

**В. А. Трапезников.** Исследование поверхностных слоев методом электронной спектроскопии. Информация о поверхностных слоях вещества, получаемая различными методами, тем больше по сравнению с информацией об объеме, чем меньше глубина анализируемого слоя. Для подавляющего большинства методов исследования веществ в конденсированном состоянии глубина анализируемого слоя настолько велика, что доля поверхностной информации о составе, свойствах и процессах, протекающих на поверхности на глубине в один или несколько атомных слоев, оказывается ничтожно мала, и она незаметна в общей суммарной информации. Метод электронной спектроскопии во всех его разновидностях (рентгеноэлектронная, фотоэлектронная, оже-спектроскопия, в сокращении — РЭС, ФЭС и ОЭС) является наиболее информативным из всех поверхностных методов, которых насчитывается уже более полусотни <sup>1</sup>, так как для него глубина анализируемого слоя определяется средней длиной свободного пробега электронов, составляющей для различных веществ и энергий возбужденных электронов единицы и десятки ангстрем, величиной сопоставимой с дебаевским радиусом экранирования — основным размерным параметром поверхности. Более подробно поставленный вопрос развивается в обзоре по исследованиям поверхностных слоев веществ в конденсированном состоянии <sup>2</sup>.

Поверхностные эффекты в твердых телах наиболее заметно проявляются для образцов и тех их частей, где наблюдаются наибольшие отклонения от классического состояния с упорядоченным расположением атомов в кристаллической решетке при макроскопических размерах образцов. Такие эффекты весьма значительны для внешних поверхностей тел с большой удельной поверхностью (порошки, особенно аэрозольные) и аморфных веществ, в трещинах, для внутренних поверхностей раздела: границ зерен и блоков мозаики, межфазных границ, слоев между покрытиями и основой.

Исследование аэрозольных порошков никеля методом РЭС и по намагниченности насыщения<sup>3</sup> показало, что падение намагниченности насыщения для мелких частиц размером  $\sim 100 \text{ \AA}$  объясняется их окислением. Другими методами обнаружить тонкий слой окисла на поверхности таких супермалых частиц не удавалось. Температурная устойчивость окисла в порошках разных размеров различна. Разработана методика определения толщины окисленного слоя, глубины анализируемого слоя и диаметра частиц по соотношению интенсивностей электронных спектров от окисленных поверхностей частиц и неокисленных ядер. Например, наименьший размер частиц составляет  $70 \text{ \AA}$ , глубина анализируемого слоя —  $20 \text{ \AA}$  и толщина слоя окисла на поверхности частиц —  $10 \text{ \AA}$ , температура исчезновения окисла для таких

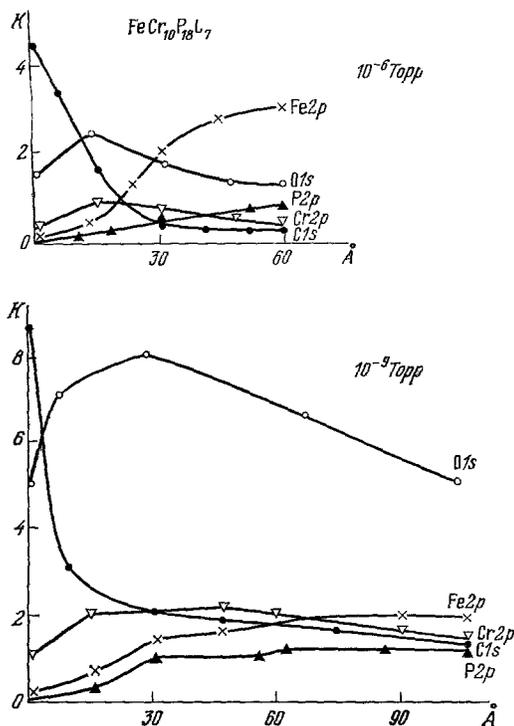


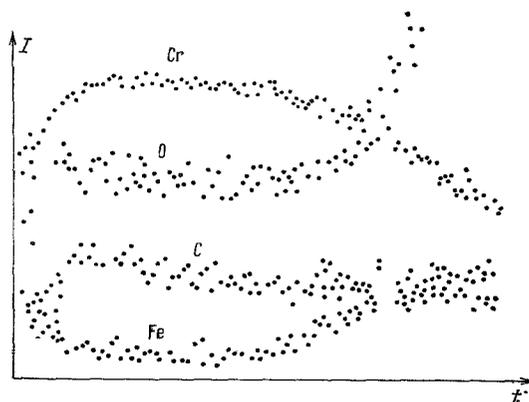
Рис. 1. Распределение концентрации компонентов по глубине от поверхности аморфных образцов, исследованных в условиях различного вакуума

частиц при нагреве —  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ , в то время как для макроскопических образцов температура восстановления и диссоциации такого окисла существенно больше. Аналогичный результат получен при исследовании методом электронографии фазового состава начальных стадий конденсата кобальта из аморфного состояния<sup>4</sup>, где с увеличением толщины окисленного слоя повышается температура его восстановления. Так слой  $\text{CoO}$  толщиной  $10 \text{ \AA}$  восстанавливается при температуре  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , что много ниже температуры для макроскопического образца.

Широкое использование РЭС в исследовании структуры тонких поверхностных слоев образцов твердых аморфных металлических сплавов (ТАМС) позволило обнаружить ряд интересных эффектов. Так, в случае коррозионноустойчивых ТАМС  $\text{FeCr}_{10}\text{C}_7\text{P}_{13}$ , полученных закалкой из жидкого состояния, было обнаружено аномально высокое поверхностное содержание углерода, образующего здесь связи  $\text{C}-\text{C}$  со смешанной  $\text{sp}^2$ ,  $\text{sp}^3$ -гибридизацией валентных электронов<sup>5,6</sup>. Рис. 1 дает представление о распределении компонентов сплава по глубине от поверхности, полученном для различных вакуумных условий ( $10^{-6}$  и  $10^{-9}$  Торр). Последнее не влияет на результат вследствие пассивации поверхности сплава. Прямое исследование электронных спектров

внутренних уровней и валентной полосы в  $\text{AMCFeC}_7\text{P}_{13}$  в широком температурном интервале, включающем переходы ТАМС  $\rightarrow$  кристаллические МС  $\rightarrow$  жидкие МС, впервые показана идентичность спектров твердоаморфного и жидкого состояний сплава<sup>7</sup>. Одновременно оказалось, что переход ТАМС  $\rightarrow$  КМС ( $\text{FeCr}_{10}\text{C}_7\text{P}_{13}$ ,  $\text{FeC}_7\text{P}_{13}$ ) сопровождается разной перестройкой состава и характера связей в поверхностных слоях образцов<sup>8</sup>. Экспериментально подтверждена идея сохранения постоянства состава тонких поверхностных слоев ТАМС  $\text{FeX}_{10}\text{C}_7\text{P}_{13}$  ( $X = \text{Cr}, \text{MO}$ ), полученных закалкой жидкости от разных температур перегрева. Важное значение имеет обнаружение эффекта «концентрационной наследственности состава» поверхностных слоев ТАМС. Как оказалось, на свежеприготовленной (после ионного травления в высоком вакууме) поверхности ТАМС  $\text{FeX}_{10}\text{C}_7\text{P}_{13}$  ( $X = \text{Cr}, \text{MO}$ ) при нагреве происходит восстановление концентрации углерода до величин, присущих

Рис. 2. Зависимость интенсивности оже-спектров хрома, железа и примесей по глубине от времени травливания хромового покрытия на сталь, полученного электролитическим методом



исходной (до травления) поверхности образцов. На основе измерений кинетики поверхностного накопления углерода в ТАМС была разработана оригинальная методика определения диффузионных характеристик углерода в ТАМС. В результате была установлена близкая к линейной температурная зависимость коэффициента диффузии углерода, указывающая на «жидкоподобный» механизм диффузии углерода в ТАМС на железной основе<sup>9</sup>.

Трещины, являясь концентраторами напряжений, резко понижают прочностные свойства материалов. Их устранение приводит к повышению таких свойств, что было показано еще А. Ф. Иоффе в известном эксперименте с кристаллом каменной соли путем растворения трещин на поверхности образца в воде. В работе<sup>10</sup> проводилось залечивание трещин на окисле алюминия путем осаждения меди. Было показано по электронным спектрам, что трещины залечиваются осадком не полностью, как предусматривалось в<sup>11</sup>, а частично.

Переходный слой между покрытием и основой порой играет не меньшую роль чем само покрытие, так как при недостаточной его адгезии к основе происходит скалывание покрытия. Одним из распространенных покрытий стали с целью повышения коррозионной и износостойкости изделий является хромирование. Анализ методом оже-спектроскопии и РЭС электролитических хромовых покрытий стальных изделий не выдерживающих требований по сколу и износу показал, что причиной разрушения является слабая адгезия из-за нарушения ориентационно-размерного соответствия между покрытием и основой вследствие появления в переходном слое кислорода и образования окислов железа (рис. 2). На рисунке видно, что в процессе ионного травления по достижении переходного слоя кривые интенсивности спектров железа и кислорода одновременно начинают расти при снижении интенсивности хрома. Образование окислов в переходном слое при электролитическом хромировании из водного электролита подтверждают и данные

сканирования оже-зондом по поверхности сечения в переходном слое с поочередной настройкой энергоанализатора прибора на регистрацию спектров железа и кислорода-положения рефлексов от того и другого элемента совпадают. Этот результат электронноспектральных исследований дает объяснение различной степени нарушений прочности сцепления покрытия с основой на изделиях, получаемых на разных заводах и в пределах одного предприятия в зависимости от времени года — причина в разной концентрации свободного кислорода в воде различных источников, используемых для составления электролита и разная насыщенность кислородом воды в одном и том же

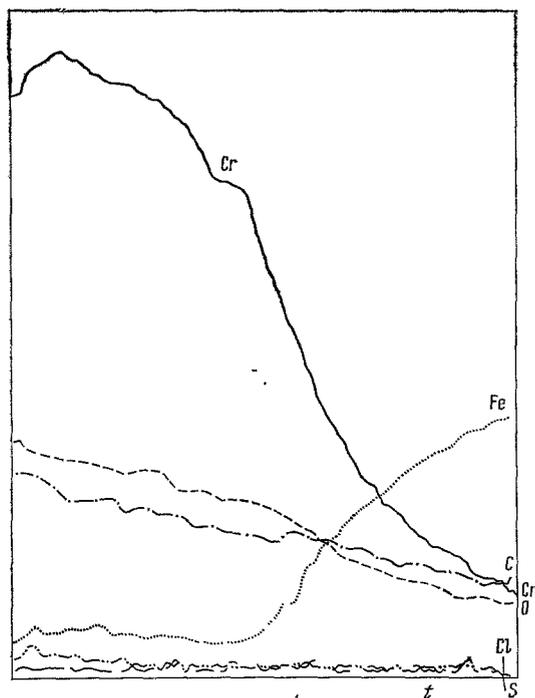


Рис. 3. Зависимость интенсивности оже-спектров хрома, железа и примесей по глубине от времени стравливания хромового покрытия на сталь, полученного распылением ионным пучком в вакууме

источнике в разное время года. Трудно добиться существенного улучшения адгезии хрома железом при электролитическом хромировании в виду большой электроотрицательности  $O_2$ , что при тщательной очистке поверхности изделия перед хромированием все равно приведет в переходном слое к образованию окислов Fe в процессе хромирования. Представляется более подходящим метод нанесения хрома на железо путем вакуумного распыления и ионной имплантации, в результате чего в переходном слое не наблюдается увеличение концентрации кислорода вместе с увеличением концентрации железа при таком же анализе, как для электролитического покрытия (рис. 3).

Вакуумное хромирование имеет еще одно важное технологическое преимущество перед электролитическим — захромированные изделия можно ковать без опасения нарушить покрытие, так как такое покрытие много мягче и соответственно пластичнее, чего нельзя сказать об электролитическом хrome, известном своей хрупкостью из-за насыщения водородом. Штамповка заготовок с вакуумным хромовым покрытием вместо штамповки заготовок без покрытия с последующим электролитическим хромированием имеет еще ряд положительных моментов: изделие можно получить на порядок быстрее и исключается брак из-за разнотолщинности в различных участках конечного изделия, что позволит исключить операцию стопроцентного контроля на основные размеры, заменив ее на выборочный контроль инструмента.

Исследования границ зерен, обнажающихся при изломе образцов методом электронной спектроскопии и имеющих десятилетнюю историю, получают дальнейшее развитие благодаря возможностям, открываемым новыми методиками, например, при сравнительном исследовании поверхностей изломов, получаемых в вакууме спектрометра и на воздухе<sup>12</sup>. Это важно в ряде отношений, так не всегда можно получить излом в вакууме, где обнажающаяся поверхность не подвергается воздействию среды, в частности, это важно для определения возможности исследования изломов изделий, разрушенных при эксплуатации на воздухе. Условия внешней среды могут в ряде случаев оказать решающее влияние на механизм охрупчивания. Результаты исследований поверхностей изломов, полученных в вакууме, в данном случае служат эталоном. Изучение поверхности изломов стали 37ХНЗА в состоянии отпускной хрупкости выявило содержание фосфора на границах зерен, превышающее среднее содержание в объеме в 600 раз. Исследование изломов, полученных в вакууме и на воздухе, показало, что результаты количественного анализа для сегрегирующего элемента фосфора находятся в хорошем согласии, расхождение не превышает ошибки количественного анализа методом РЭС. Но в случае излома на воздухе теряется информация о сегрегации кислорода. Представляется весьма важным получить информацию о состоянии внутренних поверхностей раздела без их вскрытия каким-либо образом, в естественном состоянии, когда они находятся именно внутри материала. Такая возможность открывается применением метода Мессбауэра для исследования состояний границ зерен, используя диффузию активных изотопов в границы, что было показано в работе<sup>13</sup> по изучению состояния атомов кобальта на границах меди.

Метод РЭС играет важную роль при анализе отказов микроэлектроники. Для выявления причин ухудшения прочности сварки исследованы спектры, полученные с мест, прочных и непрочных контактов Au и Ag<sup>14</sup>. Слабая прочность соединения связана с присутствием в месте контакта серы и серебра в окисленном состоянии. Сера, находящаяся в виде примеси в материале контакта, диффундирует к поверхности во время сварки и, по-видимому, способствует окислению серебра. Исследованием бракуемых многослойных плат для микросхем установлено наличие на поверхности никелевого покрытия атомов меди и хрома из низлежащих слоев. Было показано, что диффузия этих элементов на глубину несколько десятков тысяч ангстрем происходит при перегреве плат  $>250^\circ\text{C}$  в результате нарушения технологии покрытия. На границе раздела титанового покрытия на органическую подложку обнаружена повышенная концентрация кислорода (кислородный барьер), появившегося в результате разложения подложки. Это дает возможность постоянно окислять титан и сохраняет нужные адгезионные и электрические свойства покрытия.

При нынешнем бурном развитии физики, химии и механики поверхности большую роль играет создание новых и совершенствование существующих методик, и в первую очередь это относится к наиболее информативному методу электронной спектроскопии. Развитие методики УФС с применением интенсивного (до 10%) излучения HeII (40,8 эВ), кроме традиционно используемого HeI (21,2 эВ)<sup>15</sup> позволяет экспериментально исследовать прямым методом роль сечения ионизации состояний, например, позволяет более четко выявить d- и f-симметрии по сравнению с sr-симметрией, что важно при исследовании переходных металлов; позволяет исследовать на всю глубину распределение состояний широкоэнергетических валентных полос (для графита — 24,5 эВ) с разрешением на два порядка большим, чем при использовании рентгеновского возбуждения в методе РЭС. Наконец, это открывает возможность эффективного изучения воздействия жесткого ультрафиолетового и мягкого рентгеновского излучения на вещество. Исследование непроводящих материалов, например, полимеров<sup>16</sup>, дающих большую зарядку образцов, требует развития методических приемов для уstra-

нения зарядки путем помещения перед исследуемой поверхностью медной сеточки, подпитыванием поверхности электронами низких энергий и др. С рядом методик, используемых в электронных магнитных спектрометрах, на которых была выполнена значительная часть исследований, приведенных в настоящем сообщении, можно ознакомиться в работе <sup>17</sup>.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пролейко В. М.— Электрон. пром., 1978, № 11—12, с. 3.
2. Трапезников В. А.— В кн. Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь.— Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1984.
3. Шабанова И. Н., Ермаков А. Е., Трапезников В. А., Шур Я. С.— ФММ, 1974, т. 38, с. 314.
4. Палатник Л. С., Росевич В. М., Антонова В. А., Архипов П. П.— ФММ, 1966, т. 22, с. 58.
5. Шабанова И. Н., Самойлович С. С., Журавлев В. А.— Поверхность, 1982, № 2, с. 129.
6. Шабанова И. Н., Самойлович С. С., Журавлев В. А., Борисов В. Т., Баянкин В. Я.— ДАН СССР, 1984, т. 274, с. 591.
7. Шабанова И. Н., Самойлович С. С., Журавлев В. А., Борисов В. Т.— Ibidem., 1982, т. 189, с. 848.
8. Шабанова И. Н., Самойлович С. С., Журавлев В. А., Борисов В. Т.— ФММ, 1984, т. 57, с. 410.
9. Журавлев В. А., Шабанова И. Н., Борисов В. Т., Самойлович С. С., Ермолаева Н. А.— В кн. Физика аморфных сплавов.— Ижевск: УдГУ, 1984, с. 3.
10. Ляхович А. М., Морозов З. Н., Трапезников В. А., Худяков В. Л., Шабанова И. Н., Шижкин А. Н.— Электрохимия, 1983, т. 19, с. 289.
11. Keller S., Hunter M. S., Robinson D. L.— J. Electrochem. Soc., 1953, v. 100, p. 411.
12. Брагин В. Г., Шабанова И. Н., Кулябина О. А., Трапезников В. А. ФММ, 1983, т. 55, с. 820.
13. Кайгородов В. Н., Клоцман С. М., Шляников С. Н.— Поверхность, 1982, № 5, с. 57.
14. Шабанова И. Н., Брагин В. Г., Кулябина О. А., Ломаева С. Ф., Трапезников В. А.— Зав. лаб., 1983, № 9, с. 28.
15. Сорокина М. Ф., Белаш В. П., Михайлова С. С., Канунникова О. М., Климова И. Н., Трапезников В. А.— В кн. Спектроскопические методы исследования твердого тела.— Свердловск: УНЦ АН СССР, 1984.
16. Кодолов В. И., Ляхович А. М., Тюрин С. А., Шабанова И. Н., Липанов А. М., Трапезников В. А.— Высокомолекул. соед., 1982, т. 24, с. 68.
17. Брагин В. Г., Шабанова И. Н., Трапезников В. А.— ПТЭ, 1984, № 6.