

НОВЫЕ ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ

537.53.06

**ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ СПЕКТРОСКОПИИ ПОРОГОВЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ*****И. Б. Боровский, Е. Я. Комаров***

Исследование и использование поверхностных свойств твердых тел представляет огромный интерес как с теоретической точки зрения, так и с точки зрения решения многих практических задач, которые встречаются, например, при производстве полупроводниковых и электронно-вакуумных приборов, при изготовлении микросхем и функциональных узлов, при изучении процессов адгезии, катализа, хемисорбции и диффузии.

В связи с возможностью получения вакуума  $\sim 10^{-10}$ — $10^{-11}$  тор, при котором анализируемый поверхностный слой вещества не претерпевает существенных изменений от взаимодействия с окружающей средой, появилось много методов, позволяющих определять элементный состав поверхности и взаимное расположение атомов на ней, устанавливать распределение валентных электронов по энергиям и эффективный заряд ионов (в частности, по рентгенофотоэлектронным спектрам: по «химическим» сдвигам внутренних уровней атомов <sup>1</sup>). Из наиболее распространенных методов следует отметить локальный рентгеноспектральный анализ, фотоэлектронную спектроскопию, оже-спектроскопию, дифракцию медленных электронов и дифракцию быстрых электронов при скользящем падении пучка, вторичную ионную эмиссию и рассеяние первичных ионов <sup>2, 3</sup>.

Однако перечисленные методы не позволяют изучать плотность состояний незаполненных уровней над поверхностью Ферми, знание которой дает возможность предсказывать многие физические свойства конденсированных систем. Применяемые для этой цели методы изохромат тормозного <sup>4</sup> и характеристического <sup>5</sup> рентгеновского излучения обладают низкой чувствительностью при исследовании поверхностных слоев ангстремной толщины. Это связано с тем, что для этого приходится работать с электронами малых энергий — 50—1000 эв, которые не проникают в вещество глубже 5—10 Å. Возникающее при этих энергиях рентгеновское излучение лежит в области 12—250 Å, для которой нет достаточно светосильных монохроматоров. Поэтому весьма важным следует считать появление метода спектроскопии пороговых потенциалов (МСПП) <sup>6</sup> (Apperance potential spectroscopy, APS), дающего возможность устанавливать те же физические параметры, которые определяются и по изохроматам характеристического рентгеновского излучения. Отсутствие монохроматора

© Главная редакция физико-математической литературы издательства «Наука», «Успехи физических наук», 1975 г.

в МСПП и возможность регистрации рентгеновского излучения в телесном угле, на 1—2 порядка большем, чем в методе изохромат, определяют соответственно большую чувствительность МСПП.

МСПП заключается в следующем. Между катодом, представляющим собой раскаленную вольфрамовую нить, и анодом, являющимся исследуемым образцом, прикладывается медленно и линейно изменяющееся, ускоряющее электроны напряжение  $V$ . Возникающее рентгеновское излучение регистрируется вакуумным электронным умножителем (ВЭУ) или каким-нибудь другим детектором. С возрастанием ускоряющего напряжения  $V$  возрастает число фотонов тормозного спектра  $I_T$ . При достижении пороговых потенциалов возбуждения какой-либо серии хаактеристического спектра  $V_q$  ВЭУ будет регистрировать дополнительное число фотонов характеристического спектра  $I_x$ . Общее число фотонов  $I = I_T + I_x$  будет возрастать на небольшую величину, но с довольно большой произ-

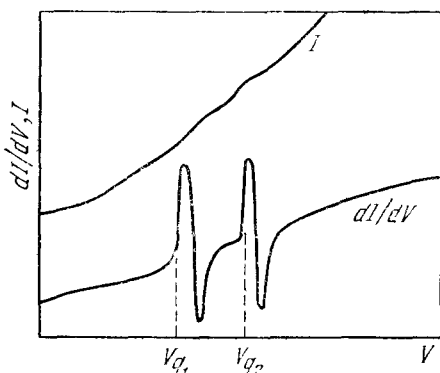


Рис. 1. Зависимость  $I$  и  $dI/dV$  от  $V$  вблизи пороговых потенциалов  $V_{q1}$  и  $V_{q2}$ .

водной по  $V$  (рис. 1, верхняя кривая). Однако практически зарегистрировать возрастание  $I$  за счет  $I_x$  очень трудно из-за большой интенсивности тормозного спектра  $I_T$ , флуктуации которого сравнимы с величиной  $I_x$ . В МСПП измеряется не само значение  $I$ , а производная  $dI/dV$ , что приводит к гораздо лучшему соотношению сигнал — фон  $(dI_x/dV) \times (dI_T/dV)^{-1}$  (рис. 1, нижняя кривая). Это достигается за счет того, что на медленно изменяющееся ускоряющее напряжение накладывается переменная синусоидальная составляющая высокой частоты с малой амплитудой. В результате число фотонов, измеряемое ВЭУ, будет также модулировано с этой частотой.

Если в цепь ВЭУ включить синхронный детектор, настроенный на модулирующую частоту, то с выхода синхронного детектора можно снять сигнал, пропорциональный  $dI/dV$ . Использование синхронного детектора позволяет не только улучшить отношение сигнал — фон за счет взятия производной, но и существенно улучшить отношение сигнал — шум за счет нечувствительности синхронного детектора к шумам, имеющим частоту и фазу, отличные от частоты и фазы модулирующего напряжения. Разрешение МСПП составляет 1—1,5 э.

Структура спектров пороговых потенциалов (СПП) связана с плотностью состояний над поверхностью Ферми следующим соотношением<sup>7</sup>:

$$\frac{dI_x}{dE} = C \int_0^{E-E_c} N(\epsilon) \left[ \frac{d}{dE} (E - E_c - \epsilon) \right] d\epsilon + CN(0)N(E - E_c), \quad (1)$$

где  $N(0)$  — плотность состояний на поверхности Ферми,  $E_c$  — энергия внутреннего уровня атома,  $E = eV$  — энергия падающих электронов,  $C$  — величина, слабо зависящая от энергии электронов. Формула (1) дает, в принципе, возможность предсказывать форму СПП по известной из расчета плотности состояний  $N(\epsilon)$  и таким образом проверять расчеты зонной структуры твердых тел. Измеряя высоту пиков и их ширину по СПП, можно определять относительные значения плотности состояний на поверхности Ферми и ширину зоны проводимости.

Расчет СПП выполнен пока что только для упрощенной зонной модели переходных  $3d$ -металлов<sup>8</sup>, хотя к настоящему времени сняты также спектры Mg, Be и Al<sup>7, 9</sup>, Th<sup>10</sup>, Au<sup>11</sup>, Ba<sup>12</sup>, В<sup>13</sup>, С<sup>14</sup>, Са<sup>15</sup> и О<sup>16</sup>.

При рассмотрении результатов экспериментальных работ необходимо иметь в виду, что малейшие загрязнения могут существенно изменять форму СПП. Этим в основном объясняется то, что спектр Al, полученный в работе<sup>7</sup>, отличается от спектра, приведенного в<sup>11</sup>, а СПП Be, полученные Нильссоном<sup>7</sup> и нами (рис. 2), хотя и имеют сходные положения экстремумов, отличаются друг от друга по форме.

Большое значение для развития теории сплавов (в одноэлектронном приближении) имеет выбор физической модели их электронного строения, основанной на экспериментальных данных. Последние позволяют прежде всего оценить, хотя и качественно, степень коллективизации состояний различных компонент в валентной зоне и зоне проводимости.

Большое число опытных данных, полученных по измерениям тонкой структуры рентгеновских и рентгенофотоэлектронных спектров, показали, что модель «жесткой полосы» Мотта<sup>17</sup> оправдывается лишь в редких случаях; более общим является приближение «сильной связи» Фриделя — Андерсена<sup>18, 19</sup>.

Рассмотрение СПП сплавов Ti — Ni<sup>20</sup> и Cu — Ni<sup>21</sup> также приводит к выводу, что для сплавов первой системы модель «жесткой полосы» оказывается справедливой лишь при содержании компонент 1 : 1, а для второй  $3d$ -зона проводимости Ni оказывается незаполненной даже при концентрации меди 60%.

По величинам пороговых потенциалов  $V_q$  можно определять энергию связи электронов на основных уровнях атомов, а по ним устанавливать элементный состав поверхностного слоя толщиной 5—10 Å. Чувствительность определения элементного состава МСПП достаточно высока для элементов с большой плотностью свободных состояний вблизи поверхности Ферми; она зависит также и от выхода флуоресценции соответствующей серии рентгеновского спектра.

Как показано прямым сравнением результатов оже-спектроскопии с МСПП, чувствительность обоих методов при определении переходных  $3d$ -металлов одного и того же порядка ( $\sim 10^{-10}$  г./см<sup>2</sup>), и для таких элементов, как О, S, Cu и  $4d$ -металлы, чувствительность оже-спектроскопии выше на один-два порядка<sup>22</sup>. К достоинствам МСПП при определении элементного состава следует отнести простоту расшифровки спектров многокомпонентных систем.

Как и в методе рентгенофотоэлектронной спектроскопии, по СПП можно определять изменение энергии основных уровней атомов при взаимодействии их с другими атомами<sup>17</sup>.

Сравнением СПП, возбужденных электронным ударом и потоком фотонов, удалось установить, что энергии связи электронов на основных  $2p_{3/2}$ ;  $1/2$ -уровнях атомов Ti, Cr и Ni в поверхностном слое и в объеме отличаются друг от друга на 0,7; 1,1 и 0,9 эв соответственно<sup>23</sup>.

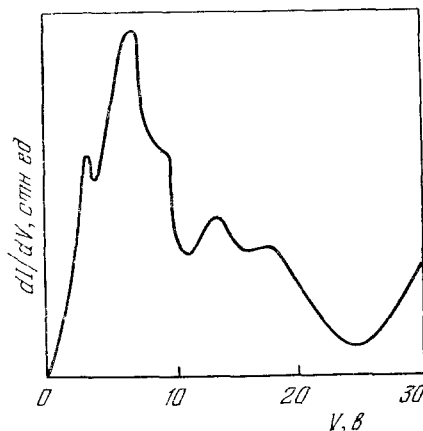


Рис. 2. К-спектр порогового потенциала бериллия (отсчет напряжения  $V$  ведется от порогового потенциала 112 э).

Уникальные результаты, полученные при изучении структуры зоны проводимости, широкий круг решаемых вопросов и исключительная простота установки позволяют считать, что МСПП будет играть важную роль при изучении поверхностных слоев ангстремной толщины.

Институт физики твердого тела  
АН СССР

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. К. З и г б а н и д., Электронная спектроскопия. Под редакцией И. Б. Боровского, М., «Мир», 1971.
  2. Electron Microprobe Analysis, N.Y., Ed. Y. Andersen, N. Y., Wiley and Sons, 1973.
  3. Локальные методы анализа материалов, М., «Металлургия», 1973.
  4. H. Merz, K. Ulmer, Zs. Phys. **210**, 92 (1968).
  5. A. F. Burr, Adv. X-ray Anal. **13**, 426 (1970).
  6. R. L. Park, I. E. Houston, D. G. Schreiner, Rev. Sci. Instr. **41**, 1810 (1970).
  7. P. O. Nilsson, J. Kanski, Surface Sci. **37**, 700 (1973).
  8. R. L. Park, J. E. Houston, Phys. Rev. B **6**, 1073 (1972).
  9. P. O. Nilsson, J. Kanski, Phys. Lett. **L41**, 217 (1972).
  10. P. A. Redhead, G. W. Richardson, J. Appl. Phys. **43**, 2970 (1972).
  11. A. P. Skeats, B. N. Chapman, Vacuum **22**, 557 (1972).
  12. И. Б. Боровский, Е. Я. Комаров, Изв. АН СССР, сер. физ. **38**, 478 (1974).
  13. J. E. Houston, R. L. Park, J. Vacuum Sci. and Technol. **8**, 91 (1971).
  14. A. M. Bradshaw, D. Menzel, Phys. Stat. Sol. **b56**, 135 (1973).
  15. R. L. Park, J. E. Houston, Adv. X-ray Anal. **15**, 462 (1972).
  16. J. E. Houston, R. L. Park, J. Chem. Phys. **55**, 4601 (1971).
  17. N. F. Mott, K. W. H. Stevens, Phil. Mag. **2**, 1364 (1957).
  18. J. Friedel, Canad. J. Phys. **34**, 1190 (1956); J. Phys. et Radium **19**, 513 (1958).
  19. P. W. Anderson, Phys. Rev. **124**, 41 (1961).
  20. J. E. Houston, R. L. Park, J. Vacuum Sci. and Technol. **9**, 579 (1972).
  21. G. Ertl, K. Wandelt, Phys. Rev. Lett. **29**, 218 (1972).
  22. J. C. Tracy, Appl. Phys. Lett. **19**, 353 (1971).
  23. J. E. Houston, R. L. Park, G. E. Laramore, Phys. Rev. Lett. **30**, 846 (1973).
-