, 231-264 (1993).
22. Xu M. L., Barton J. J., Van Hove M. A.. Electron scattering by atomic chains: multiple-scattering effects. // Phys. Rev., B 39, 8275-8283 (1989).
23. Greber T., Osterwalder J., Naumović D., Stuck A., Hüfner S., Schlapbach L.. Auger electron and photoelectron angular distributions from surface: importance of the electron source wave. // Phys. Rev. Lett., V. 69, 1947-1950 (1992).
24. Herman G. S., Thevuthasan S., Kim Y. J., Tran T. T., Fadley C. S. // Phys. Rev. Lett., 68, 650 (1992).
25. Kaduwela A. P., Friedman D. J., Fadley C. S. Application of a novel multiple scattering approach to photoelectron diffraction and Auger electron diffraction. // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 57, 223 (1991).
26. Xu M. L., Van Hove M. A.. Surface structure determination with forward focused electrons. // Surf. Sci., V. 207, 215-235 (1989).
27. Len P. M., Zhang F., Thevuthasan S., Kaduwela A. P., VanHove M. A., Fadley C. S. // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 76, 351 (1995).
28. Timmermans E., Trammell G. T., Hannon J. P. // Phys. Rev., B 58, 5637 (1998).
29. Yoshimasa Nihei // Surf. Interface Anal., 2003, V.35, P.45-50.
30. Шалаева Е.В., Кузнецов М.В. Рентгеновская фотоэлектронная дифракция. Возможности структурного анализа поверхности (обзор). Журнал структурной химии, 2003, Т.44, №3, 518-552.
31. Westphal C., The study of the local atomic structure by means of X-ray photoelectron diffraction.// Surface Science Reports 50 (2003) 1-106.
32. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. Нижний Новгород: Институт физики микроструктур РАН, 2004 г., 110 с.
33. Yeung K.L., Yao N. Scanning Probe Microscopy in Catalysis. // J. Nanosci. Nanotech. 2004, 4, 1-44.

34. Панов В.И. Сканирующая туннельная микроскопия и спектроскопия поверхности. // УФН, т.155, № 1, с.155 – 158 (1988).
35. Эдельман В.С. Развитие сканирующей туннельной и силовой микроскопии. // Приборы и техника эксперимента, № 1, с. 24 – 42 (1991).
36. Бахтизин Р.З., Галлямов Р.Р. Физические основы сканирующей зондовой микроскопии. Уфа: РИО БашГУ, 2003, 82с.
37. Неволин В.К. Основы туннельно-зондовой нанотехнологии: Учебное пособие. М: МГИЭТ (ТУ), 1996, 91 с.
38. Блохинцев Д.И. Основы квантовой механики. М: Наука, 1983 г.
39. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Том 3. Квантовая механика. М.: Физматлит, 2001, 804 с.
40. Simons J.G. Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film. // J. Appl. Phys., 34, 1793 (1963).
41. Simons J.G. Electric tunnel effect between dissimilar electrodes separated by a thin insulating film. // J. Appl. Phys., 34, 2581 (1963).
42. Crommie M.F., Lutz C.P., Eigler D.M. // Nature. 1993. V.363. P.524-527.
43. J. Tersoff and D. R. Hamann – Theory and application for scanning tunneling microscope. // Phys. Rev. Lett. v. 50, p. 1998-2001 (1983).
44. J. Tersoff and D. R. Hamann - Theory of the scanning tunneling microscope. // Phys.Rev. B, v. 31 (2), 805-813 (1985).
45. J. Tersoff – Method for the calculation of scanning tunneling microscope images and spectra. // Phys. Rev. B, v. 40 (17), 11990-11993 (1989).
46. Duke C.B. Tunneling in solids. New York: Academic Press, 1969, 353 p.
47. Туннельные явления в твердых телах. (под ред. Бурнштейна Э. и Лундквиста С.) М: Мир, 1973, 422 с.
48. Feenstra R.M., Ramachandran V., Chen H. Recent development in scanning tunneling spectroscopy of semiconductor surfaces. // Appl. Phys., A 72, p. 193 – 199 (2001).
49. Роуз-Инс А., Редерик Е. Введение в физику сверхпроводимости. М.: Мир, 1972, 272 с.