

ФИЗИКА НАШИХ ДНЕЙ**ВЫСОКИЙ ВАКУУМ**

539.211(023)

**СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ: НОВЫЕ МЕТОДЫ
ЕЕ ИССЛЕДОВАНИЯ *)****К. Дьюк, Р. Парк**

Легкость получения сверхвысокого вакуума, новые методы анализа поверхности и развитие количественных теорий — все это вместе открывает волнующие перспективы изучения и использования поверхностей твердых тел.

Изучение пустого ящика самого по себе представляет лишь ограниченный интерес, как бы ни было трудно его откачать. Легкость получения сверхвысокого вакуума открывает новые перспективы в науке и технике, поскольку позволяет осуществлять контроль и управление окружающей средой. Получению и измерению такого вакуума посвящены две последующие статьи настоящего номера. Мы обсудим последние достижения в изучении поверхностных явлений — ту область науки, которая не только извлекала пользу из вакуумной техники, но и способствовала ее развитию.

Важность изучения поверхности следует из того, что твердые тела взаимодействуют с остальной частью Вселенной только через поверхность. Однако интерес к поверхностям связан и с их уникальными свойствами, которые зачастую не имеют аналога при изучении объемных свойств твердых тел ¹. Физиков, изучающих поверхности, вновь охватило волнение; этому способствовало создание новых методов наблюдения свойств поверхности и появление теоретических моделей, с помощью которых можно связать данные наблюдений с количественными характеристиками самых наружных слоев твердого тела. Развитие и взаимосвязь этих двух направлений перевело изучение поверхностей из ремесла в количественную науку.

При полном описании поверхности нужно ответить на следующие вопросы:

- 1) Какие атомы находятся на поверхности?
- 2) Как они расположены?
- 3) Как распределены их валентные электроны?
- 4) Как эти атомы движутся?

Однозначный ответ на эти вопросы обычно получают при сопоставлении результатов большого количества экспериментов. Поэтому необходи-

*) C. B. Du k e, Robert L. P a r k, Surface Structure: an Emerging Spectroscopy, Phys. Today 25 (8), 23 (1972). Перевод Н. И. Гинзбург.

К. Б. Дьюк — сотрудник «Xerox Research Laboratories» в Рочестере (Нью-Йорк), Роберт Л. Парк работает в «Scandia Laboratories», Альбукерк, Нью-Мексико (США).

мы стабильные окружающие условия, при которых приготавливаются и сохраняются чистые воспроизводящиеся поверхности монокристаллов. Именно такими условиями снабдила нас современная вакуумная техника. Мы обсудим поочередно современные методы позволяющие получить ответ на каждый из четырех, характеризующих поверхность вопросов. При этом мы вынуждены ограничиться лишь перечислением основных аспектов; более подробные обзоры можно найти среди цитируемой литературы.

АТОМНЫЙ СОСТАВ

Даже при давлении 10^{-11} тор на поверхности может в течение примерно двух часов образоваться полный монослой посторонних примесей. Это обстоятельство вместе с тенденцией твердотельных примесей скапливаться на границах заставляет нас в каждом эксперименте заниматься определением веществ, присутствующих на поверхности.

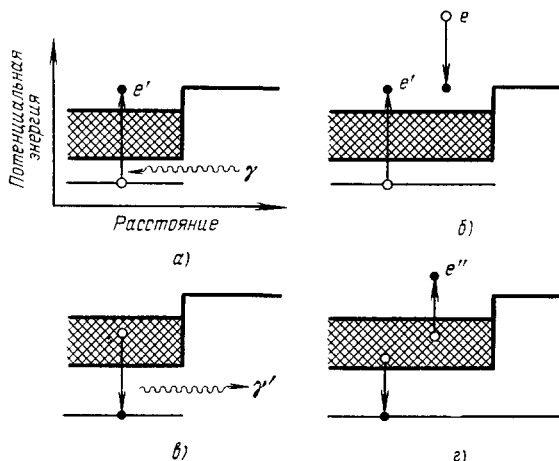


Рис. 1. Возбуждение внутренних уровней и процессы рекомбинации.

Возбудителями являются либо рентгеновские фотоны (а), либо электроны (б). В процессе рекомбинации испускается либо рентгеновский фотон (в), либо электрон (г). Сорт атома можно определить по энергии выброшенных внутренних электронов e' или по характеристическому рентгеновскому излучению γ' , или по энергии оже-электронов e'' , возникающих при рекомбинации «внутренней» дырки. Поверхность не «чувствует» только рекомбинационное рентгеновское излучение, следующее за возбуждением рентгеновскими лучами, поскольку и падающие и испускаемые фотоны легко проникают в толщу образца.

Ядра элементов характеризуются массой и зарядом. Последний определяется или по энергии, требуемой для создания дырки на «глубоких» внутренних электронных уровнях данного элемента ^{2,3}, или по энергиям электронных переходов, связанных с рекомбинацией дырки с валентным электроном ^{4,5}. Масса определяется или по импульсу отдачи, переданному падающему «медленному» иону ⁶, или с помощью масс-спектрографического анализа атомов всего поверхностного слоя ^{7,8}.

Поверхность макроскопического образца можно исследовать только с помощью экспериментов по рассеянию. При выборе падающего первичного излучения и вторичных частиц, приносящих информацию о поверхности, руководствуются соображениями удобства, чувствительности к поверхности и отсутствием разрушающего действия. Например, при определении заряда ядра можно в принципе использовать любую падающую частицу с энергией, превышающей энергию связи исследуемых внутренних электронов. Практически наиболее удобными и наименее разрушающими источниками возбуждения являются рентгеновские фотоны и электроны (рис. 1, а, б). Вторичные частицы, приносящие информацию об

электронной структуре атома, состоят не только из характеристического рентгеновского излучения и оже-электронов, возникающих при рекомбинации пар «внутренние электрон — дырка» (рис. 1, а, з), но и содержат выброшенные внутренние электроны, если их энергия достаточна для преодоления потенциального барьера на поверхности.

Из шести возможных комбинаций всех этих первичных и вторичных частиц не нашло применения при изучении свойств поверхности только лишь возбуждение рентгеновскими лучами с последующей радиационной рекомбинацией. Это происходит потому, что в этом случае и первичные,

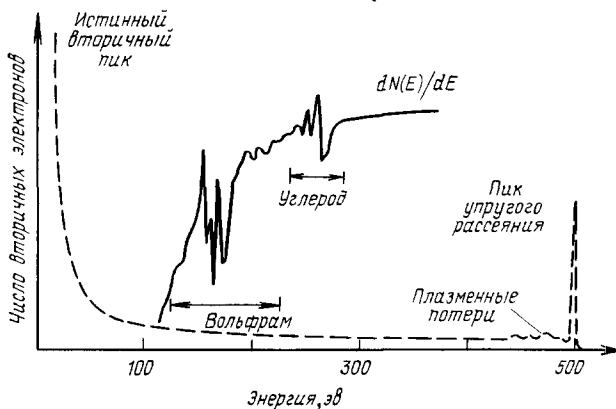


Рис. 2. Спектр испускания вторичных электронов с поверхности вольфрама, бомбардируемого электронами с энергией 500 эв (штриховая кривая).

Большинство вторичных электронов приходится на «истинный» вторичный пик, расположенный в области малых энергий, и из спектра $N(E)$ можно определить только самые высокие пики оже-эмиссии. По графику $dN(E)/dE$ (сплошная кривая) можно определить структуру, соответствующую характеристическим оже-энергиям вольфрама и примеси углерода. (Спектр получен Робертом Герлахом.)

и вторичные фотоны проникают в твердое тело слишком глубоко и не «чувствуют» поверхности. Если же первичная или вторичная частица — электрон с энергией меньше примерно 1000 эв, характеристическое излучение или поглощение должно иметь место в нескольких самых наружных слоях твердого тела. Электроны, проникающие глубже, будут терять энергию на возбуждение жидкостных валентных электронов твердого тела и, следовательно, будут вносить вклад в фоновое излучение.

Фоновое излучение представляет собой серьезную проблему (см., например, спектр вторичных электронов на рис. 2 в случае, когда падающий электрон возбуждает вторичные электроны). Основная черта этого спектра — острый максимум упругого рассеяния при энергии падающих электронов и так называемый «истинный» вторичный пик при низких энергиях. В таком спектре можно определить только наиболее высокие пики излучения оже-электронов. Однако это стало основой практического аналитического метода, когда Л. А. Гаррис показал, что если на графике спектра вторичного излучения построить производную по энергии, то острые максимумы оже-излучения сильно возрастают по сравнению с медленно меняющимся фоном (см. рис. 3) ⁴. Производную получают модуляционным методом, который является основой ряда современных аналитических приемов. И ведь в самом деле, то, что следует обратить внимание на производные более высокого порядка, осознали и правительственные учреждения. Например, вторая производная стоимости жизни дала почву для оптимизма в экономике («скорость инфляции замедлилась»).

Часто случается, что методика, развитая для научных исследований, оказывается потом ценным инструментом в прикладных областях.

Оже-спектроскопия как раз является такой методикой. Приведем пример. Преждевременное затемнение лампы накаливания может происходить по различным причинам: органические остатки после мойки стекла приводят к появлению пленки углерода; неполный вакуум ведет к появлению вольфрамовой пленки; остатки молибденовой оправки, используемой для закрутки спирали из вольфрамовой нити, приводят к образованию молибденовой пленки. Исследуя затемненную поверхность методом оже-спектроскопии инженеры могут быстро определить слабое место в процессе производства.

Чувствительность оже-спектроскопии столь высока, что позволяет определить примеси, составляющие менее одного процента монослоя для многих комбинаций примеси и подложки. Однако во всех методах существует взаимосвязь между чувствительностью и шириной полосы, которая определяется как величина, обратная времени, требуемого для проведения измерения при заданном отношении сигнала к шуму. Фон ограничивает чувствительность в результате корреляции нежелательной информации с полезным сигналом. Ширина полосы ограничена статистическим шумом, связанным с измерением дискретных частиц. Отношение сигнала к шуму само по себе не имеет смысла, поскольку оно ограничено лишь стабильностью системы или терпением наблюдателя.

Предельная чувствительность, конечно, отвечает одному атому. Аналитическая методика с такой чувствительностью фактически осуществляется с помощью ионных микроскопов⁷. Принципиальная простота этой методики резко контрастирует с таким тяжеловесным прибором, как ионный микрозонд⁸. Чувствительность, отвечающая одному атому, однако, не имеет смысла, пока мы не можем отбирать атомы. Это приводит нас ко второму из наших вопросов: какова конфигурация атомов на поверхности?

ГЕОМЕТРИЯ ПОВЕРХНОСТИ

Предельная чувствительность при изучении геометрии поверхности — изображение отдельного атома. Такое изображение увидели впервые не через электронные линзы, сконструированные с помощью вычислительных машин и трудами искусных инженеров, а на предельно простом приборе, придуманном и построенном одним человеком в скромной университетской лаборатории. Это — классический пример триумфа интеллекта над бюрократической системой финансирования. В ионном микроскопе Э. Мюллера⁹ сильные электрические поля, создаваемые на металлических остриях, ионизуют атомы гелия (рис. 3). Ионы гелия ускоряются и, двигаясь к флуоресцирующему экрану, создают на нем изображение металлического острия на котором четко видны пятна, соответствующие отдельным атомам поверхности.

Если еще больше увеличивать поле, атомы отрываются от поверхности острия. С помощью пульсирующего поля можно снять один слой атомов. Испаренные таким образом полем ионы движутся в основном по тем же траекториям, что и создающие изображение ионы гелия, так что маленькую дырку на экране можно использовать для селекции поверхностного атома, соответствующего данному пятну на изображении. Отношение массы к заряду иона, проходящего через эту дырку, определяется по времени пролета. Таким образом, ионный микроскоп, созданный Мюллером и его сотрудниками в Пеннсильванском университете^{7,8}, обладает предельной чувствительностью как в отношении геометрии поверхности, так и при определении атомного состава.

Но, увы! Чувствительность, так же как и любовь, это еще далеко не все. Обладая предельной чувствительностью, ионный микроскоп должен

обладать минимальной шириной полосы. Рассмотрим, например, изящное исследование с помощью ионного микроскопа самодиффузии вольфрама на плоскости монокристалла⁹. В этих экспериментах отдельные атомы

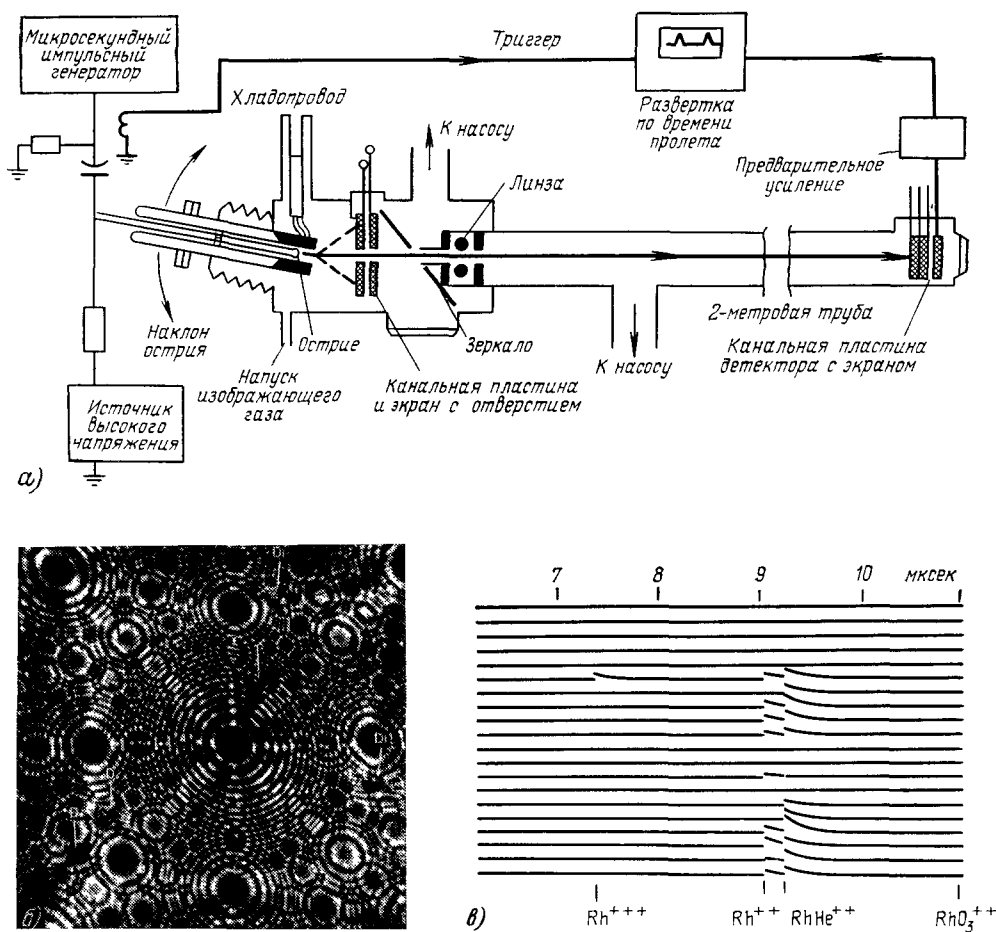


Рис. 3. а) Схема ионного микроскопа; б) полученное с помощью ионного микроскопа изображение ориентированного в плоскости $\langle 001 \rangle$ кристалла индия (видны ядра дислокаций (D), некоторые из которых «декорированы» атомами примеси (Di), а также вакансии (V) в плоскости $\langle 210 \rangle$ и созданная ионом дырка (P); в) времена пролета десорбированных частиц для 20 последовательных импульсов указывают на присутствие 9 ионов Rh^+ , 1 иона Rh^{+++} и 12 ионов $RhHe^{++}$.

Странное соединение металла с благородным газом, такое, как $RhHe^{++}$, возникает в результате сильной поляризации, связанной с высоким электрическим полем (около 5 в/А), и представляет собой пример взаимодействия системы с измеряющим прибором. (Данные Э. Мюллера.)

вольфрама наносят на одну из граней острия и прослеживают его перемещение по поверхности острия с повышением температуры. Чтобы получить четкое изображение, температуру острия нужно понизить на несколько $^\circ K$, и поэтому каждый «скачок» диффундирующего атома измеряется отдельно. Следовательно, для получения количественной информации и набора статистических данных эксперимент нужно повторять много раз.

Зачастую мы с радостью готовы пожертвовать некоторой долей чувствительности, чтобы увеличить ширину полосы. Этим и объясняется распространенность экспериментов по рассеянию для исследования макроскопических поверхностей монокристаллов. Хотя при рассеянии атомов

с низкой энергией от твердых поверхностей иногда возникает явление дифракции¹⁰, наиболее универсальный и популярный эксперимент —

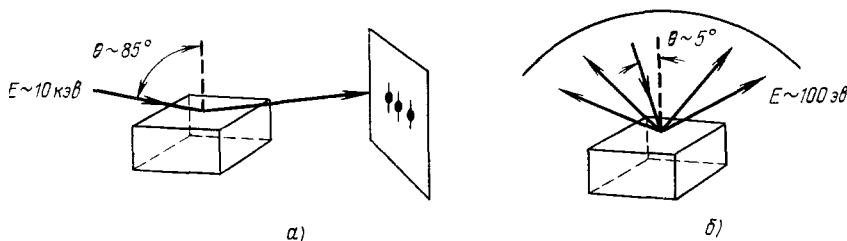


Рис. 4. Упругая дифракция электронов.

а) Быстрые электроны при скользющем падении (СДБЭ); б) медленные электроны при почти нормальном падении (ДМЭ). Картины дифракции в обоих случаях обычно получают на флуоресцирующем экране. В случае медленных электронов необходимо определение энергии по времени запаздывания и последующее ускорение с помощью системы сферических сеток. Нормальные к поверхности компоненты импульса $\chi_{\perp}$ примерно равны для обоих случаев.

упругая дифракция электронов. Здесь используют две геометрии, изображенные на рис. 4, а именно: дифракция быстрых электронов при отражении при скользющем падении —

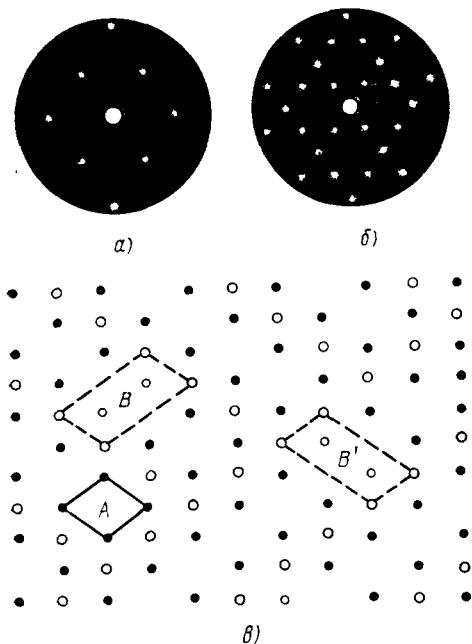


Рис. 5. Дифракционная картина медленных электронов (119 эВ) в случае плоскости (110) чистого вольфрама: до хемисорбции кислорода (а) и после нее (б).

Наблюдаемая структура атомов кислорода на вольфраме — результат суперпозиции картин, отвечающих двум структурам с более низкой симметрией. Конфигурация атома вольфрама на поверхности (110) отвечает ячейке А (сплошной четырехугольник). Две ориентации кислородных структур В и В' (штриховой четырехугольник) ясны из рисунка. (Дифракционные картины получены Р. Дж. Мускетом.)

СДБЭ (RHEED)⁸ и отражение при почти нормальном падении электронов с энергией 10—500 эВ, называемое «дифракцией медленных электронов» — ДМЭ (LEED)¹¹. В обоих случаях интенсивность дифракции при упругом рассеянии отражает свойство поверхности вещества, вызывающего рассеяние в силу высокой вероятности того, что электрон, составляющая скорости которого, нормальная к поверхности, соответствует энергии примерно 100 эВ, потеряет 10—20 эВ, прежде чем проникнет более чем на 5—10 Å в глубь твердого тела¹².

Кристаллография поверхности интересна именно потому, что структура поверхности не обязательно совпадает со структурой твердого тела в объеме¹. И в самом деле, открытие Г. Фарнсуорта и др. из Браунского университета¹³, заключающееся в том, что поверхностные атомы кремния и германия под действием поверхностных сил смещены относительно их «нормальных» положений в решетке, послужило началом быстрого распространения ДМЭ в 60-х годах. Хотя такое смещение было обнаружено для некоторых чистых металлических поверхностей, та-

ких, как грани (100) золота и платины^{1,14}, у остальных металлов этого явления не наблюдали. Наличие на поверхности адсорбированных веществ, однако, может привести к совершенно иной картине (рис. 5). Двумерная

«сетка Браве» на поверхности определяется просто по положениям дифрагированных пучков (см. рис. 5).

Сообщение о такой структуре примесей появилось в исторической статье К. Девиссона и Л. Джермера о дифракции электронов, опубликованной в 1927 г.¹⁵ Но их предсказание, что ДМЭ сделает исследование кристаллографии поверхности столь же точной отраслью науки, какой является рентгеновская кристаллография, пока еще не оправдалось. Трудность заключается в том, что однозначное определение положений атомов в ячейке решетки требует детального анализа интенсивностей рассеяния. Такой анализ до недавних пор был невозможен в силу недостаточного понимания процесса рассеяния в области низких энергий.

В течение четырех десятилетий большинство теоретических работ о ДМЭ было основано на моделях с одноэлектронным периодическим потенциалом, причем интенсивности ДМЭ рассматривали как отражение зонной структуры в объеме твердого тела¹¹. В 1969 г. было отмечено¹², что электрон-электронное взаимодействие приводит к сильному понижению интенсивности упруго рассеиваемых электронов в твердом теле, что «смывает» эффекты его объемной зонной структуры. Именно это ослабление неупругими соударениями упругого волнового поля обеспечивает не только для ДМЭ, но и для других методов по электронной эмиссии, таких, как спектроскопия Оже, высокую чувствительность только в отношении поверхностного слоя.

Сильное электронное взаимодействие в твердом теле, необходимое для обеспечения в ДМЭ чувствительности относительно поверхности, приводит и к менее желательному эффекту. Простой анализ интенсивностей рассеяния в борновском приближении, используемый для рентгеновской дифракции и для дифракции нейтронов, в случае медленных электронов непригоден. Вместо этого нужно использовать «динамические» теории^{11,16}, которые учитывают эффекты многократного рассеяния. Из этих теорий вытекает еще одно следствие — интенсивность рассеяния чувствительна к закону взаимодействия электронов с твердым телом, который плохо известен¹⁷.

Было предложено два подхода с целью отделить кристаллографический «сигнал» от динамического «шума»: более точное определение закона взаимодействия электронов с твердым телом и усреднение экспериментальных данных для определения величин, которые можно сравнить с кинематической моделью. Д. Лармор недавно опубликовал обзор этих теорий¹⁸.

Все теории основаны на общем предположении, что поверхность монокристалла является гладкой и неповрежденной. Это предположение часто неверно даже приблизительно. Однако наблюдения дифракции подчеркивают периодический характер структур, и эффекты второго порядка, связанные с несовершенством поверхности, при субъективной оценке дифракционной картины могут остаться незамеченными. Все же несомненно, повидимому, что подробное рассмотрение интенсивностей ДМЭ в конечном счете должно выявить эффект неоднородности поверхности¹⁹. Существенно поэтому обладать некоторыми знаниями об истинной топографии поверхности:

«Мне хотелось бы, чтобы вы употребили все свое искусство и нарисовали меня действительно похожим на себя, несколько не приукрашивая; отобразите все неровности, прыщи, бородавки — все, что вы видите...» (Оливер Кромвель).

Методы изучения топографии поверхности были недавно собраны в обзоре Р. Янга, опубликованном в «Physics Today»²⁰. В основном, однако, были описаны методы получения изображения поверхности. Как и в случае

ионного микроскопа, возникает невероятное количество деталей, и результаты не получаются в той форме, которая позволила бы выделить из интенсивностей дифракции вклад, вносимый несовершенством поверхности. Следовательно, нужно, по-видимому, уделить больше внимания методам, позволяющим статистически оценивать неровности поверхности.

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА

Еще несколько лет назад экспериментаторы, исследующие поверхность, в качестве «пробного камня» выбрали вольфрам. Теоретики же упорно продолжали конструировать свои модели, исходя из концепций, совместимых только с представлениями о невзаимодействующих частицах в толще твердого тела с приложением полученных результатов лишь к системам, включающим в свой состав элементы нескольких верхних рядов периодической таблицы. Таким образом, пока экспериментаторы измеряли работу выхода вольфрама и поверхностное натяжение жидкого золота, теоретики вычисляли работу выхода натрия и поверхностную энергию твердого алюминия. Теперь эта раздвоенность исчезает. Новые методы позволяют изучать различные образцы и более детально исследовать их электронную структуру. Одновременно теоретики все больше и больше движутся к тому, чтобы преодолеть трудности, связанные с учетом электрон-электронного взаимодействия и явлений, специфичных для поверхности, а также с нарушением трансляционной симметрии в направлении, перпендикулярном к плоской поверхности.

Электронную структуру поверхностного слоя можно изучать с помощью двух различных типов экспериментов по рассеянию: 1) при непосредственном возбуждении жидкости валентных электронов; 2) косвенное определение свойств этих электронов с помощью анализа формы линий, связанных с переходами электронов с внутренних уровней (см., например, рис. 1).

В методах с непосредственным возбуждением электронов валентная зона характеризуется угловым и энергетическим распределением электронов, испускаемых при бомбардировке поверхности фотонами ультрафиолетового излучения²¹, ионами²² или медленными электронами²³. Анализ поверхностных явлений в спектроскопии ультрафиолетовых фотоэлектронов и в спектроскопии с нейтрализацией ионов пока носит качественный характер. Однако неупругая дифракция медленных электронов достаточно совершенна, чтобы определять дисперсионное соотношение для поверхностных плазмонов в плоскости (111) монокристалла алюминия²³. Дополнительные данные о плотности состояний незаполненных уровней (зона проводимости) можно получить с помощью метода «тормозного изохроматического» излучения²⁴. Этот ясный по идее метод, связанный с анализом по энергиям фотонов, испускаемых при радиационном захвате медленных электронов, до сих пор не привлекал внимания физиков, исследующих свойства поверхности. Но мода в науке меняется, и наступает очередь и для этой методики.

Основное ограничение этих прямых методов проявляется при исследовании многокомпонентных систем, например сплавов и хемисорбированных атомов примесей. Главный вопрос, возникающий при исследовании таких систем, — до какой степени отдельные составляющие сохраняют свои собственные энергетические состояния и не отдают свои валентные электроны в общую зону²⁵. Однозначный ответ на этот вопрос можно получить только косвенными методами, в которых внутренние уровни атомов используют в качестве «окон», через которые можно «увидеть» локальную плотность зон валентных электронов или электронов проводимости. Клас-

сический метод спектров мягкого рентгеновского излучения, обычно считавшийся пригодным для исследования массивных образцов, стал чувствительным и для изучения поверхности, когда энергия падающих электронов понижается почти до порогового значения²⁶ или когда падение приближается к скользящему²⁷. По существу ту же информацию удобнее получать методом оже-спектроскопии, хотя в этом случае спектр более сложный⁴. До сих пор, однако, были опубликованы лишь немногочисленные данные об оже-спектрах с высоким разрешением, полученные методом возбуждения электронов.

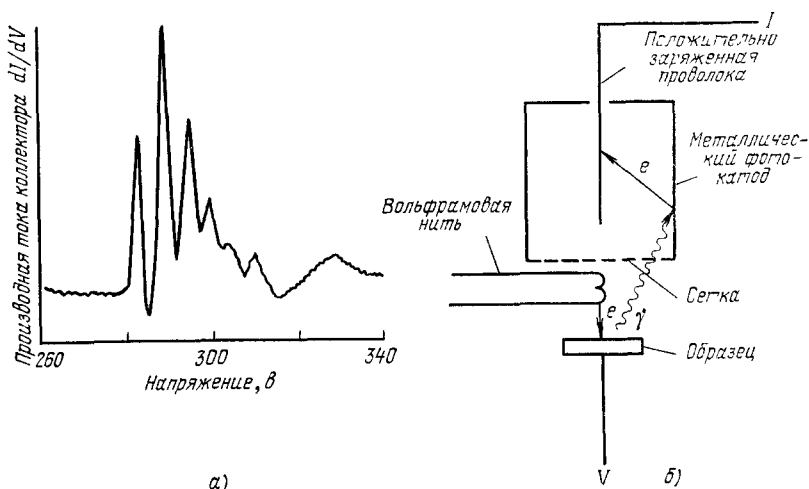


Рис. 6. а) Мягкий рентгеновский спектр вблизи порогов возбуждения для K -оболочки атомов тонкого слоя графита на никелевой подложке (энергию связи для K -оболочки получают умножением порогового потенциала (280 эВ) на заряд электрона с добавлением работы выхода излучателя; следующие друг за другом пики соответствуют увеличению вероятности возбуждения внутренних уровней в результате резонансной связи с плазмонами^{28, 29}); б) схема спектрометра.

Если приложить напряжение V , вольфрамовая нить испускает электроны, бомбардирующие образец. Мягкое рентгеновское излучение проходит через сетку и при столкновении с металлическим фотокатодом создает фотоэлектроны. Роль коллектора фотоэлектронов играет положительно заряженная проволока. Спектр представляет собой производную по энергии тока коллектора при изменении напряжения.

Простейшим методом с использованием переходов с внутренних уровней, является спектроскопия мягких рентгеновских лучей вблизи порога возбуждения. Как видно из рис. 6, полная интенсивность рентгеновского излучения бомбардируемой электронами поверхности, построенная как функция энергии падающих электронов, дает четкую структуру, соответствующую вероятностям возбуждения внутренних уровней, наложенную на фон тормозного излучения. Порог возбуждения легко определить по производной фототока от любой металлической поверхности при ее облучении мягким рентгеновским излучением образца. В результате получаем спектрометр, сложность которого примерно соответствует сложности ионизационного манометра. Форма кривой вблизи порога возбуждения связана с плотностью состояний в зоне проводимости, в то время как сдвиги порогового потенциала («химические сдвиги») отражают изменения в распределении валентных электронов (рис. 7).

Химические сдвиги можно также определить с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии³⁰, хотя в первых работах в связи с неправильной оценкой затухания, обусловленного неупругими

соударениями, считали, что исследуют не свойства поверхности, а более глубокие слои. В результате эту методику редко использовали в очень чистых условиях, необходимых для изучения поверхности.

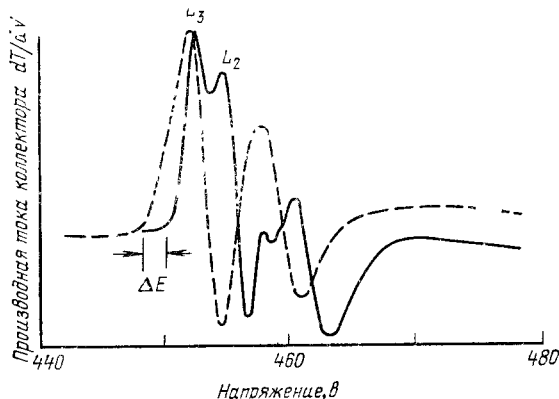


Рис. 7. Мягкий рентгеновский спектр вблизи порогов возбуждения для $2p$ -электронов поверхностных атомов поликристалла титана до окисления (штриховая кривая) и после окисления (сплошная кривая).

Согласно обычным обозначениям: L_2 — пик для $2p_{1/2}$ -электронов; L_3 — пик для $2p_{3/2}$ -электронов. Перераспределение валентных электронов приводит к «химическому» сдвигу ΔE порога возбуждения. Форма спектра связана с плотностью состояний в зоне проводимости на поверхности поликристалла⁴. (Спектр получен Дж. Э. Хаустоном.)

Интерпретация формы линий во всех экспериментах по исследованию переходов с участием внутренних уровней осложняется в силу эффектов увеличения времени жизни внутренних дырок и их динамической экранировки валентными электронами до рекомбинации. Последний эффект может быть особенно сильным в случае спектроскопии мягких рентгеновских лучей вблизи порога возбуждения^{28, 31} (см. рис. 6). Обращает на себя внимание отсутствие количественного анализа соответствующего вольфрама о форме линий.

Итак, перед нами четкий пример ситуации, о которой мы упоминали вначале: чтобы получить однозначные сведения об электронной структуре

многокомпонентных поверхностных систем, необходимо сочетать прямые и косвенные (связанные с использованием внутренних уровней) измерения свойств валентных электронов.

ДВИЖЕНИЕ АТОМОВ

Изучение движения поверхностных атомов проводится по двум различным направлениям: исследование колебательного движения локализованных на поверхности атомов и рассмотрение миграции атомов по поверхности, проводимые с помощью ионных микроскопов (см.⁹).

Для характеристики колебательного движения поверхностных атомов нужно определить амплитуды и поверхностные ветви спектра нормальных колебаний решетки. Среднеквадратичное значение амплитуды колебаний атомов поверхностного слоя в металле, определяемое по температурной зависимости упругой дифракции медленных электронов²⁹, примерно вдвое больше этого значения для атомов в толще металла¹. Очевидно, нужно исследовать анизотропию амплитуд колебаний поверхностных атомов и переход от «поверхностного» к «внутреннему» движению атомов с удалением в глубь металла. Однако при таких исследованиях значения амплитуд колебаний, определяемые из температурной зависимости данных по дифракции электронов, зависят от других, плохо известных свойств электронов в твердом теле, в частности от природы затухания, вызываемого неупругими соударениями³². Следовательно, выбор между различными правдоподобными моделями анизотропии и зависимости от глубины слоя лежит в настоящее время за пределами возможностей теории.

Недостаточность разрешения по энергии существующих излучателей и детекторов электронов ($\Delta E \gtrsim 30$ эв) лишает нас возможности непо-

средственного наблюдения акустических мод поверхностных колебаний. Электронные спектрометры с высоким разрешением используют, однако, для измерения локальных мод колебаний атомов легких газов, абсорбированных на металлических подложках³³, и в значительной мере макроскопических поверхностных мод оптических фононов в полупроводниках³⁴.

ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Доминирующая тема в физике двадцатого века — до какой степени наблюдаемые свойства системы являются следствием взаимодействия между измерительным прибором и самой системой. Эти эффекты далеко не всегда тривиальны в обсужденных выше методиках. Огромные поля (порядка 5 в/Å), используемые, например, в ионных микроскопах, могут привести к активированной хемisorбции благородных газов³⁵. Хотя эти эффекты сами по себе интересны, мы обычно предпочитаем изучать поверхности в более простых условиях. Как мы уже видели, наиболее распространенным и разносторонним зондом при исследовании поверхности является электрон. Но при этом, однако, процесс измерения может сильно изменять систему. Например, электроны могут взаимодействовать с хемisorбированными атомами или молекулами и переводить их в возбужденные состояния с отсутствием связи (диссоциация и др.). Следовательно, такая методика, как спектроскопия Оже, связанная с возбуждением электронов, может оказаться ограниченной при ее использовании для изучения отдельных видов хемisorбции. Вызываемая электронами десорбция фактически обеспечивает спектроскопию связанных состояний, которая дополняет классический метод тепловой десорбции³⁶. Таким образом, продолжаются поиски менее разрушающих методов, чтобы можно было расширить наши измерения для изучения более хрупких поверхностей.

Кроме разрушающего действия, перед нами стоят основные проблемы однозначности и количественного определения. Мы подчеркиваем, что однозначные данные можно получить только при соблюдении требования, чтобы интерпретация результатов находилась в согласии с измерениями, полученными комбинацией методов, примененных для исследования одной и той же системы. Для получения количественных данных нужно повысить точность измерений и улучшить теоретические модели, используемые для их интерпретации. И в самом деле, устаревшая точность многих описанных выше методик должна бы вызвать активные действия, направленные на их улучшение.

Границы наших знаний заметно расширяются только в том случае, когда экспериментаторы создают свои собственные приборы, а теоретики — новые теоретические модели для количественной и однозначной интерпретации результатов. За последние пять лет мы были свидетелями таких достижений в области исследования поверхности. Таким образом, рождается новое знание³⁷, и мы с основанием можем характеризовать изучение структуры поверхности как «зарождающуюся спектроскопию».

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. C. B. Duke, Ann. Rev. Math. Sci. 1, 165 (1971).
2. T. A. Carlson, Phys. Today 25 (1), 30 (1972) (см. перевод: УФН 111 (ноябрь 1973 г.)); R. L. Gerlach, J. Vac. Sci. Technol. 8, 599 (1971).
3. R. L. Park, J. E. Houston, Adv. X-Ray Anal. 15, 462 (1972).
4. C. C. Chang, Surf. Sci. 25, 53 (1971).
5. P. B. Sewell, M. Cohen, Appl. Phys. Lett. 11, 298 (1967).
6. D. P. Smith, Surf. Sci. 25, 171 (1971).
7. E. W. Müller, F. A. Panitz, S. B. Mc Lane, Rev. Sci. Instr. 39, 83 (1968) (см. перевод: Приб. науч. иссл. 39 (1968)).

8. R. Castaing, J. F. Hennequin, *Adv. Mass. Spectr.* **5**, 419 (1971).
9. G. Fhrlich, F. Hudda, *J. Chem. Phys.* **44**, 1039 (1966).
10. W. H. Weinberg, R. P. Merrill, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 17 (1970).
11. P. J. Estrup, E. G. McRae, *Surf. Sci.* **25**, 1 (1971).
12. C. B. Duke, C. W. Tucker, Jr., *ibid.* **15**, 231 (1969); *Phys. Rev. Lett.* **23**, 1169 (1969).
13. H. E. Farnsworth, R. E. Schlier, T. H. George, R. M. Burger, *J. Appl. Phys.* **29**, 1150 (1958).
14. G. A. Somorjai, H. H. Farrell, *Adv. Chem. Phys.* **20**, 215 (1971).
15. C. Davisson, L. H. Germer, *Phys. Rev.* **30**, 705 (1927).
16. C. B. Duke, G. E. Laramore, *Phys. Rev.* **B3**, 3183, 3198 (1971).
17. P. J. Feibelman, C. B. Duke, A. Bagchi, *ibid.* **B5**, 2436 (1972).
18. G. E. Laramore, *J. Vac. Sci. Technol.* **9**, 625 (1972).
19. J. E. Houston, R. L. Park, *Surf. Sci.* **21**, 209 (1970); **26**, 269 (1971).
20. R. D. Joung, *Phys. Today* **24** (11), 42 (1971).
21. D. E. Eastman, J. K. Cashion, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1520 (1971).
22. H. Hagstrum, *J. Res. NBS (US)* **A74**, 433 (1970).
23. A. Bagchi, C. B. Duke, *Phys. Rev.* **B5**, 2784 (1972).
24. H. Merz, K. Ulmer, *Zs. Phys.* **210**, 92 (1968).
25. D. J. Fabian, *Mat. Res. Bull.* **5**, 591 (1970).
26. R. J. Liefeld, сборник «Soft X-Ray Band Spectra», ed by D. J. Fabian, N.Y., Academic Press, 1968.
27. J. R. Cuthill, A. J. McAlister, M. L. Williams, *J. Appl. Phys.* **39**, 1810 (1970).
28. J. E. Houston, R. L. Park, *Sol. State Comm.* **10**, 91 (1972).
29. P. Tabor, J. M. Wilson, J. T. Bastow, *Surf. Sci.* **26**, 471 (1971).
30. K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Harmin, J. Herdman, G. Johansson, T. Bergmark, S. E. Karlsson, I. Lindgren, B. Lindberg (ESCA), *Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy*, Uppsala, Almqvist and Wikseels, 1967.
31. G. E. Laramore, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1050 (1971); *Sol. State Comm.* **10**, 85 (1972).
32. C. B. Duke, G. E. Laramore, *Phys. Rev.* **B2**, 4765, 4783 (1970).
33. F. M. Propst, T. C. Piper, *J. Vac. Sci. Technol.* **4**, 53 (1967).
34. H. Ibach, *Phys. Rev. Lett.* **24**, 1416 (1970); **27**, 253 (1971).
35. E. W. Miller, *Naturwiss.* **57**, 222 (1970).
36. T. E. Madey, J. T. Yates, Jr., *J. Vac. Sci. Technol.* **8**, 529 (1971).
37. D. J. de S. Price, сборник «Factors in the Transfer of Technology», ed by W. H. Gruder and D. G. Marquis, Cambridge, The MIT Press, 1969.
38. А. Л. Суворова, УФН **101**, 21 (1970) (добавлено при переводе. — *Ред.*).