

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
СУМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

КУЛЬМЕНТЬЕВ А.И., КУЛЬМЕНТЬЕВА О.П.

**МЕТОДЫ АНАЛИЗА ПОВЕРХНОСТИ
ТВЕРДЫХ ТЕЛ**

Рекомендовано ученым советом
физико-технического факультета
Сумского государственного университета
в качестве учебного пособия

Сумы
Изд-во СумГУ
2008

УДК 539.2(075.8)
К90

*Рекомендовано до друку вченою радою
фізико-технічного факультету
Сумського державного університету
(протокол №11 від 05.06.2008 р.)*

Рецензенти:

д-р фіз.-мат.наук, проф.Г.С.Воробйов
(Сумський державний університет);
д-р фіз.-мат.наук, проф.С.П.Рощупкін
(Інститут прикладної фізики НАНУ)

Кульментьєв О.І., Кульментьєва О.П.

К90 Методи аналізу поверхні твердих тіл: Навчальний посібник. – Суми: Вид-во СумДУ, 2008. – 158 с. – Рос.мовою.

Посібник містить матеріали лекцій з дисципліни "Прилади та методи аналізу твердих тіл". Викладено фундаментальні питання про атомну структуру, особливості електронної підсистеми й композиційний склад поверхонь твердих тіл. Описані фізична й хімічна адсорбція. Показано взаємозв'язок між електронними, атомними та молекулярними процесами, що проходять на поверхні твердого тіла й в адсорбційній фазі. Наведено класифікацію існуючих методів аналізу та розглянута електронна оже-спектроскопія, що має високу поверхневу чутливість. Показано, як цей метод у сукупності з іонним розпиленням можна використовувати для профілювання за глибиною.

Для студентів вищих навчальних закладів, що навчаються за спеціальностями напряму "Електронні прилади та системи".

УДК 539.2(075.8)

© О.І.Кульментьєв, О.П.Кульментьєва, 2008
© Вид-во СумДУ, 2008

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	4
Введение	5
1 Гетерогенный катализ	9
2 Атомная структура поверхности кристалла	25
2.1 Релаксация поверхности	27
2.2 Реконструкция поверхности	33
3 Электронная структура поверхности кристалла ...	37
4 Адсорбция и десорбция	56
5 Классификация методов анализа поверхности ..	77
6 Электронная оже-спектроскопия	86
6.1 Физические основы метода	87
6.2 Регистрация экспериментального сигнала и его обработка	94
6.3 Сканирующая оже-микроскопия	111
7 Распыление твердых тел и послойный анализ ...	114
7.1 Физические механизмы распыления	114
7.2 Глубинное профилирование с помощью электронной оже-спектроскопии	140
Заключение	150
Приложение А – Аббревиатуры и полные названия методов исследования поверхности	152
Приложение Б – Энергии связи некоторых элементов	155
Список рекомендуемой литературы	156

ПРЕДИСЛОВИЕ

В современных технологиях при производстве электронных элементов и систем, а также для целенаправленного изменения свойств материалов часто используются потоки энергетических частиц – электронов, ионов или плазмы. При этом изменения свойств обрабатываемого изделия происходят лишь в сравнительно тонком приповерхностном слое. Особое внимание к этой области твердых тел является одной из характерных черт современного материаловедения. Это объясняется тем, что структура и состав поверхности определяют многие физические и химические свойства твердых тел и играют главную роль во многих процессах и явлениях, часто имеющих огромное технологическое значение. Кроме того, наше время часто называют началом нанотехнологической революции. Одной из характерных черт объектов нанонауки по сравнению с обычными макроскопическими телами является резкое увеличение относительной доли атомов, лежащих на поверхности, по сравнению с полным числом атомов системы.

В данном учебном пособии рассматриваются физика поверхности и методы анализа ее структуры и атомного состава. Показано, что приповерхностная область образует особую двумерную фазу, электронная структура, пространственное расположение атомов и химический состав которой, как правило, не совпадают с аналогичными характеристиками в объеме твердого тела. Проанализирован общий подход к экспериментальному исследованию свойств такой области. В настоящее время насчитывается несколько десятков методов для анализа поверхности. Для примера рассмотрена электронная оже-спектроскопия и показано, как метод с высокой поверхностной чувствительностью в совокупности с ионным распылением можно использовать для профилирования по глубине.

ВВЕДЕНИЕ

Окружающий нас мир заполнен множеством самых разнообразных предметов, большинство из которых находится в одном из трех агрегатных состояний – твердом, жидком или газообразном. Ни один из предметов не простирается бесконечно, а поэтому обязательно имеет внешнюю границу. Эти границы представляют собой поверхности раздела двух твердых фаз, твердой фазы и жидкости, твердой фазы и газа, двух жидкостей, жидкости и газа. В данной книге будут рассмотрены некоторые физические свойства поверхности раздела между твердым телом и газом, а также между двумя твердыми фазами и методы, с помощью которых можно анализировать такие поверхности.

Круг дисциплин, изучающих физику поверхности, необычайно широк. Это объясняется тем, что на поверхности происходит много различного вида процессов, представляющих интерес как с научной, так и с технологической точки зрения. Разнообразие этих процессов чрезвычайно велико, что объясняет интерес к физике поверхности со стороны самых разных специалистов. Ниже перечислена небольшая доля таких процессов и явлений, чтобы дать представление о мотивах, побуждающих физиков исследовать поверхность.

1 *Хрупкий излом.* Некоторые металлы и сплавы обладают очень большой механической прочностью, если к ним прикладывается постоянная нагрузка. Однако они могут разрушаться при внезапном воздействии гораздо меньшей нагрузки. Это явление называется хрупким изломом и ясно, что оно может приводить к очень неприятным последствиям. В настоящее время установлено, что оно обусловлено миграцией примесных атомов на границы зерен в твердом теле, которые в результате становятся слабым местом при

ударной нагрузке. При этом объемная концентрация примесей может быть очень мала и составлять всего нескольких частей на миллион. Однако если температура достаточно высока для возможности диффузии через массивный образец с разумной скоростью, то даже при столь малой концентрации примесей границы зерен могут покрыться сплошным атомным слоем выделяющегося компонента. С другой стороны, подобное выделение на открытой поверхности может приводить к увеличению коррозионной стойкости. Следовательно, ценная информация может быть получена при изучении состава нескольких верхних атомных слоев треснувшей или корродированной поверхности. Для этого необходимы методы, которые по своим аналитическим возможностям нацелены только на исследование поверхности. Применение таких методов для исследования сегрегации примесей на границах зерен может помочь в понимании этой проблемы и может даже привести, например, к открытию способов замедления диффузии примесей и тем самым – к предотвращению хрупкого излома в некоторых материалах.

2 *Коллоидные системы.* Частицы твердого тела с размером от 10^{-7} до 10^{-5} см, взвешенные в жидкости – коллоидная суспензия, – образуют интересную и полезную химическую систему. Многие ее специфические свойства происходят от большой суммарной поверхности частиц, и понимание ее поведения должно основываться на знании роли этой поверхности.

3 *Выращивание монокристаллов.* Современный прогресс в развитии твердотельной электроники в значительной мере связан с разработкой методов выращивания больших монокристаллов для самых разнообразных типов твердых тел. Благодаря этому стал возможен переход физики твердого тела от этапа простейших зонных моделей к способности инженеров-электронщиков конструировать различные элект-

ронные приборы. Обычно процесс выращивания кристалла представляет собой осаждение атомов на монокристаллические поверхности при таких условиях, чтобы поступающие атомы могли свободно передвигаться и образовывать трехмерную периодическую структуру. Таким образом, изучение энергетики и кинетики осажденных атомов на поверхности монокристаллов лежит в основе понимания процессов роста кристаллов.

4 *Термоэлектронная эмиссия.* Это явление состоит в испускании электронов нагретой поверхностью, и именно на его основе Дж.Флеминг в 1905 году запатентовал "прибор для преобразования переменного тока в постоянный" – первую электронную лампу, открывшую век электроники. Этот процесс играет важную роль во многих электронных приборах, но наиболее часто используется как источник электронных пучков в электронно-лучевых трубках и электронных микроскопах. Число электронов, которое может эмитировать катод, зависит от материала катода, а также от наличия химических примесей на эмитирующей поверхности (ее чистоты) и кристаллографической ориентации. Изучение факторов, позволяющих контролировать электронную эмиссию, позволяет в определенных пределах управлять этим процессом.

5 *Полупроводниковая граница раздела.* Работа многих полупроводниковых приборов критически зависит от явлений, происходящих на поверхности или границе раздела фаз. Достаточно упомянуть контакт между материалами *p*- и *n*-типов; контакт между оксидом металла и полупроводником (МОП–приборы) или контакт между металлом и полупроводником. Современная технологическая революция, по видимому, началась с того, что специалисты стали задумываться, как уменьшить размеры транзисторов и сделать сложные электронные устройства, такие как ЭВМ, более компактными. Сегодня с помощью изошренных техноло-

гических приемов на одном квадратном миллиметре кремниевом кристалле формируется огромное число элементов – транзисторов, конденсаторов, сопротивлений (рис. 1). И вот тогда на передний план выдвинулись проблемы физики поверхности. По мере того как кремниевая пластинка – "чип", который служит основным элементом современных ЭВМ, становился все миниатюрнее, отношение его поверхности к объему быстро возрастало. Поэтому поверхность чипа, а не его объем, стала играть определяющую роль и при выполнении им логических функций, и при взаимодействии с другими элементами.

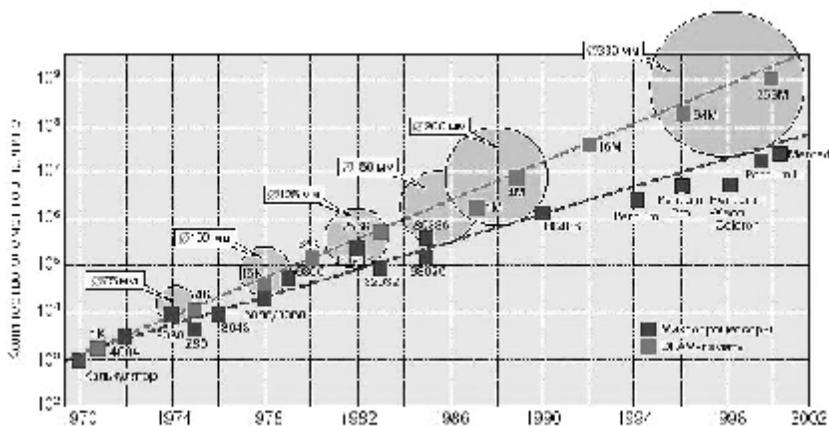


Рисунок 1 – Закон Мура – рост количества элементов на чипе с течением времени. Видно, как параллельно растут размеры используемых на практике пластин кремния

Уже из этого краткого списка видно, что явления, происходящие на поверхности, имеют самые разнообразные технологические применения. Однако среди этих явлений есть одно, которое занимает совершенно особое положение, – это гетерогенный катализ.

1 ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

Катализ занимает исключительное место как в системе знаний о веществах и их превращениях, так и в практической деятельности человека. Достаточно сказать, что без катализа была бы невозможна сама жизнь, поскольку он лежит в основе существования животного и растительного мира, обеспечивая с помощью биологических катализаторов – ферментов – функционирование живых систем. В истории развития человечества именно катализ не раз становился решающим фактором технического прогресса.

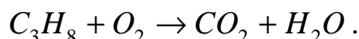
По оценкам специалистов прямой и косвенный вклад катализа в экономику развитых стран составляет до 25 % всеобщего валового продукта и в мировом масштабе исчисляется триллионами долларов. Продукция химических и нефтехимических производств на 80 % связана с каталитическими процессами.

Катализ – сложное явление, которому трудно дать краткое и точное определение. Одно из лучших определений принадлежит крупнейшему исследователю процессов катализа А.А.Баландину: *"Катализ – воздействие вещества на реакцию, избирательно изменяющее ее кинетику, но сохраняющее ее стехиометрию и термодинамические условия. Это воздействие состоит в замене одних элементарных процессов другими, циклическими, в которых участвует воздействующее вещество. Катализатор в пределе не изменяется в результате реакции и не смещает равновесия"*. Подчеркнем, что в этом определении речь идет о воздействии именно вещества на реакцию. Возможны и другие варианты воздействия, например, с помощью света или частиц высоких энергий, однако они происходят совсем по другим механизмам и не являются катализом.

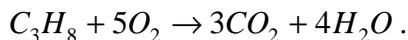
Чтобы понять, в чем же именно состоит воздействие катализатора на реакцию, рассмотрим некоторые общие

свойства химических реакций вообще.

Когда газ пропан сжигают в кислороде (этот процесс лежит в основе работы, например, бытовых газовых плит), то в результате реакции образуются диоксид углерода и вода. Эта реакция может быть описана химическим уравнением



Это лишь качественное описание реакции, включающее указание реагентов и продуктов. Особенностью химических реакций является то, что в них происходит только перестройка атомов, сами же атомы не меняются – не возникает новых атомов и не происходит исчезновения имевшихся. Поэтому число атомов каждого сорта в левой и правой частях уравнения должно быть одинаковым. Этого можно легко добиться, если ввести численные коэффициенты, которые укажут, сколько молекул каждого сорта принимает участие в реакции. После такой модификации приходим к полному уравнению рассматриваемой реакции

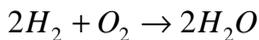


Если умножить обе части этого уравнения на число Авогадро, придем к выводу, что для полного сгорания одного моля пропана требуется 5 молей кислорода; в результате образуются 3 моля диоксида углерода и 4 моля воды. Заметим, что в ходе реакции индивидуально сохраняются все атомы каждого сорта, однако полное число молекул реагентов может отличаться от полного числа молекул продуктов.

Подчеркнем, что полное уравнение ничего не говорит о молекулярном механизме реакции, т.е. о последовательности событий, которые происходят на молекулярном уровне при ее протекании. Рассматриваемое уравнение нельзя толковать в том смысле, что молекула пропана должна од-

новременно столкнуться с пятью молекулами кислорода. Даже одновременное столкновение между тремя частицами происходит настолько реже обычных парных столкновений, что ими при рассмотрении большинства химических реакций можно пренебречь. Для того чтобы произошла рассматриваемая реакция, должна произойти сложная последовательность отдельных промежуточных стадий. В общем случае реакция может осуществляться в одну или несколько последовательно протекающих стадий, но и в том, и в другом случае она описывается одинаковым общим химическим уравнением. Из данного выше определения ясно, что при катализе, по сути, происходит замена одних промежуточных стадий другими.

Следующей важной характеристикой химической реакции является ее самопроизвольность. Самопроизвольной реакцией называется химический процесс, который за достаточно долгое время может осуществиться сам по себе без какой-либо посторонней помощи. Наиболее яркими примерами быстрых самопроизвольных реакций являются взрывы. При этом следует проводить четкое отличие между скоростью реакции и самопроизвольностью ее протекания. Например, если смешать газообразные кислород и водород при комнатной температуре, то они годами могут существовать в смешанном состоянии без видимого протекания реакции. Тем не менее, реакция образования воды



является подлинно самопроизвольной реакцией. Убедиться в этом можно, если инициировать данную реакцию катализатором из сильно измельченной металлической платины.

Из общих соображений ясно, что скорость реакции должна зависеть от концентрации реагирующих веществ. Действительно, реакции осуществляются в результате столкновений между молекулами, а чем больше молекул в

единице объема, тем чаще происходят столкновения между ними. Сталкиваться между собой могут не только молекулы реагентов, но и молекулы продуктов. Поэтому всякая наблюдаемая реакция является результатом конкуренции прямой и обратной стадий. Если прямой процесс идет с большей скоростью, то это приводит к накоплению продуктов реакции – реакция самопроизвольно протекает в прямом направлении. Если быстрее протекает обратный процесс, то происходит накопление реагентов – самопроизвольной является обратная реакция. Если скорости прямого и обратного процессов одинаковы, то при этом не наблюдаются результирующих изменений ни одного из компонентов реакции, и такая ситуация соответствует химическому равновесию.

Ясно, что если в исходном состоянии есть только реагенты, то скорость прямой реакции будет велика, а обратной близка к нулю. По мере накопления продуктов концентрация реагентов убывает, и соответственно уменьшается скорость прямой реакции. Скорость же обратной реакции, напротив, возрастает. Поэтому рано или поздно должно наступить такое состояние, при котором обе эти скорости станут равными. Это состояние и будет состоянием химического равновесия.

Термодинамика позволяет дать четкое количественное описание самопроизвольности реакции и положения химического равновесия. Способность реакции к самопроизвольному протеканию при постоянных давлении и температуре характеризуется изменением свободной энергии ΔG . Если для реакции, которая может сопровождаться выполнением единственного вида работы типа PV , изменение свободной энергии отрицательно, то реакция протекает самопроизвольно. Если же это изменение положительно, то реакция самопроизвольно протекает в обратном направлении. В тех случаях, когда $\Delta G = 0$, реакция находится в

состоянии равновесия. Другими словами, свободная энергия представляет собой химическую потенциальную функцию, минимизация которой позволяет определить положение химического равновесия (рис. 2).

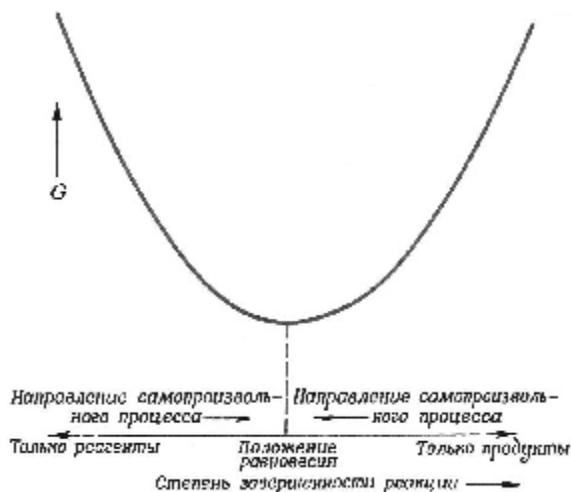


Рисунок 2 – Изменение свободной энергии при постоянных температуре и давлении

Свободная энергия реакции является результатом двух эффектов: изменения теплосодержания (энтальпии) ΔH и изменения степени неупорядоченности (энтропии) ΔS системы

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S .$$

Осуществлению реакции благоприятствуют выделение теплоты (отрицательное значение ΔH) и бóльшая неупорядоченность продуктов по сравнению с реагентами (отрицательное значение слагаемого $-T\Delta S$ или положительное значение ΔS). Обычно, но не всегда, преобладающим членом в правой части уравнения для ΔG является энтальпийный член ΔH . Поэтому в природе столь часто встречаются эк-

зотермические реакции, т.е. реакции с выделением тепла.

Термодинамика не дает никаких указаний о времени, необходимом для достижения равновесия, она лишь сопоставляет исходное и конечное состояния реагирующей системы, характеризуя их определенными функциями состояния. Изменения этих величин не зависят от того, протекает ли реакция за наносекунду (10^{-9} с) или за эон (10^9 лет), а также от того, осуществляется ли реакция в одну стадию или в тысячу стадий, при условии, что исходное и конечное состояния системы в каждом случае одни и те же.

График на рис. 2 относится к поведению системы в условиях, когда ее температура и давление постоянны. Из общих соображений ясно, что увеличение как температуры, так и давления должно приводить к повышению интенсивности межмолекулярных столкновений и, следовательно, к сокращению времени достижения системой равновесного состояния. Следует подчеркнуть, что такие изменения смещают также и само положение равновесия. Повышение температуры приводит к ускорению как прямой, так и обратной реакций. Но если возрастание скорости прямой реакции больше, чем возрастание скорости обратной реакции, то при повышении температуры происходит образование большего количества продуктов и положение равновесия на рис. 2 смещается вправо.

Существует общий принцип, называемый принципом Ле Шателье, который позволяет предсказать направление смещения положения равновесия при любом внешнем воздействии на систему: "Если система находится в состоянии равновесия и на нее оказывается какое-то внешнее воздействие, то в системе инициализируются такие процессы перехода к новому положению равновесия, которые противодействуют внешнему воздействию". Так, если прямая реакция является эндотермической, т.е. сопровождается поглощением теплоты, а, соответственно, обратная – вы-

делением теплоты, то при понижении температуры положение равновесия будет смещаться в сторону той реакции, которая идет с выделением тепла. Действительно, выделяющееся при этом тепло противодействует внешнему уменьшению температуры. Поэтому для такой реакции при понижении температуры новое положение равновесия будет характеризоваться меньшим содержанием продуктов и большим – реагентов. Примером реакции такого вида является побочная реакция



которая протекает в автомобильном двигателе и является главным источником фотохимического смога. При высокой температуре в работающем автомобильном двигателе образуется значительное количество NO . Это значит, что минимум на рис. 2 смещен вправо. При понижении температуры положение равновесия сильно смещается влево, так что в условиях равновесия при $25^\circ C$ в атмосфере должно содержаться ничтожно малое количество NO . Поэтому при охлаждении выхлопных газов NO должен самопроизвольно разлагаться на N_2 и O_2 . Однако любой житель современного крупного города знает, что, к большому сожалению, этого не происходит. Все дело в том, что такая атмосфера не находится в равновесных условиях, поскольку скорость перехода к равновесному состоянию очень мала.

Настоящей панацеей в этих условиях является использование катализаторов. Катализатор – это вещество, которое увеличивает скорость достижения равновесия, но не смещает его. Он приводит самопроизвольную реакцию к тому же состоянию равновесия, которое, в конце концов, было бы достигнуто без всякого катализатора. Подчеркнем, что катализатор не смещает положения равновесия. Он в принципе не может это сделать, поскольку в противном случае легко построить циклически работающее уст-

ройство, которое служит неограниченным источником тепловой энергии, т.е. вечным двигателем.

Практическое решение описанной выше проблемы отравления атмосферы окислами азота состоит в поиске катализатора реакции



который мог бы укрепляться в выхлопной системе автомобиля и разлагать NO в выхлопных газах после их охлаждения. Сам катализатор не входит в состав продуктов реакции (т.е. он сохраняет ее стехиометрию) и в пределе не изменяется в результате реакции.

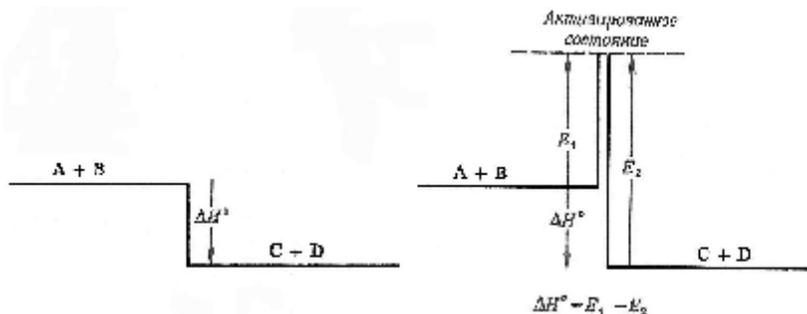


Рисунок 3 – Энтальпия реакции ΔH и энергия активации E_1 прямой и E_2 обратной реакций

Данное выше определение катализатора совершенно правильно, однако реальная жизнь часто оказывается гораздо сложнее. Дело в том, что обычно происходит не одна, а несколько реакций. Катализатор же может ускорять только некоторые из них, т.е. он обладает избирательностью. В приведенном выше примере катализатор ускоряет разложение NO , но сам постепенно отравляется антидетонаторными присадками к бензину, в качестве которых используют соединения свинца. Именно поэтому новые автомобили с каталитическими преобразователями используют

только высококачественный бензин, свободный от свинцовых присадок.

Конкретные механизмы действия катализаторов могут быть самыми разнообразными, но все они основаны на некоторых общих принципах. Прежде чем говорить о них, полезно задать следующий вопрос. Какова причина, по которой в условиях непрерывно происходящих столкновений молекул реагентов образование молекул продуктов в самопроизвольной, т.е. термодинамически выгодной, химической реакции может происходить с исчезающе малой скоростью? Очевидно, все дело в том, что лишь ничтожная доля всех столкновений оказывается успешной. В химической кинетике это наблюдение формулируется в виде представления о существовании активированного комплекса (или активированного состояния) и энергии активации. В самом общем виде эти представления для химической реакции



проиллюстрированы на рис.3. Здесь по оси абсцисс отложена некая обобщенная координата реакции (которая обсуждается ниже), а по оси ординат – энтальпия системы. На фрагменте слева показана энтальпия реакции (или теплота реакции), представляющая собой изменение энтальпии при превращении реагентов в продукты. На фрагменте справа энергия активации E_1 для реакции между веществами A и B представляет собой энергию, необходимую для того, чтобы молекулы A и B вступили в реакцию, а не просто столкнулись и разлетелись в разные стороны. Для обратной реакции, при которой из веществ C и D снова образуются вещества A и B , также имеется энергия активации E_2 . Из рисунка видно, что наличие энергии активации, или активационного барьера, не изменяет термодинамических свойств полной реакции.

Для того чтобы вычислить величину энергии активации, нужно рассчитать зависимость полной потенциальной энергии совокупности всех атомов, участвующих в химической реакции, от их положения в пространстве. Такие расчеты позволяют получить поверхность потенциальной энергии, имеющей области высокой энергии – "холмы", низкой – "долины", а также "гребни", отделяющие одну долину от другой. Каждая область минимума на таком графике соответствует устойчивому состоянию системы. Такие расчеты в настоящее время не являются чем-то необычным. К сожалению, их результаты часто трудно представить в наглядной форме. Действительно, даже для сравнительно простой реакции



примером которой может служить реакция



необходимо ввести, как минимум, шесть переменных – длины связей между четырьмя атомами, чтобы однозначно определить потенциальную энергию системы. (Для каждого атома существуют три подобных расстояния; всего атомов 4, следовательно $3 \times 4 = 12$, и, наконец, нужно учесть, что для каждой пары атомов расстояние между ними учтено дважды. Итого, 6). Для графического представления подобной потенциальной поверхности потребуются семимерное пространство. Его трудно себе представить и невозможно наглядно изобразить.

Поэтому мы рассмотрим простейший пример, в котором можно ограничиться только двумя переменными, – реакцию



в которой все три атома водорода расположены на прямой

линии. Переменными в такой системе являются расстояния r_1 и r_2 от центрального атома водорода до двух остальных атомов (рис. 4).

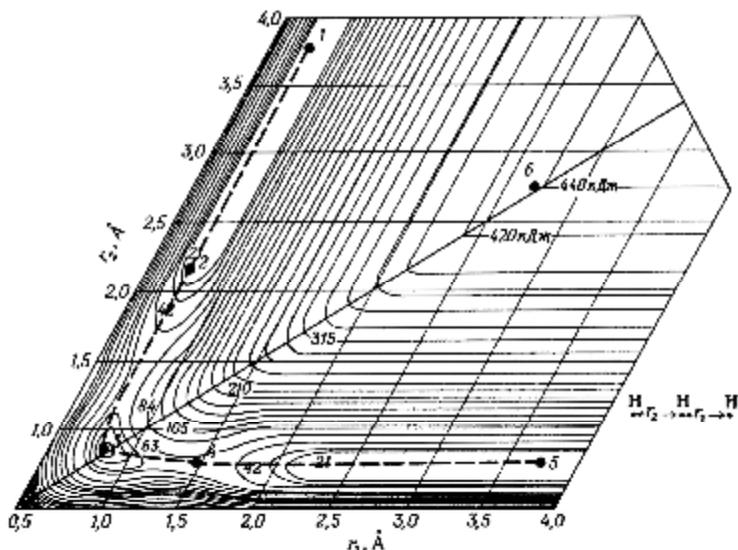


Рисунок 4 – Потенциальная энергия системы из трех атомов водорода при прямолинейном их расположении. Потенциальная энергия показана как функция расстояний (r_1 и r_2) двух крайних атомов от центрального. Линии равной потенциальной энергии на рисунке промаркированы в килоджоулях на моль. Поверхность потенциальной энергии имеет форму двух глубоких долин, параллельных осям r_1 и r_2 ; стенки долин круто поднимаются к этим осям и более полого – к плато в верхнем правом углу. Обе долины соединяет путь через перевал, или седловую точку, вершина которой расположена при $r_1 = r_2 = 0,8 \text{ \AA}$

Пусть начальное положение соответствует точке 1, в которой три атома водорода существуют в виде молекулы H_2 и изолированного атома H (рис. 5). Когда атом водорода приближается к молекуле H_2 справа (точки 1 и 2), первым заметным проявлением его воздействия оказывается повышение потенциальной энергии системы из трех атомов.

Приближающийся атом отталкивается молекулой, и если он снова удалится от нее, возникнет более устойчивая ситуация. Если же атом имеет достаточную кинетическую энергию и продолжает приближаться к молекуле H_2 , он начинает ослаблять связь $H-H$ в молекуле H_2 . В точке 3 оба внешних атома водорода расположены на несколько большем расстоянии от центрального атома, чем нормальная длина связи $H-H$, и потенциальная энергия системы трех атомов водорода на $25 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ выше, чем для изолированных H_2 и H . Точка 3 является активированным комплексом рассматриваемой реакции.

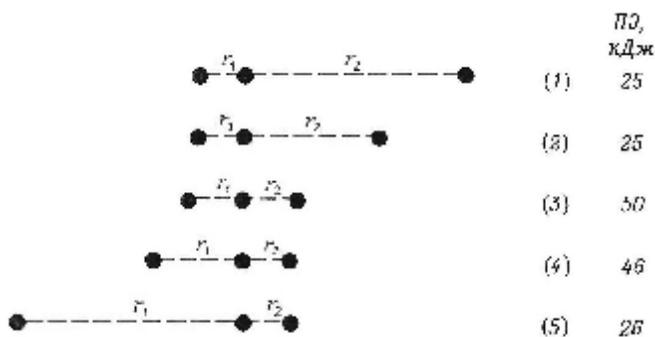


Рисунок 5 – Относительные положения трех атомов водорода, соответствующие точкам 1 – 5 на рис.4, которые отмечают различные стадии реакции молекулы водорода с атомом водорода

Активированный комплекс может распасться на продукты либо на реагенты. Нет никаких причин, препятствующих тому, чтобы три атома из состояния, отвечающего точке 3, не могли вернуться в точку 1 либо проследовать в точку 5. Но несомненно лишь, что активированный комплекс неустойчив и должен распасться. На рис. 4 точки 1 и 5 соединены штриховой линией; это так называемый *путь реакции*.

Конечно, существует множество путей, ведущих из начального устойчивого состояния 1 в конечное устойчи-

вое состояние 5. Оба этих состояния отвечают локальным долинам, и чтобы попасть из одной в другую, необходимо пройти одну из седловин, которых в общем случае может быть несколько. Превышение наименьшей из них над данной долиной и определяет энергию активации, а путь из исходной долины через эту седловину в конечную долину – это и есть путь реакции.

Аналогичные поверхности потенциальной энергии были вычислены и для других систем атомов. На рис. 6 показана такая поверхность для реакции



В этом случае поверхность имеет другую форму, потому что молекула H_2 устойчивее, чем HBr . По мере приближения атома Br к молекуле H_2 он отталкивает атомы H друг от друга. Активированный комплекс (точка 2) характеризуется вдвое большим расстоянием между атомами H , чем в молекуле H_2 , но атомы H и Br находятся на почти таком же расстоянии друг от друга, как и в изолированной молекуле HBr . В этом случае активированный комплекс почти совпадает с молекулой HBr , и не удивительно, что он почти также устойчив, как и молекула.

По фазовому признаку различают:

- 1) *гомогенный катализ* – реакции в газах и растворах;
- 2) *гетерогенный катализ* – реакции на границе раздела фаз (обычно это система твердое тело – газ), принципиальное отличие которого от гомогенного состоит в том, что стадии превращения предшествует адсорбция, а свойства каталитически активных участков зависят от свойств поверхности твердого тела;
- 3) *микроретерогенный катализ* – катализ ферментами и коллоидами. Особенность микроретерогенного катализа состоит в том, что реакционная система является раствором, но размеры молекул реагентов много меньше размеров макромолекул катализатора и имеет место адсорбция,

как в гетерогенных системах.

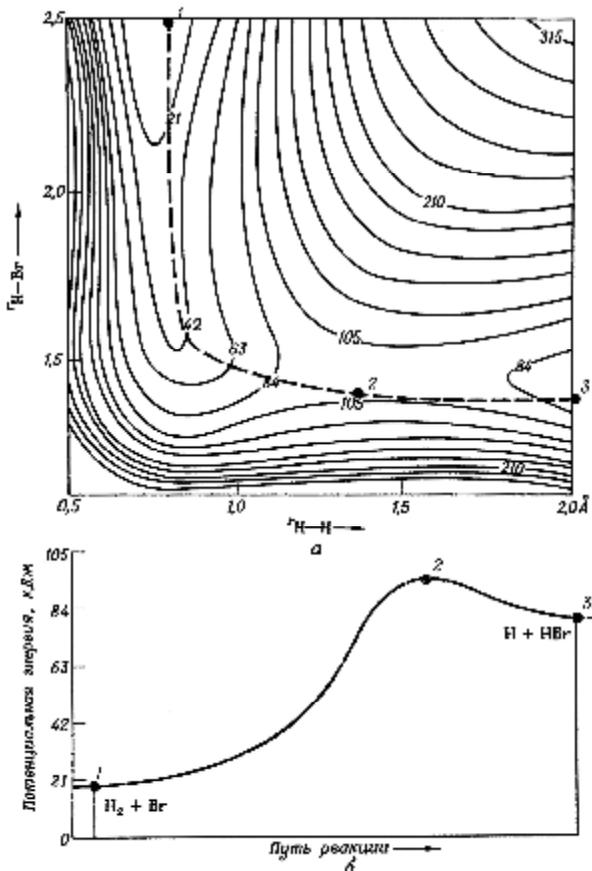


Рисунок 6 – Потенциальная энергия системы для реакции $H_2 + Br \rightarrow H + HBr$: а – поверхность потенциальной энергии для линейного расположения атомов в системе $H \cdots H \cdots Br$; б – профиль потенциальной энергии вдоль пути реакции. Точка 2 представляет собой активированный комплекс данной реакции

С учетом введенных выше представлений можно теперь кратко сформулировать основной принцип катализа. Действие катализатора состоит в уменьшении энергии ак-

тивации. На рис. 7 показано изменение свободной энергии Гиббса вдоль координаты реакции как с катализатором, так и без катализатора. Верхняя реакция относится к некаталитической реакции: реагент S образует переходное состояние S^* и превращается в продукт P . В случае гетерогенного катализа (нижняя кривая) вначале происходит адсорбция реагента S на катализаторе и образуется комплекс SK . При этом происходит понижение свободной энергии. Затем происходит образование переходного состояния SK^* с меньшей, чем у состояния S^* , энергией активации.

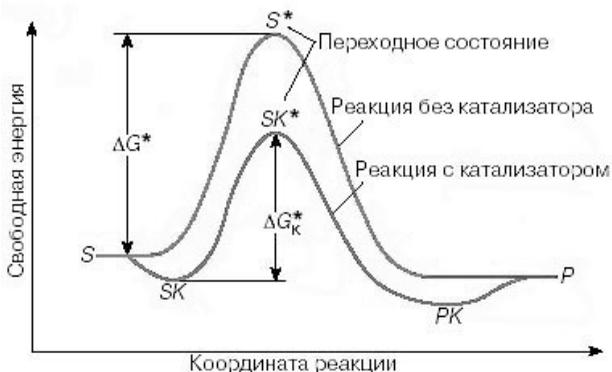


Рисунок 7 – Изменение свободной энергии Гиббса в некаталитической и каталитической реакциях

Превращение состояния SK^* дает адсорбированный на поверхности катализатора продукт PK , который затем десорбируется. Именно в понижении энергии активации и состоит основной эффект катализатора. Количественно это можно выразить следующим образом.

Скорость реакции в самом общем случае содержит два множителя: константу скорости k и некую функцию от концентраций реагентов, которая часто (хотя далеко не всегда) представляет произведение некоторых степеней этих концентраций. В теории переходного состояния кон-

танта скорости задается выражением

$$k = c \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right).$$

Здесь $k_B T/h$ – скорость распада активированных комплексов, χ – трансмиссионный коэффициент, равный вероятности того, что в результате распада образуются продукты, а не реагенты. Как видим, зависимость константы скорости от изменения ΔG^* является очень сильной.

В гетерогенном и микрогетерогенном катализе существует еще один механизм повышения скорости реакции в результате применения катализатора. Поскольку в этом случае реакция происходит в адсорбированном слое, то увеличение скорости может быть связано и с тем, что поверхностная концентрация значительно (в сотни и тысячи раз) увеличивается по сравнению с объемными значениями. Заметим, что для такого увеличения важно, чтобы диффузия адсорбированных атомов по поверхности катализатора происходила с высокой скоростью.

Из рис. 7 видно, что катализатор действует циклически – после завершения отдельного цикла реакции катализатор возвращается в исходное состояние и готов к следующему циклу. Ясно, что в течение какой-то части цикла часть поверхности катализатора эффективно исключается из процесса катализа. Поэтому при прочих равных условиях увеличение площади поверхности катализатора приводит к росту каталитической активности.

В металлических катализаторах большая площадь поверхности, как правило, достигается за счет того, что металл находится в высокодисперсной форме, т.е. в виде очень маленьких частиц – нанокластеров. Отсюда становится понятной связь между нанонаукой и катализом.

2 АТОМНАЯ СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛА

Из всех конденсированных состояний вещества в настоящее время наиболее развита теория кристаллов. Это связано с тем, что кристаллы обладают трансляционной симметрией, т.е. в таких системах существует тройка базисных векторов $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ таких, что рассматриваемая атомная структура остается неизменной при параллельных переносах (трансляциях) на любой вектор, представляющий собой линейную комбинацию этих трех векторов с целочисленными коэффициентами. Вследствие этого физические свойства в некоторой точке пространства \mathbf{r} точно воспроизводятся в любой другой точке, координаты которой удовлетворяют условию

$$\mathbf{r} + \mathbf{R} \equiv \mathbf{r} + n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3, \quad (2.1)$$

где n_1, n_2, n_3 – целые числа.

Однако совершенный кристалл – это идеализация, поскольку в реальном кристалле наблюдается множество отклонений от этого идеала. Эти отклонения часто хорошо локализованы в некоторой области, и в зависимости от того, каковы макроскопические пространственные размеры этой области, можно говорить о дефектах различной размерности: нульмерных, одномерных, двумерных или трехмерных.

В соотношении (2.1) нет никаких ограничений на множества значений, принимаемых числами n_1, n_2, n_3 . Поэтому совершенный кристалл должен иметь бесконечные размеры и заполнять все пространство. Однако любой кристалл конечен и поэтому с необходимостью содержит двумерный дефект – внешнюю поверхность. Каким же образом вблизи границы изменяется соотношение (2.1)?

Чтобы ответить на этот вопрос, заметим, что множество точек в пространстве, определяемых векторами

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3, \quad (2.2)$$

образует решетку Бравэ – понятие, лежащее в основе теории твердого тела. В простейшем случае в каждом из узлов расположен нейтральный атом, или ион. Решетку Бравэ можно бесконечным числом способов разделить на совокупность атомных плоскостей (рис. 8). Поскольку пространственная плотность атомов должна быть одной и той же, то ясно, что чем плотнее расположены атомы в пределах отдельной плоскости, тем больше расстояние между соседними плоскостями, и наоборот.

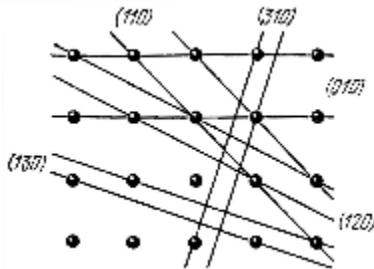


Рисунок 8 – Некоторые семейства плоскостей в простой кубической кристаллической решетке. Для каждой системы плоскостей показаны только две плоскости

Простейший способ образовать полубесконечный кристалл с поверхностью из бесконечного кристалла состоит в разделении последнего на две части по плоскости, проходящей посередине между соседними атомными плоскостями. Заметим, что некоторые монокристаллы действительно могут раскалываться при механическом воздействии по определенным кристаллографическим плоскостям (плоскостям спайности кристаллов), и эта их способность используется, например, в ювелирном деле для придания кристаллу нужной формы перед огранкой.

Простейшее предположение состоит в том, что раскол кристалла вообще не нарушает остающуюся структу-

ру. В этом случае атомы на поверхности расположены точно так же, как и в объеме. Однако подобная, так называемая "идеальная" поверхность является исключением. Как правило, атомы на поверхности испытывают перестройку, характер которой сильно зависит от типа кристалла и, в частности, от природы межатомных сил связи.

2.1 Релаксация поверхности

В металлах ионные остовы экранированы облаками, сформированными из подвижных электронов проводимости. Остаточные электростатические силы являются слабо-притягивающими и стабилизируют плотноупакованные объемные структуры. Поэтому большинство металлов кристаллизуется в структуры с максимальной плотностью упаковки, такие как гранецентрированная кубическая (ГЦК) или гексогональная плотноупакованная (ГПУ). На поверхности электроны могут свободно менять свое распределение в пространстве, чтобы понизить кинетическую энергию. Результирующее сглаживание плотности электронного заряда на поверхности нарушает электростатическое равновесие между поверхностными ионами. Возникает новое асимметричное экранированное распределение атомов. Суммарная сила, действующая на ионы, направлена преимущественно внутрь кристалла (рис. 9).

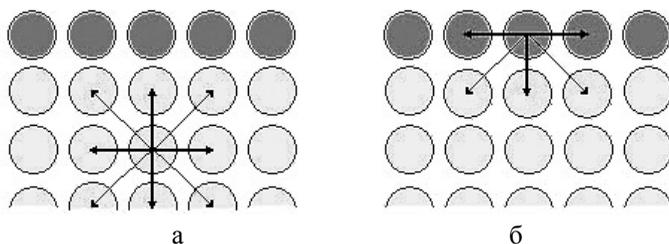


Рисунок 9 – Различие в суммарной силе, действующей на атом внутри твердого тела (а) и на поверхности (б)

В результате происходит сжимающая релаксация поверхностной плоскости до тех пор, пока не установится новое равновесие (рис. 10). При этом в плоскости поверхности структура может сохранять типичные черты “объемной” плоскости.

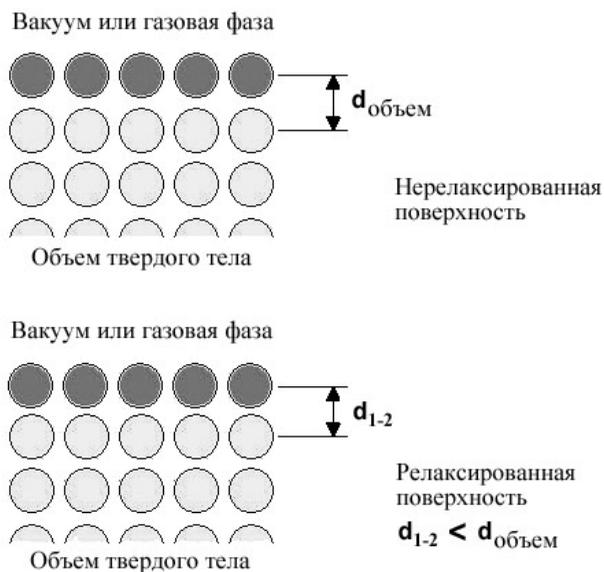


Рисунок 10 – Нерелаксированная (вверху) и релаксированная (внизу) поверхности

Чтобы проиллюстрировать атомное строение некоторых кристаллографически различных поверхностных плоскостей, воспользуемся моделью кристалла в виде совокупности твердых сфер и выберем в качестве примера ГЦК-структуру, условная элементарная ячейка которой показана на рис. 11. Такую структуру можно представить в виде последовательной укладки плотноупакованных атомных плоскостей, и на рис. 11 атомы, принадлежащие различным плотноупакованным плоскостям, изображены различными оттенками серого цвета. На рисунке также перечис-

лены некоторые металлы, которые обладают ГЦК-структурой.

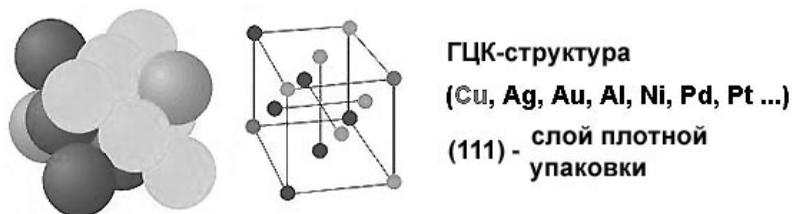


Рисунок 11 – Условная элементарная ячейка ГЦК-структуры

Поверхностную плоскость (100) можно получить, если мысленно разрезать ГЦК-кристалл плоскостью, параллельной одной из граней условной элементарной ячейки (рис. 12, 13). При этом получается структура, обладающая (как и условная элементарная ячейка в целом) вращательной симметрией четвертого порядка. Эту симметрию можно сделать более наглядной, если повернуть плоскость как целое на угол 45° . При этом становится очевидным, что плоскость (100) представляет собой плоскую квадратную структуру, элементарные векторы которой отличаются от элементарных векторов объемного кристалла. Однако наиболее существенным является то, что при чистой релакса-

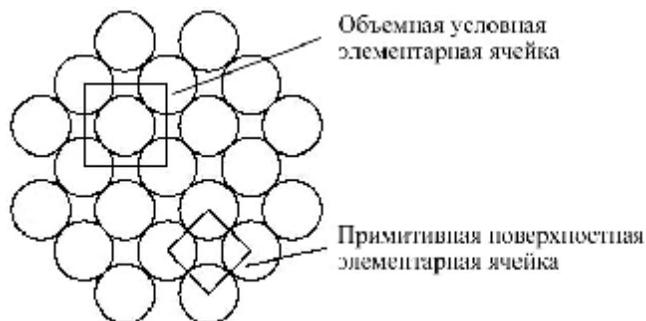


Рисунок 12 – Строение поверхностной плоскости (100) для ГЦК-кристалла

ции элементарные векторы поверхностной плоскости такие же, как и в любой параллельной ей плоскости, лежащей вдали от поверхности.

Аналогично, мысленно разрезав ГЦК-кристалл плоскостью, пересекающей оси x и y на одинаковом расстоянии и не пересекающей оси z , получим поверхностную плоскость (110), а разрезав плоскостью, пересекающей все три оси на одинаковом расстоянии, получим поверхностную плоскость (111) (рис. 13).

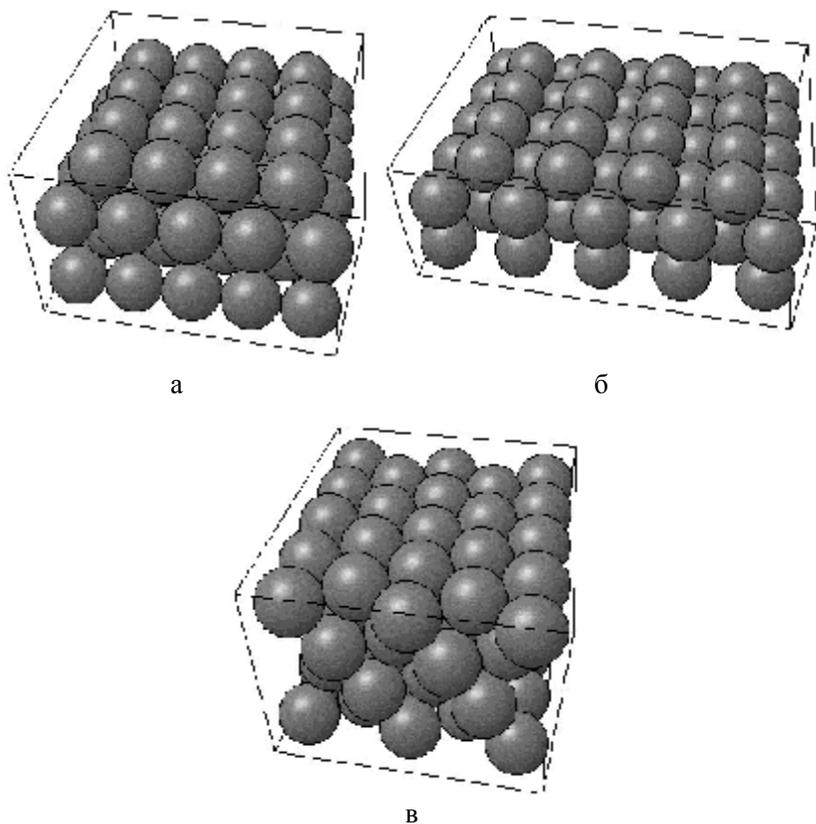


Рисунок 13 – Модель атомного строения некоторых поверхностных плоскостей ГЦК-кристалла: а – (100); б – (110); в – (111)

Все три показанные на рис. 13 плоскости обладают трансляционной симметрией. Это означает, что все атомы поверхности находятся в эквивалентных положениях, т.е. обладают одинаковым атомным окружением. Локальное окружение атома в бесконечном кристалле можно охарактеризовать с помощью координационной сферы – сферы с центром в данном узле, на которой лежат какие-либо другие узлы кристалла. Координационные сферы нумеруются в порядке возрастания радиусов, и количество ближайших соседей данного атома, лежащих на первой координационной сфере, называется координационным числом. Для бесконечного ГЦК-кристалла координационное число равно 12.

Если не учитывать релаксацию, то можно подсчитать координационное число и для атома на поверхности кристалла. Проще всего это сделать, если определить число ближайших соседей атома в объеме, которые при разрезании кристалла остаются в другой половине. Так, для атома на поверхностной плоскости (100) координационное число равно 8 (четыре атома в первой плоскости и четыре во второй); на плоскости (110) – 7 (два атома в первой плоскости, четыре во второй и один в третьей); а на плоскости (111) – 9 (шесть атомов в первой плоскости и три во второй). Следовательно, атомы на кристаллографически разных поверхностных плоскостях обладают различным атомным окружением, и это обстоятельство имеет важное последствие, например, для их химической активности.

Кроме того, у поверхностных плоскостей на рис. 13 различна точечная симметрия – плоскости (100), (110) и (111) обладают поворотными осями четвертого, второго и шестого порядка соответственно. Различна и гладкость этих плоскостей в атомном масштабе. Наиболее гладкой является плоскость (111), относительно гладкой – плоскость (100) и наименее гладкой – плоскость (110). Различен для

этих плоскостей и набор неэквивалентных положений, в котором может оказаться адсорбированный атом и т.д.

Таким образом, для одной и той же объемной структуры кристаллографически различные плоскости порождают поверхностные структуры, отличающиеся друг от друга как атомным строением, так и физико-химическими свойствами. Все это приводит к большому разнообразию объектов физики поверхности. Это разнообразие еще больше увеличивается, если учесть, что различные поверхностные плоскости и релаксируют по-разному.

Это обстоятельство проиллюстрировано в табл.1, в которой для ряда металлов, имеющих ГЦК и ОЦК структуры, приведены данные о расстоянии между ближайшими параллельными плоскостями в объеме кристалла и такими же плоскостями вблизи поверхности.

Таблица 1 – Изменение межплоскостного расстояния в некоторых кристаллах в результате релаксации

Поверхность	Расстояние между слоями в объеме, Å	Расстояние между слоями на поверхности, Å	Относительное расширение, %
Ag(110) ГЦК	1,44	1,33	-7,6
		1,50	+4,2
Ag(111) ГЦК	2,35	2,35	0,0
Al(100) ГЦК	2,02	2,02	0,0
Al(110) ГЦК	1,43	1,30	-8,8
		1,50	+4,8
		1,40	-1,8
Fe(100) ОЦК	1,43	1,41	-1,6
Fe(110) ОЦК	2,02	2,04	+0,5
Fe(111) ОЦК	0,83	0,70	-15,4
Fe(210) ОЦК	0,64	0,50	-21,9
		0,57	-10,9
		0,61	-4,7
		0,64	0,0

Из таблицы видно, что некоторые поверхностные плоскости в пределах точности экспериментальных измерений вообще не релаксируют (например, $Ag(111)$ или $Al(100)$), тогда как релаксация других может быть весьма существенной. Так, для $Fe(210)$ относительное изменение расстояния между первой и второй плоскостями составляет $-21,9\%$.

Существенно, что процесс релаксации может затрагивать не только самую верхнюю поверхностную плоскость, но, постепенно затухая, распространяется в кристалл на некоторую глубину. При этом изменяется расстояние не только между первой и второй, но и между второй и третьей, третьей и четвертой и т.д. плоскостями. Таким образом, отсутствие связей со стороны ближайших соседей приводит при релаксации к новым равновесным положениям атомов на поверхности и вблизи нее. Повторим, что релаксация сохраняет симметрию расположения атомов параллельно поверхности, но изменяет расстояния между атомными плоскостями в направлении, перпендикулярном поверхности. Это отклонение от объемного межплоскостного расстояния может простираться, хотя и с затуханием по амплитуде, вглубь твердого тела. Поверхностную область, в которой имеется отклонение от объемного межплоскостного расстояния, иногда называют кромкой. Релаксация может приводить к изменению физических свойств поверхности. Например, она может создать в области кромки электрический дипольный момент.

2.2 Реконструкция поверхности

Выше было рассмотрено строение поверхности металлов. Совершенно иная картина наблюдается в случае поверхностных кристаллических структур полупроводников. Благодаря наличию направленных химических связей ме-

жду атомами в кристаллах со структурой алмаза (рис. 14) образуется тетраэдрически координированная решетка.

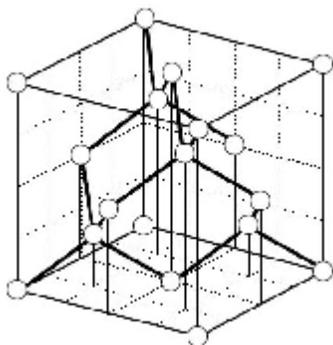


Рисунок 14 – Элементарная ячейка алмаза. Такая структура характерна для многих полупроводников, в том числе для кристаллических *Ge* и *Si*

Если кристалл расколоть, эти связи разрываются и возникают крайне нестабильные или метастабильные состояния. Разрыв химических связей у атомов поверхности означает, что эти связи становятся не насыщенными, и, как следствие, поверхностные электроны приобретают тенденцию к образованию новых связей. Поверхностные состояния, возникающие из-за присутствия на поверхности неспаренных электронов, часто называют "болтающимися связями" (рис.15).

Это выражение подчеркивает готовность таких электронов образовать связь либо с какими-нибудь чужеродными атомами, адсорбирующимися на поверхности, либо с атомами того же самого элемента. Однако если поверхность чистая и на ней нет посторонних атомов, то у поверхностных электронов остается лишь одна возможность для спаривания: образовать добавочные связи между самими поверхностными атомами. В простейшем случае соседние атомы поверхностного слоя объединяются в пары – так на-

зываемые димеры. Атомы каждого димера сближаются друг с другом, одновременно удаляясь от соседних атомов на поверхности, которые входят в другие димеры (рис.16).

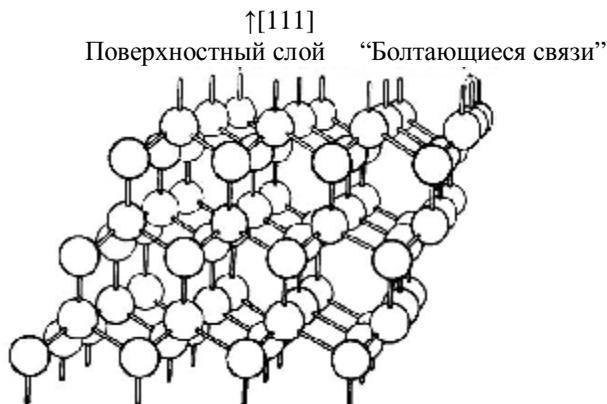


Рисунок 15 – "Болтающиеся связи" на поверхности (111) ковалентного кристалла со структурой типа алмаза

Следствием такой перестройки является изменение элементарных векторов поверхностной плоскости. Действительно, после образования димеров поверхность совместится сама с собой только после сдвига на расстояние между центрами соседних димеров, которое вдвое больше периода решетки во внутренних слоях. Такую реконструкцию обозначают символом 2×1 , показывающим, что период вдоль одного из направлений на поверхности удвоился, а вдоль другого – остался прежним.

Выше мы говорили, что для идеальных или отрелаксированных поверхностей их решетка остается той же самой (т.е. обладает такой же периодичностью и ориентацией), что и в параллельных атомных плоскостях вдали от поверхности. Такие плоскости разрыва обычно идентифицируются непосредственно, например, как $Ni(110)$ или $Mg(100)$, а получающаяся структура обозначается как структура 1×1 . В случае реконструированной поверхности

примитивные векторы трансляции на поверхности (\mathbf{a}_s и \mathbf{b}_s) отличаются от векторов трансляции (\mathbf{a} и \mathbf{b}) для идеальной поверхности. Эти векторы связаны соотношениями

$$\mathbf{a}_s = N \mathbf{a} \quad \text{и} \quad \mathbf{b}_s = M \mathbf{b}.$$

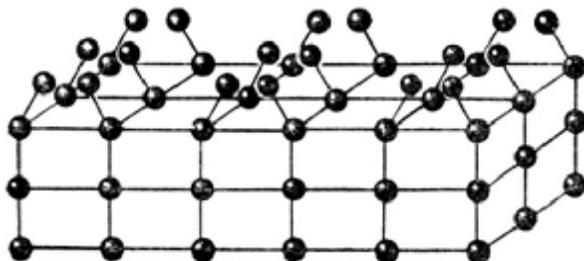


Рисунок 16 – Пример реконструкции поверхностного слоя атомов с образованием димеров (перестройка – 2×1)

В этом случае используются обозначения типа $R(hkl) N \times M$, например $Au(110) 2 \times 1$ или $Si(111) 7 \times 7$. Если поверхностная решетка повернута на некоторый угол φ по отношению к объемной решетке, то этот угол добавляется в обозначение $R(hkl) N \times M - \varphi$.

Реконструкция 2×1 – самая простая и типичная перестройка поверхности. В кремнии и германии она неизбежно происходит на чистых, свежеприготовленных поверхностях кристаллов. Однако при определенной температуре структура поверхности может измениться: вместо решетки 1×1 или 2×1 появляется гораздо более сложная структура: 7×7 в кремнии или 2×8 в германии. Таким образом, при реконструкции атомы поверхностного слоя объединяются в укрупненные ячейки, содержащие все атомы ячеек исходной решетки.

3 ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛА

С самой общей точки зрения кристалл представляет собой совокупность электронов и ядер. Если при образовании поверхности изменяется характер расположения ядер – атомная структура поверхности, то это с неизбежностью приведет к изменениям в строении и электронной подсистемы. Отметим лишь некоторые самые характерные из таких изменений.

Адекватное описание электронной подсистемы твердого тела возможно только с помощью квантовой механики. Поэтому теоретический подход к исследованию электронной структуры приповерхностных областей ограниченных кристаллов, как и электронной структуры объема твердого тела, основан на решении уравнения Шредингера

$$H\Psi = E\Psi, \quad (3.1)$$

где H – гамильтониан рассматриваемой системы, Ψ – волновая функция. Разрешенные состояния задаются волновыми функциями, которые являются решением уравнения (3.1) и характеризуются энергией E .

Из общих соображений ясно, что расчет электронных состояний на поверхности твердого тела должен быть более сложным, чем соответствующий расчет для электронов внутри твердого тела. Последний уже сам по себе достаточно сложен. Действительно, электроны незаполненных атомных оболочек при образовании твердого тела обобществляются и свободно движутся в периодическом потенциале, создаваемом ядрами и сильно связанными электронами ионных остовов. При этом движущиеся электроны отталкиваются друг от друга. Таким образом, требуется решать уравнение Шредингера (3.1) для следующего гамильтониана

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} - \sum_{\mathbf{R}} \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (3.2)$$

где N – полное число электронов. Члены в правой части уравнения (3.2) представляют собой соответственно кинетическую энергию электронов, потенциальную энергию притяжения электронов и ионов и потенциальную энергию электронного отталкивания.

Ввиду необычайной сложности уравнения, в которое входят координаты всех ядер и электронов кристалла, его точное решение невозможно. Главная трудность состоит в необходимости учета энергии межэлектронного взаимодействия, которая зависит от координат всех электронов. Для преодоления этой трудности в теории твердого тела было апробировано множество упрощающих предположений, степень адекватности которых удалось выяснить только в результате сопоставления с экспериментом. Наиболее успешные из них составили ядро зонной теории твердого тела, которая оказалась чрезвычайно плодотворной в применении к твердым телам различных типов – металлам, полуметаллам, полупроводникам и диэлектрикам.

Можно выделить два предельных способа использования зонной теории. С одной стороны, относительно простые модели, такие как модель слабосвязанного электрона или модель сильной связи, очень полезны при установлении тенденций или идентификации характерных особенностей. С другой стороны, детальные расчеты, основанные на точном решении соответствующего одноэлектронного уравнения Шредингера, как правило, позволяют устранить неоднозначности, к которым приводят более простые схемы, и дают возможность сопоставить полученные результаты с данными эксперимента. К сожалению, решение уравнения Шредингера может быть только численным, ве-

сьма трудоемким и требовать значительных затрат компьютерного времени. При исследовании электронной структуры поверхности, по сути, используется аналогичный подход. Ниже будут рассмотрены несколько наиболее простых моделей и те характерные черты электронной структуры поверхности, которые удалось установить с их помощью.

Исторически первой и простейшей моделью является модель свободных электронов Зоммерфельда, в которой полностью пренебрегают потенциальной энергией электронов. В рамках этой модели удалось объяснить электрические свойства металлов и связь электропроводности с теплопроводностью. К сожалению, для ограниченных кристаллов эта модель, строго говоря, неприменима, поскольку в ней отсутствует учет сил, удерживающих электроны в твердом теле. При исследовании объемных твердых тел подобную проблему удастся обойти за счет введения периодических граничных условий, для которых твердое тело в определенном смысле заполняет все пространство. Однако для ограниченного кристалла электроны будут “выливаться” через поверхность. Это несоответствие можно формально преодолеть, если ввести потенциальный барьер на границе кристалла (модель свободного электронного газа в “потенциальном ящике”). Заметим, что распределение электронов по всему кристаллу в этой модели совершенно однородно.

Более адекватной является модель “желе”, в которой учитывается взаимодействие электронной и ионной подсистем. В простых металлах из-за эффектов экранирования потенциала ионных остовов электроны проводимости рассеиваются решеткой достаточно слабо. Поэтому в модели “желе” дискретные ионные остовы заменяются равномерным положительно заряженным фоном, плотность заряда которого выбирается равной усредненному по пространству распределению ионного заряда.

Эта модель используется для исследования как объемных, так и поверхностных электронных свойств. Самый простой способ описать поверхность состоит в том, что полубесконечная решетка ионов заменяется однородным положительным зарядом, который заполняет половину пространства:

$$n_+(\mathbf{r}) = \begin{cases} \bar{n} & z \leq 0, \\ 0 & z > 0. \end{cases} \quad (3.3)$$

Здесь z – направление, нормальное к поверхности. Плотность положительного фонового заряда \bar{n} часто выражается в следующем виде:

$$\frac{4}{3}\pi r_s^3 = \frac{1}{\bar{n}}. \quad (3.4)$$

Здесь r_s – радиус сферы, объем которой равен объему, приходящемуся на один электрон проводимости. Этот параметр выражают либо в ангстремах, либо в единицах боровского радиуса

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0,529 \cdot 10^{-8} \text{ см},$$

который характеризует радиус атома водорода в основном состоянии. В большинстве случаев отношение r_s/a_0 заключено между 2 и 3, хотя в щелочных металлах оно лежит между 3 и 6.

Уравнение Шредингера с потенциалом вида (3.3) было самосогласовано решено Лэнгом и Коном еще в 1970 году. Рассчитанные ими кривые электронной плотности в металле с поверхностью для $r_s = 5$ и $r_s = 2$ показаны на рис. 17. Выбранные значения r_s близки к экспериментально наблюдаемым для калия ($r_s = 4,86$) и алюминия ($r_s = 2,07$).

Профиль электронной плотности для основного состояния в полубесконечной модели “желе” обладает трансляционной инвариантностью в плоскости поверхности. Однако изменение плотности $n(z)$ в перпендикулярном направлении обнаруживает две особенности, которые весьма характерны для всех поверхностных задач. Во-первых, распределение электронов больше не имеет резкого края – электронная плотность непрерывно спадает до нуля в конечном интервале в области $z > 0$. Это связано с тем, что электронная волновая функция отлична от нуля и за пределами твердого тела. Электроны как бы “выливаются” в область вакуума и таким образом создают электростатический поверхностный дипольный момент, который вносит вклад в работу выхода данной поверхности.

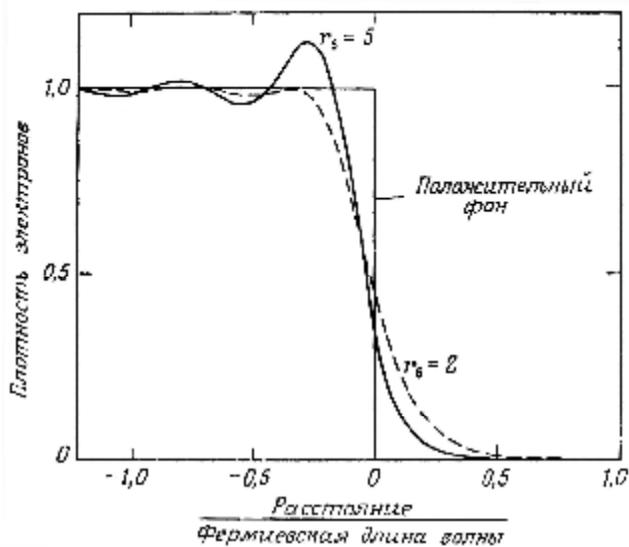


Рисунок 17 – Профили электронной плотности в направлении, нормальном поверхности, рассчитанные в модели “желе” для двух выбранных значений фоновой плотности r_s

При удалении от поверхности вглубь кристалла электронная плотность $n(z)$ постепенно приближается к асимптотическому значению, которое точно компенсирует однородный (объемный) фоновый заряд. Однако это приближение происходит немонотонно, и в этом состоит вторая особенность изменения электронной плотности в направлении перпендикулярном поверхности. На кривой $n(z)$ наблюдаются осцилляции, которые быстро затухают вглубь твердого тела. Из рис. 17 видно, что осцилляции имеют бóльшую амплитуду для материалов, у которых электронная плотность ниже (и, соответственно, радиус r_s больше).

Осцилляции электронной плотности вблизи поверхности металла, так называемые "фриделевские осцилляции", имеют характерный период, которой определяется длиной волны электрона на уровне Ферми

$$l_F = \left(\frac{p}{3n} \right)^{1/3} \cong n^{-1/3}. \quad (3.5)$$

Для типичной концентрации свободных электронов в металле $n = 10^{22} \text{ см}^{-3}$ фермиевская длина волны λ_F составляет доли нм.

Фриделевские осцилляции напоминают картину дифракции световых волн на полуплоскости. Дело в том, что в металлах свободно перемещаться могут лишь электроны с энергиями, близкими к энергии Ферми. В рамках квантовой механики их поведение описывается волновой функцией – в данном случае практически монохроматической волной. Интерференция таких волн на границе металла и приводит к возникновению фриделевских осцилляций.

Формирование на поверхности дипольного слоя означает, что электростатический потенциал в вакууме в точках, достаточно удаленных от поверхности, оказывается больше среднего электростатического потенциала глубоко в объеме тела, т.е.

$$D = v(\infty) - v(-\infty). \quad (3.6)$$

Этот скачок потенциала частично обеспечивает удержание электронов внутри кристалла (рис. 18). Оставшаяся часть потенциального барьера обусловлена короткодействующими кулоновскими взаимодействиями.

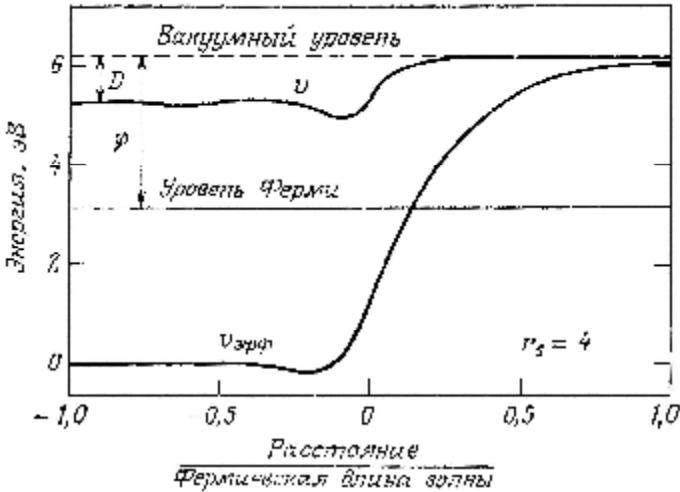


Рисунок 18 – Электростатический потенциал $v(z)$ и полный эффективный одноэлектронный потенциал $v_{эфф}(z)$ вблизи поверхности в модели “желе”

Модель “желе” можно также использовать для оценки в простых металлах поверхностного натяжения, т.е. работы изотермического образования единичной поверхности. Как видно из рис. 19, поверхностное натяжение в металлах, характеризуемых малой электронной плотностью (большими значениями радиуса r_s), хорошо описывается моделью “желе”. Однако для металлов с высокой электронной плотностью модель “желе” предсказывает отрицательное поверхностное натяжение! Это значит, что при образовании поверхности в кристалле энергия всей системы

понижается – кристаллу энергетически выгодно образовывать все новые и новые поверхности, раскалываясь на все более мелкие фрагменты. Очевидно, что такое предсказание находится в противоречии с самим фактом существования металлических твердых тел.

Таким образом, сопоставление результатов расчетов поверхностного натяжения металлов, выполненных на основе модели “желе”, с экспериментальными данными, приводит к выводу, что эта модель адекватна только для щелочных металлов с низкой электронной плотностью ($n \leq 2,5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$). При исследовании других веществ можно отказаться от некоторых приближений этой модели.

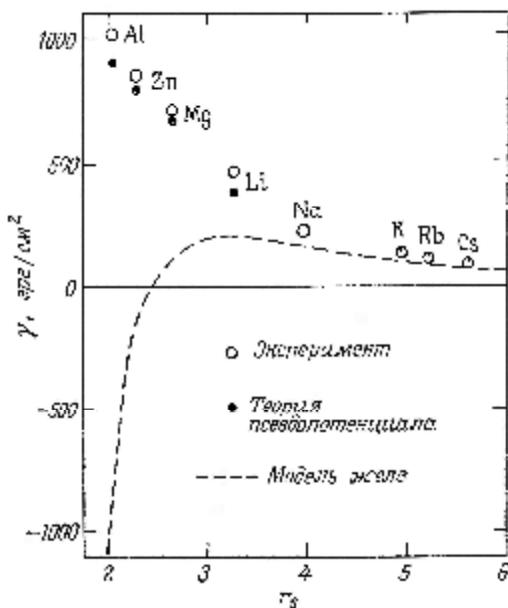


Рисунок 19 – Сравнение экспериментальных данных по поверхностному натяжению с результатами модели “желе”

Традиционная модель “желе” в применении к объемным свойствам твердых тел (т.е. при отсутствии фриделев-

ских осцилляций электронной плотности), по сути, "размазывает" все заряды (как ионные, так и электронные). Поэтому очевидно, что следующий шаг должен состоять во введении в модель некоторой неоднородности в распределении зарядовой плотности. Один из вариантов – это использование приближения эффективной среды, в котором размазываются все заряды, кроме тех, которые связаны с отдельным атомом. В этом случае исследуется влияние электронного газа на экранированные ионные остовы – конкретно, рассчитывается изменение энергии системы при погружении свободного атома в электронный газ в зависимости от плотности последнего (рис. 20).

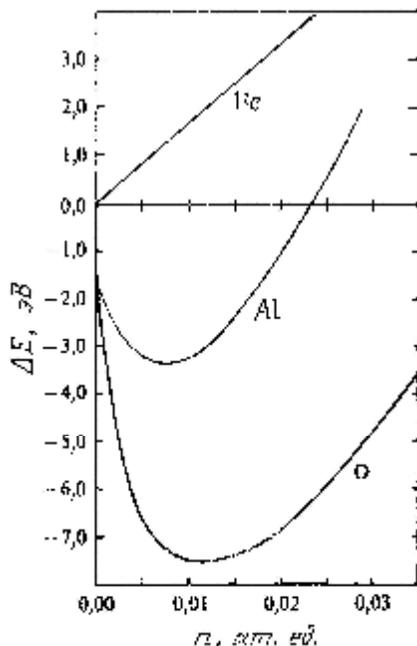


Рисунок 20 – Зависимость энергии погружения атомов в эффективную среду от плотности электронного газа для гелия, алюминия и кислорода

Получаемые в этом приближении результаты согласуются с интуитивными представлениями. Полностью заполненная внешняя электронная оболочка атома гелия отталкивает электроны газа, тогда как алюминий и кислород в некотором диапазоне плотностей взаимодействуют с электронами газа, образуя связанное состояние и понижая энергию.

Эти энергетические кривые дают простое объяснение явления осцилляционной релаксации (раздел 2). Суть его состоит в том, что, как видно из табл. 1, например, для грани (110) в алюминии расстояние между первой и второй атомными плоскостями уменьшается по сравнению с объемным значением; между второй и третьей – возрастает, а между третьей и четвертой – вновь уменьшается. Таким образом, величина межплоскостного расстояния осциллирует вблизи объемного значения, причем амплитуда осцилляций уменьшается при погружении в глубину кристалла.

Атомы на идеальной поверхности Al оказываются помещенными в среду с меньшей средней электронной плотностью, чем такие же атомы в объеме. Поскольку электронная плотность с глубиной увеличивается и постепенно выходит на объемное значение, то в соответствии с рис. 20 атомы первого слоя будут релаксировать в глубину металла, ближе к минимуму энергии на кривой "погружения". Однако такое сжатие внешнего слоя приводит к увеличению плотности заряда в окрестности атомов второго слоя. Эти атомы оказываются в области высокой плотности эффективной среды. Чтобы понизить среднюю электронную плотность вокруг них, второй слой отталкивает третий слой атомов, т.е. расстояние между второй и третьей атомными плоскостями увеличивается по сравнению с межплоскостным расстоянием в объеме. Совершенно аналогично расстояние между следующей более глубокой па-

рой плоскостей уменьшается и таким образом затухающая осциллирующая релаксация распространяется в глубину кристалла.

Подход, использованный в приближении эффективной среды, можно очевидным образом расширить, и ясно, что в конце концов мы придем к тому, что в электронный газ нужно поместить полубесконечную решетку ионов. Однако основные моменты, которые можно получить на этом пути, воспроизводятся другим классом моделей, существенно отличающихся от любых моделей “желе”. Это модели зонной структуры твердых тел.

В основе зонной теории лежит одноэлектронное приближение, в рамках которого в объемном случае предполагается, что:

- 1) электрон движется в строго периодическом электрическом поле кристаллической решетки;
- 2) атомные ядра в узлах кристаллической решетки неподвижны (адиабатическое приближение, справедливость которого вытекает из-за большого различия массы электрона и ядра);
- 3) взаимодействие между свободными электронами учитывается введением эффективного одноэлектронного самосогласованного потенциала $U(\mathbf{r})$ (что и позволяет свести многоэлектронную задачу к одноэлектронной).

Зонная теория адекватно описывает качественные черты электронных состояний в различных кристаллах, а детальные расчеты, выполненные с ее помощью, приводят к результатам, во многих случаях хорошо количественно согласующимся с экспериментальными данными.

Электронные состояния в твердых телах имеют существенное сходство с состояниями электронов в свободных атомах, поскольку взаимодействия между электронами соседних атомов не могут полностью разрушить структуру уровней отдельных атомов. С другой стороны, взаи-

модействия между атомами все же достаточно сильны для того, чтобы вызвать серьезное возмущение уровней свободных атомов, и поэтому в кристаллах наблюдается ряд специфически новых явлений. Наиболее существенным из них является расщепление энергетических уровней валентных электронов свободных атомов в почти непрерывные энергетические полосы или зоны.

Возникновение энергетических зон можно наглядно продемонстрировать, рассматривая изменения уровней электронов, происходящие в процессе образования твердого тела при постепенном сближении группы первоначально далеко отстоящих друг от друга одинаковых атомов. Пусть N одинаковых атомов расположены в решетке со столь большим межатомным расстоянием, что они практически не взаимодействуют друг с другом. Диаграмма энергетических уровней для такой системы в твердом состоянии точно такая же, что и для изолированного атома. Однако в то время как n -й уровень отдельного атома обладает g_n -кратным вырождением, этот же уровень у системы из N атомов окажется уже Ng_n -кратно вырожденным. Если параметр решетки рассматриваемого ансамбля атомов уменьшается по мере сближения атомов, то взаимодействие между ними оказывает возмущающее действие на первоначальные атомные энергетические уровни. В результате при достаточно сильном сближении единственный сильно вырожденный энергетический уровень твердого тела с большим расстоянием между атомами в решетке превращается в большое число близко расположенных друг к другу уровней твердого тела с малым межатомным расстоянием.

Некоторые свойства полос энергетических уровней совершенно очевидны. Во-первых, энергия связи твердого тела должна обуславливаться сдвигом энергетических уровней электронов, подобно тому, что происходит при

образовании химической связи. Следовательно, при образовании твердого тела энергетические уровни должны в среднем смещаться вниз. Во-вторых, больше всего подвержены возмущающему действию соседних атомов наиболее удаленные от ядра, или валентные, электроны, так как они расположены ближе всех остальных электронов к соседним ионам. В-третьих, равновесное расстояние между атомами решетки должно соответствовать минимуму энергии, поскольку при дальнейшем сближении атомов энергетические уровни начинают смещаться вверх. Все эти требования учтены при построении на рис. 21 схемы энергетических уровней твердого тела, параметр решетки которого изменяется от больших значений к малым. В-четвертых, состояния исходной системы при сближении

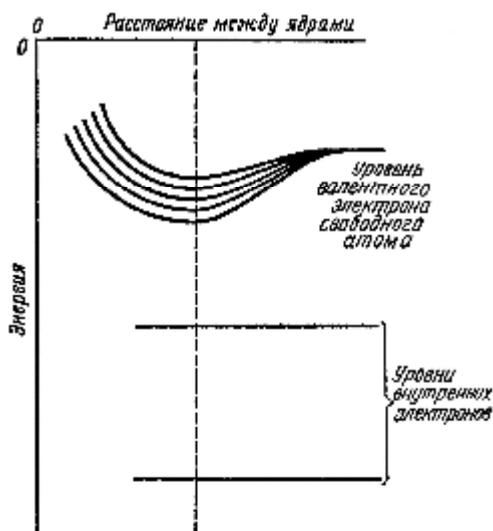


Рисунок 21 – Энергия электронов на разных энергетических уровнях в зависимости от расстояния между атомами в твердом теле. Минимум энергии приходится на расстояние d , равное равновесному расстоянию между атомами в кристалле

атомов должны деформироваться непрерывным образом, как показано на рис. 21; число состояний в твердом теле должно оставаться тем же, что и число состояний в исходной системе отдельных атомов.

Электронная энергетическая структура всего кристалла представляет чередование разрешенных зон, в общем случае разделенных энергетическими интервалами (щелями), в которых нет разрешенных электронных состояний. На эту картину полезно взглянуть на основе формализма волна – частица. Представим, что на кристалл извне падает электрон, энергия которого соответствует определенному значению в разрешенной зоне. Благодаря строгой периодичности в расположении решеточных центров электронные волны, рассеянные различными атомами, складываются с начальной волной в упорядоченную результирующую волну, которая и представляет собой волновую функцию разрешенного стационарного состояния. В рассеянии электрона кристалл участвует как целое, и волна распространяется через решетку, уже больше не рассеиваясь, несмотря на весьма сильное взаимодействие между отдельно взятыми электроном и атомом. Такие процессы, в которых физическая система выступает как единый коллектив, называют когерентными.

С точки зрения когерентности нетрудно понять, почему в энергетическом спектре электрона в кристалле возникают запрещенные зоны или “щели”. Если энергия электрона попадает в какую-либо из запрещенных зон, то фазы волн, рассеянных разными атомами решетки, таковы, что, складываясь, эти вторичные волны полностью гасят начальную. Пусть, например, волна-электрон с такой энергией падает на кристалл извне. Тогда она отражается от кристалла, поскольку внутри него не может быть электронов с энергией из запрещенной зоны.

Однако из этого же рассуждения следует, что волны с

запрещенными энергиями могут существовать у поверхности кристалла. Действительно, падающая извне волна-электрон должна проникнуть хотя бы на глубину нескольких атомных слоев, чтобы успеть породить те рассеянные волны, которые ее же и погасят. Поэтому частица отражается постепенно, хотя амплитуда описывающей ее волновой функции убывает очень быстро – экспоненциально – при удалении от поверхности вглубь кристалла.

Такое постепенное отражение электронной волны происходит при падении ее на кристалл извне. А что будет, если она падает изнутри? Электроны внутри кристалла имеют более низкую потенциальную энергию, чем в вакууме. Поэтому, чтобы вырвать электрон из кристалла, ему нужно сообщить дополнительную энергию, равную работе выхода (рис. 18). Это значит, что на поверхности твердого тела имеется потенциальный барьер для тех электронов, которые намереваются покинуть кристалл. Падая на поверхность изнутри, электроны вынуждены отражаться от барьера обратно в твердое тело. Однако, хотя электронная волна и не может выйти в вакуум, но благодаря квантово-механическому туннелированию электрон проникает вглубь вакуумного барьера, так что существует отличная от нуля вероятность обнаружить электрон в вакууме вблизи поверхности кристалла (рис. 17). Эта вероятность также экспоненциально быстро уменьшается при удалении от поверхности кристалла. На расстояниях порядка нескольких ангстрем электронная волна, проникшая в вакуум через границу кристалла, почти полностью исчезает.

Таким образом, если энергия электрона в кристалле попадает в одну из запрещенных зон, то может возникнуть волна, запертая вблизи поверхности. Из-за потенциального барьера на границе она неспособна уйти в вакуум, а из-за брэгговской дифракции – проникнуть вглубь твердого тела. Однако такая электронная волна может распростра-

няться вдоль поверхности. Такая локализованная в приповерхностном слое волна представляет разрешенное электронное состояние, которое характерно лишь для кристалла с поверхностью, и поэтому называется поверхностным, а чаще – таммовским состоянием – по имени академика И.Е.Тамма, который теоретически предсказал существование подобных состояний в 1932 г.

В одноэлектронном приближении электронные состояния представляют собой решение уравнения Шредингера

$$H\mathbf{y} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right) \mathbf{y} = E\mathbf{y}, \quad (3.7)$$

где $U(\mathbf{r})$ – эффективный одноэлектронный потенциал. Существуют различные методы его построения, но в любом случае в идеальном кристалле этот потенциал должен обладать следующим свойством:

$$U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = U(\mathbf{r}), \quad (3.8)$$

для всех векторов \mathbf{R} (3.2), принадлежащих решетке Бравэ. Примерный вид типичного кристаллического потенциала $U(\mathbf{r})$ можно представить так: вблизи иона он должен напоминать потенциал отдельного атома и выравняться в области между ионами (рис. 22).

Электроны, которые подчиняются одночастичному уравнению Шредингера с периодическим потенциалом, называются блоховскими. Из периодичности потенциала вытекает одно очень важное свойство стационарных состояний блоховских электронов: соответствующие им волновые функции имеют вид плоской волны, умноженной на функцию с периодичностью решетки Бравэ

$$\mathbf{y}_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (3.9)$$

где \mathbf{k} – волновой вектор, n – целое число, имеющее смысл номера зоны, и

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (3.10)$$

Из (3.9) и (3.10) следует, что

$$y_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = y_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (3.11)$$

так что волновая функция блоховского электрона обладает периодичностью решетки Бравэ – в каждой элементарной ячейке она имеет одинаковую амплитуду, а электрон находится в так называемом делокализованном состоянии.

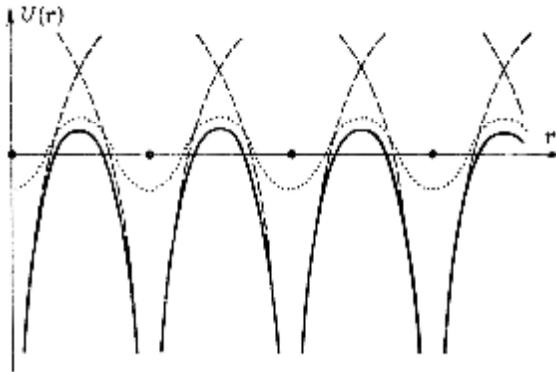


Рисунок 22 – Типичный кристаллический одноэлектронный периодический потенциал – вдоль линии расположения ионов и вдоль линии, проходящей посередине между атомными плоскостями. Черные кружки – равновесные положения ионов, сплошные кривые – потенциал вдоль линии ионов, точечная кривая – потенциал вдоль линии между атомными плоскостями. Штрихованные кривые – потенциал отдельных изолированных ионов

Для ограниченного кристалла потеря трехмерной периодичности потенциала в направлении, перпендикулярном поверхности, приведет к изменению электронных состояний на поверхности и вблизи нее. Исследования показа-

ли, что появление поверхности не приводит к изменению структуры энергетических зон, делокализованных по всему кристаллу состояний, возникают лишь новые, локализованные на границе раздела поверхностные электронные состояния. Эти состояния характеризуются определенными значениями энергии и волнового вектора \mathbf{k} , у которого одна составляющая комплексная (конечно, в направлении нормали к поверхности). Последнее обстоятельство включает возможность свободного распространения частиц по обе стороны от поверхности.

Таким образом, и блоховские, и поверхностные одноэлектронные состояния являются решениями одного и того же уравнения, но представляют собой разные типы волн. Блоховские электронные состояния в кристаллах аналогичны объемным волнам, таммовские состояния – поверхностным. Такое разделение типично для многих задач, в которых фигурирует поверхность раздела фаз или сред. Так, например, при землетрясении наблюдают два типа сейсмических волн – одни идут напрямик, сквозь Землю, а другие распространяются по ее поверхности.

Весьма существенным для многих процессов является то, что заполнение поверхностных электронных состояний приводит к локализации вблизи поверхности электрического заряда. Поскольку весь кристалл в целом должен быть электронейтральным, то в его приповерхностной области накапливается "компенсирующий" заряд противоположного знака – возникает область пространственного заряда. Размер этой области сильно зависит от типа кристалла. Так, для диэлектриков, полупроводников и даже полуметаллов область пространственного заряда представляет собой слой макроскопической толщины. Для металлов в силу высокой концентрации в них свободных носителей заряда такое представление несправедливо. Однако в любом случае слой поверхностного заряда прямо или косвен-

но участвует практически во всех поверхностных явлениях.

Подводя итог, можно сказать, что вблизи поверхности на периодический потенциал идеальной решетки накладываются следующие возмущения:

- 1) обрыв решетки и переход к однородному потенциалу вне кристалла;
- 2) искажения в ближайших к поверхности элементарных ячейках;
- 3) макроскопический потенциал пространственного заряда.

На рис. 23 представлена общая картина распределения потенциала для электрона вблизи поверхности кристалла.

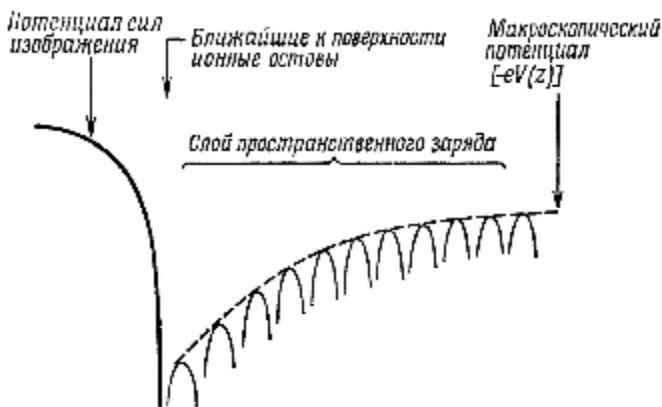


Рисунок 23 – Схематическая картина потенциала вблизи поверхности кристалла

Выше были рассмотрены лишь наиболее простые теоретические модели и те характерные черты электронной структуры поверхности, которые можно выявить в рамках этих моделей. Однако при этом следует проявлять определенную осторожность. Выводы, основанные на точном расчете, часто оказывались в противоречии с заклю-

чениями, основанными на более простых вычислениях. Анализ показывает, что причина такого расхождения проста: многие выводы об электронной структуре поверхности получены при учете конкуренции между большим числом очень малых возмущений (часто порядка миллиэлектрон-вольт). Модельные вычисления просто не обладают достаточной точностью, чтобы корректно характеризовать эту конкуренцию.

4 АДСОРБЦИЯ И ДЕСОРБЦИЯ

Из предыдущего изложения следует, что даже на поверхности совершенного монокристалла свойства атомов отличаются от свойств тех же атомов в объеме кристалла. Причиной этого является то, что атом на поверхности находится в другом по сравнению с объемом локальном атомном и электронном окружении. Подчеркнем, что до сих пор мы рассматривали лишь однокомпонентные твердые тела, содержащие атомы только одного сорта. Из общих соображений можно ожидать, что и локальный состав поверхности многокомпонентных твердых тел будет отличаться от состава в объеме.

Существует несколько микроскопических процессов, которые приводят к такому отклонению. Так, атомы могут прибывать на поверхность путем диффузии из объема образца. Это явление называется поверхностной сегрегацией и состоит в том, что некоторая примесь имеет более высокую или более низкую концентрацию на поверхности, чем в его объеме. Если на поверхности разбавленного бинарного сплава концентрация растворенной компоненты выше, то это явление называется сегрегацией растворенных атомов. В противном случае, когда на поверхности большую концентрацию имеет основная компонента сплава, происходит сегрегация атомов растворителя. При этом в любом случае речь

идет об атомах, которые принадлежат самому твердому телу.

Однако на поверхности могут присутствовать и атомы, которых в твердом теле изначально не было. Эти атомы входят в состав той жидкой или газообразной фазы, с которой контактирует твердое тело. Такое явление называется адсорбцией и состоит в повышении концентрации вещества (адсорбата) из газовой или жидкой фазы на поверхности твердого тела (адсорбента) в результате аномально сильного его притяжения и удержания у границы раздела фаз.

С микроскопической точки зрения явление адсорбции является следствием тех процессов, которые происходят при столкновении молекулы газа или жидкости с поверхностью твердого тела. В простейшем случае молекула может зеркально отразиться от поверхности без потери энергии или может испытать перераспределение импульса и опять дифрагировать на поверхности без потери энергии. Однако чаще молекула будет терять энергию на возбуждение колебательных или электронных степеней свободы атомов поверхности. Если она потеряет только небольшую часть своей энергии и не останется связанной на поверхности, то может неупруго отразиться. Однако молекула может потерять так много энергии, что оказывается связанной с поверхностью, т.е. адсорбируется.

Энергия адсорбированной молекулы определяется температурой поверхности и в дальнейшем она участвует в различных термически активируемых процессах. Одним из них является диффузия по поверхности, при которой происходит переход молекулы в одно из соседних эквивалентных положений. Эти положения разделены энергетическим барьером, для преодоления которого молекула должна получить избыточную энергию за счет тепловых флуктуаций. Однако величина флуктуаций может быть настолько большой, что молекула может преодолеть силы связи с поверхностью и покинуть ее, т.е. десорбировать.

Выше неявно предполагалось, что при всех элементарных процессах молекула сохраняет ту же структуру, что и в газовой фазе. В общем случае это не так. Например, падающая молекула может диссоциировать до того, как она адсорбируется на подложку, – этот процесс известен как диссоциативная адсорбция. Однако даже тогда, когда молекула как целое сохраняется, для образования связи между нею и поверхностью твердого тела в электронной структуре молекулы происходят определенные изменения. В зависимости от типа этих изменений, т.е. от типа электронной связи, принято выделять физическую и химическую адсорбцию. Если электронное состояние адсорбированной молекулы претерпевает значительные изменения по сравнению с состоянием в газовой фазе, так что при этом образуется химическая связь с поверхностью (ковалентная или ионная), то говорят, что молекула хемосорбируется. Если же молекула удерживается на поверхности только силами Ван-дер-Ваальса, то ее называют физически адсорбированной.

Силы Ван-дер-Ваальса, или дисперсионные силы, – это универсальные силы, которые приводят к притяжению между любыми двумя изолированными атомами. Именно они ответственны за конденсацию в жидкость всех элементов. Разумеется, эти силы взаимодействия не единственные, существующие между двумя атомами, и, более того, они относительно малы. Поэтому дисперсионные силы часто маскируются гораздо более сильными взаимодействиями, например, силами химической связи. Аналогичным образом, при приближении какого-нибудь атома к поверхности твердого тела в результате сложения дисперсионных сил он всегда притягивается к поверхности. Физическая природа взаимного притяжения между атомом и поверхностью даже на больших расстояниях определяется взаимодействием поляризуемого твердого тела с дипольными квантовомеханическими флуктуациями распределения за-

ряда в атоме. Иначе говоря, электроны атома притягиваются к своему электрическому изображению в твердом теле.

Наиболее часто для описания потенциальной энергии двух изолированных молекул используется так называемый потенциал Леннарда-Джонса 6–12

$$U(r) = 4e^* \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right], \quad (4.1)$$

где r – расстояние между центрами молекул, r_0 – расстояние, на котором потенциальная энергия обращается в нуль, и легко проверить, что параметр ε^* – это минимальная потенциальная энергия. Если молекулы обладают электрическим дипольным или квадрупольными моментами, то соответствующая энергия взаимодействия добавляется к значению (4.1).

При адсорбции основной интерес представляет энергия взаимодействия не между отдельными изолированными молекулами, а между твердым телом в целом и молекулой, и чтобы рассчитать ее, выражение (4.1) нужно просуммировать по всем парам “атом адсорбата – атом твердого тела” для различных положений атома адсорбата около поверхности, т.е.

$$U(\mathbf{r}_i) = 4 \sum_j e^* \left[\left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (4.2)$$

где i – индекс адатома, а j – индекс атома твердого тела. В простейшем случае твердое тело можно рассматривать как однородное; тогда суммирование заменяется интегрированием, периодичность в плоскости поверхности (обычно плоскость x, y) теряется и энергия становится функцией только расстояния от поверхности z . Результирующая формула имеет вид

$$U(z) = \frac{3}{2} \sqrt{3} e_{1S}^* \left[\left(\frac{z_0}{z} \right)^9 - \left(\frac{z_0}{z} \right)^3 \right], \quad (4.3)$$

где e_{1S}^* – минимум потенциальной энергии (находящийся на расстоянии z^* от поверхности), $z = 0$ – плоскость, проходящая через центры атомов поверхности. Функция (4.3) изображена на рис. 24 и называется адсорбционным потенциалом 3–9. Ясно, что при $z > z^*$ атом адсорбата притягивается, а $z < z^*$ – отталкивается от поверхности.

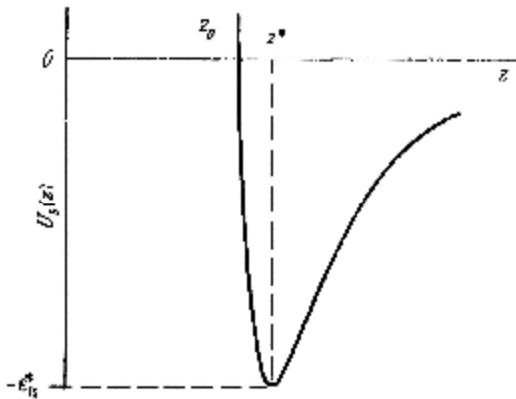


Рисунок 24 – Адсорбционный потенциал 3–9 для атома около поверхности твердого тела

С учетом такого вида потенциала взаимодействия процесс физической адсорбции можно описать следующим образом. Вдали от поверхности, там, где потенциал $U(z)$ пренебрежимо мал, вся энергия свободно движущейся частицы – это положительная кинетическая энергия ее движения. При приближении к поверхности кинетическая энергия частицы будет возрастать за счет работы сил притяжения. Ясно, что атом может адсорбироваться только тогда, когда он потеряет значительную часть этой энергии. Один из возможных вари-

антов – это возбуждение решеточных фононов твердого тела. После этого атом приходит в состояние равновесия и осциллирует в потенциальной яме, глубина которой равна энергии связи, или, что то же самое, энергии адсорбции. Кинетическая энергия, связанная с этими колебаниями, определяется температурой поверхности. Чтобы уйти с поверхности, атом должен получить энергию, достаточную для того, чтобы преодолеть потенциальный барьер, равный глубине потенциальной ямы. Заметим, что в этом случае энергия десорбции равна энергии адсорбции.

На рис. 24 показан схематический вид адсорбционного потенциала, а на рис. 25 – эти потенциалы, рассчитанные в рамках модели “желе” (раздел 3) для атома гелия на поверхности некоторых благородных металлов. Обычно верхний предел силы связи для физической адсорбции

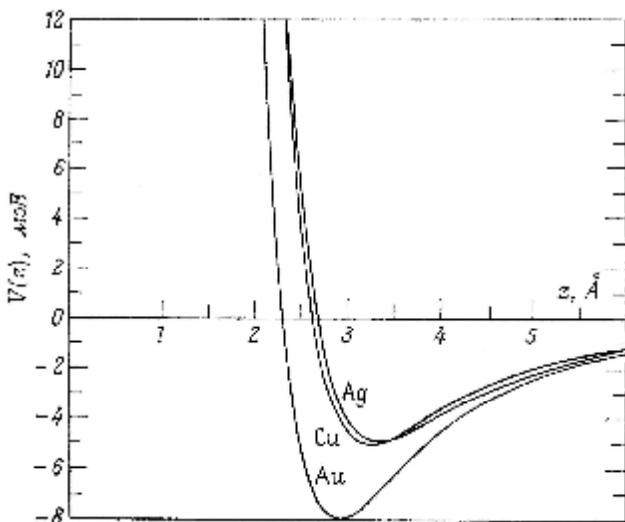


Рисунок 25 – Потенциальная энергия физической адсорбции, рассчитанная для атома *He* вблизи поверхности “желе”, концентрация электронов в котором соответствует ее значениям в благородных металлах

считается равным примерно $0,6 \text{ эВ}$ на атом или на молекулу. Такие слабо связанные частицы будут десорбироваться с поверхности при температуре примерно около 200 К . Следовательно, адсорбаты, стабильные при более высокой температуре поверхности, практически всегда хемосорбированы.

Адсорбция – относительно старая область исследований, и в начале двадцатого века считалось, что адсорбция – это увеличение концентрации газообразного вещества вблизи поверхности твердого тела. Адсорбированный слой рассматривали в виде сжатого газа, не взаимодействующего или слабо взаимодействующего с атомами поверхности. Предполагалось, что причиной подобного повышения концентрации является некоторая дальнедействующая сила притяжения частиц из газовой фазы к твердому телу. Таким образом, считалось, что все адсорбционные явления относятся к тому классу явлений, который сегодня называется физической адсорбцией.

Выдающийся физик Лэнгмюр, вклад которого в развитие физики поверхности трудно переоценить, выдвинул и подробно проанализировал идею о том, что между адсорбатом и адсорбентом возможно существование мощных короткодействующих сил. Он считал, что расположение атомов на поверхности твердого тела образует структуру, задающую концентрацию возможных центров адсорбции. Чужеродные атомы газа, сталкиваясь с поверхностью, могут либо рассеяться обратно в газовую фазу, либо занять один из этих центров путем образования поверхностной химической связи. Такой процесс носит название хемосорбции. Диапазон энергий связи при хемосорбции достаточно велик: от $0,43 \text{ эВ}$ для азота на никеле до $8,4 \text{ эВ}$ для кислорода на вольфраме. Различие между связью на поверхности и "обычной" химической связью состоит в том, что в одной адсорбционной связи может участвовать, в принци-

пе, $\sim 10^{23}$ электронов, и с этой точки зрения комплекс молекула (атом) адсорбата – адсорбент представляет собой громадную молекулу. Тем не менее, можно так обобщить обычные понятия теории химической связи, чтобы стал возможным учет хемосорбции.

Выше уже говорилось, что при физической адсорбции связь между атомами поверхности твердого тела и адсорбирующимися частицами осуществляется силами Ван-дер-Ваальса. Физически адсорбированная молекула сохраняет свою химическую индивидуальность, адсорбция происходит обратимо и захваченные в состояние физической адсорбции молекулы после некоторого времени жизни на поверхности могут десорбироваться. При хемосорбции между адсорбированной молекулой и поверхностью происходит обмен электронами, в результате чего между ними образуется довольно сильная химическая связь. Крайний случай хемосорбции реализуется, когда все валентные электроны уходят от адсорбированной молекулы на ближайший атом подложки (или наоборот). При этом возникает чисто ионная связь. Но чаще волновые функции валентных электронов молекулы смешиваются с волновыми функциями валентных электронов подложки, образуя новую волновую функцию. Тогда можно считать, что электроны, отвечающие за связь, движутся по орбитам между подложкой и адатомом и образуют тем самым ковалентную связь.

Как и в случае химической связи отдельных атомов, в образовании химической связи между адсорбированным атомом и поверхностью твердого тела принимают участие наиболее слабосвязанные электроны системы. Поэтому необходимой частью теории хемосорбции является описание электронной структуры атомов и молекул, находящихся вблизи поверхности. Это почти всегда более сложная задача, чем атомная теория, в которой изучаются свойства изолированного атома, или теория твердого тела, предметом иссле-

дования которой являются электронные свойства чистой поверхности.

Рассмотрим одну из наиболее простых моделей, описывающих перенос заряда и связи с поверхностью металла адатома, которая называется моделью резонансного уровня. В ней электронная структура адсорбата описывается потенциальной ямой, содержащей единственное связанное состояние с энергией $-|e_a|$, а электронная структура подложки – моделью “желе” (рис. 26). Когда адсорбент и адсорбат находятся на большом расстоянии друг от друга, каждый из них сохраняет свою индивидуальную электронную структуру. Однако когда атом подходит достаточно близко к твердому телу, так что его волновая функция начинает перекрываться с функцией электронной плотности на поверхности металла, картина изменяется.

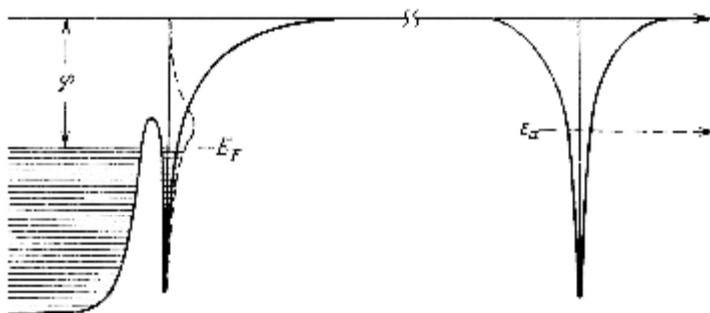


Рисунок 26 – Потенциальная энергия и электронные уровни кластера атом адсорбата–адсорбент. Штриховой линией изображена локальная плотность состояний в атоме адсорбата на больших и малых расстояниях от адсорбента

Дискретный энергетический уровень ϵ_a атома адсорбата уширится из-за взаимодействия с металлом. Полуширина Δ уширенного уровня приблизительно связана со временем туннелирования τ электрона из атома A в металл

(или наоборот) соотношением

$$\Delta \approx \frac{\hbar}{t}. \quad (4.4)$$

Соответственно острая дельта-функция, представляющая локальную плотность состояний (ЛПС) связанного состояния, превращается в кривую лоренцевского типа.

Помимо уширения первоначальный уровень адсорбата будет еще сдвигаться по нескольким причинам, которые при одноэлектронном подходе более или менее легко разделить. Во-первых, из-за взаимодействия с металлом происходит сдвиг вниз, который характерен для любой химической связи. При выполнении определенных условий, которые будут обсуждаться ниже, уровень может ионизироваться, что в свою очередь приводит к возникновению потенциала изображения. Это вторая возможная причина сдвига уровня адсорбата. И, наконец, еще один эффект начинает проявляться, когда атом адсорбата находится настолько близко к твердому телу, что может непосредственно почувствовать распределение заряда в подложке. В этом случае эффективный потенциал, образующий барьер на поверхности твердого тела (рис. 18), действует на атом адсорбата как внешнее поле. Согласно расчетам положение резонансного уровня повторяет форму поверхностного барьера, что приводит к снижению энергии валентного уровня атома адсорбата (рис. 27).

Заселенность резонансного уровня адсорбата и характер поверхностной связи зависят от относительного расположения энергии резонанса и уровня Ферми E_F в металле. Возможны два предельных случая. Если резонансный уровень лежит выше E_F , то происходит перенос заряда от молекулы адсорбата к металлу. Если же уровень лежит ниже E_F , то перенос заряда происходит в противоположном направлении – от металла к атому адсорбата. При этом

в любом случае образуется ионная связь. Однако, если резонансный уровень, имеющий конечную ширину, перекрывается с уровнем Ферми, то молекулы адсорбата и адсорбента имеют общие электроны – образуется ковалентная связь.

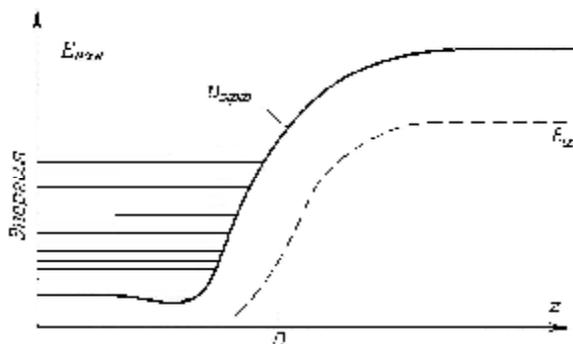


Рисунок 27 – Влияние поверхностного барьера на понижение резонансного уровня

Окончательное энергетическое положение резонансного уровня определяется совместным влиянием смешивания уровней, сил изображения и сдвигов поверхностного барьера и должно рассчитываться самосогласованным образом для равновесного расстояния между адсорбатом и адсорбентом. Заметим, что рассматриваемая модель является приближенной, поскольку полностью пренебрегает деталями электронной структуры атомов адсорбата.

В одной и той же системе может происходить и физическая, и химическая адсорбция. Один из простейших возможных вариантов зависимости потенциальной энергии адсорбата от z в такой системе представлен на рис. 28.

Падающая на образец молекула может быть захвачена на поверхности в слабо связанном физическом состоянии, имеющем энергию связи E_p . Это состояние называется состоянием-предшественником. Во время пребывания

молекулы в этом состоянии могут произойти электронные или колебательные процессы, которые позволяют ей преодолеть сравнительно небольшой энергетический барьер E_c , в результате чего возникает обмен электронами между адсорбатом и адсорбентом. Молекула при этом оказывается в гораздо более глубокой яме E_A , которая соответствует химической адсорбции. Заметим, что, как видно из рис. 28, в случае хемосорбции энергия десорбции E_d больше, чем энергия адсорбции E_a .

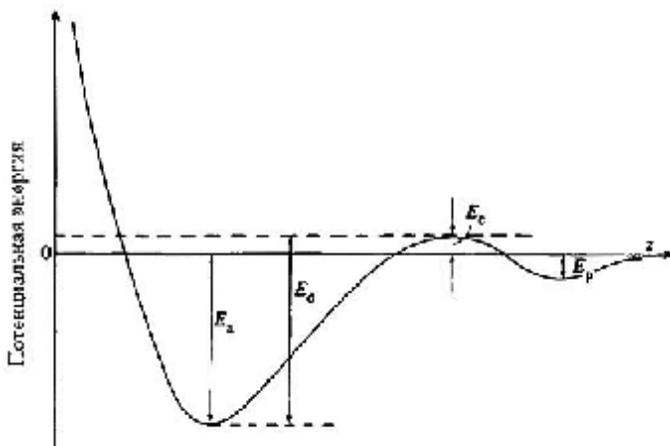


Рисунок 28 – Один из простейших вариантов графика потенциальной энергии для случая хемосорбции на плоской поверхности

Рис. 28 иллюстрирует наиболее простую ситуацию, когда молекула в состоянии и физической, и химической адсорбции сохраняет свою индивидуальность. Из этого рисунка видно, что эволюцию системы можно представить как переход молекулы между точками минимума на поверхности (в данном случае одномерной) потенциальной энергии вдоль одномерной траектории, каждая точка на которой характеризуется единственной переменной – расстоянием от поверхности. С этой точки зрения рассматри-

ваемый подход аналогичен тому, который был описан в разделе 2 (рис.4).

Увеличив число переменных, от которых зависит потенциальная энергия адсорбированной молекулы, можно проанализировать и более сложные ситуации. Очень часто молекула при химической адсорбции претерпевает столь существенные изменения, что можно говорить о ее диссоциации. Ясно, что при этом молекула должна разделяться на части и расстояние между отдельными частями должно увеличиваться. К сожалению, на этом пути мы очень быстро сталкиваемся с теми же проблемами, о которых говорилось в разделе 1. Даже для самой простой возможной ситуации – адсорбции двухатомной молекулы (шесть степеней свободы) на равновесной подложке – полный расчет поверхности потенциальной энергии представляет нереальную задачу.

Поэтому обычно потенциальная энергия рассчитывается не во всем конфигурационном пространстве, а лишь на некотором его подмножестве. При этом большинство координат “заморожено”, а анализируемое подмножество определяется типом выбранных переменных. Для анализа диссоциативной хемосорбции бинарной молекулы в качестве таких переменных естественно выбрать расстояние h молекулы от поверхности и межатомное расстояние d .

На рис. 29 показан пример такого расчета – контурная диаграмма полной энергии взаимодействия между газом и поверхностью для системы $N_2/Fe(111)$. Расчет был выполнен с помощью параметризованной схемы в приближении сильной связи. При этом полубесконечное тело заменялось кластером из двенадцати атомов. На рисунке пунктиром показан путь реакции, соответствующий переходу молекулы из состояния (α) физической адсорбции в состояние химической адсорбции (β). Рассчитанные высота барьера для хемосорбции $E_c = 0,4$ эВ (рис. 28) и глубина

хемосорбционной ямы $E_a = 2,5$ эВ хорошо согласуются с экспериментальными данными. Очевидно, что α – это предхемосорбционное состояние или состояние-предшественник. При переходе в состояние β расстояние между отдельными атомами азота в молекуле N_2 возрастает настолько, что можно говорить о диссоциативной хемосорбции.

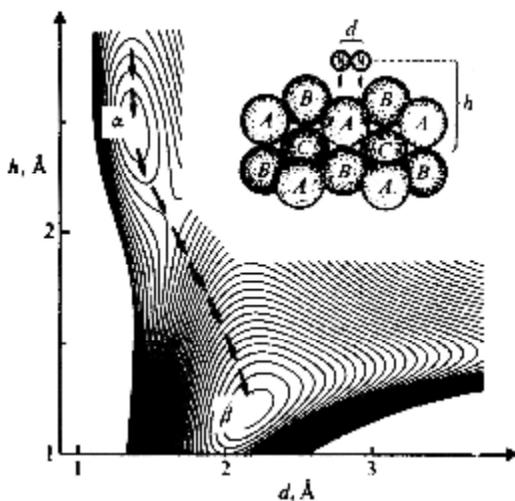


Рисунок 29 – Контурная диаграмма полной энергии для случая адсорбции молекул N_2 на $Fe(111)$, вычисленная в приближении сильной связи

До сих пор анализировались лишь те процессы, которые происходят при адсорбции отдельной молекулы. Следующий шаг должен состоять в рассмотрении ансамбля таких молекул, т.е. газа в целом. Очевидно, что в любой момент времени множество молекул газа сталкивается с поверхностью твердого тела. Часть молекул рассеивается (упруго или неупруго) назад в газовую фазу, часть аккомодируется поверхностью и адсорбируется. Некоторые из тех молекул, которые были адсорбированы ранее, диффундируют по поверхности, некото-

рые десорбируются и возвращаются в газовую фазу и т.д. Суммарный результат определяется совместным действием этих элементарных процессов.

Некоторые из этих процессов зависят только от свойств газа. К ним можно отнести скорость подвода частиц к поверхности из газовой фазы. Кинетическая теория газов дает следующее выражение для скорости поступления атомов или молекул из газа с концентрацией n и средней скоростью c_a

$$r = \frac{1}{4} n c_a . \quad (4.5)$$

Очевидно, что единицей измерения r является $l/(cm^2 \cdot c)$. Используя стандартную формулу, связывающую среднюю и среднеквадратическую скорости частиц, теорему о равнораспределении энергии по степеням свободы и уравнение состояния идеального газа в форме $p = nk_B T$, где p – давление газа, T – его температура, k_B – постоянная Больцмана, после несложных преобразований получим

$$r = p \sqrt{\frac{1}{2pk_B T m}} . \quad (4.6)$$

Для оценок более удобным будет вид этого выражения, в котором p выражается в миллиметрах ртутного столба, а m заменяется молекулярной массой M :

$$r = 3,51 \times 10^{22} \frac{p}{\sqrt{TM}} . \quad (4.7)$$

Например, для молекул N_2 ($M = 28$) при комнатной температуре ($T = 293 K$) и давлении 1 мм рт.ст. скорость подвода равна $3,88 \times 10^{20}$ молекул/ $(cm^2 \cdot c)$.

При изучении процессов, происходящих на поверх-

ности раздела между твердым телом и газом, очень удобно понятие монослоя. По определению, монослой – это пленка чужеродного вещества толщиной в один атом или молекулу, адсорбированная на границе раздела двух фаз. Монослой представляет собой квазидвумерный объект, который в зависимости от условий может находиться в различных агрегатных состояниях – газообразном, жидком или твердом. При этом твердый монослой может иметь собственную кристаллическую решетку, согласованную или несогласованную по структуре со структурой поверхности подложки.

Поэтому при определении монослоя – единичного завершеного атомного или молекулярного слоя в некоторых случаях не учитывается, а в некоторых – учитывается атомный или молекулярный размер адсорбата. На поверхности с хорошо определенной кристаллографией более удобно пользоваться первым определением, основанным на плотности атомной упаковки самой поверхности. В этом случае в монослое концентрация адсорбированных атомов или молекул равна концентрации атомов в монокристаллическом слое материала подложки, параллельном поверхности. Однако при изучении поверхностей поликристаллов, которые представляют собой статистическую совокупность поверхностей с различной ориентацией и выходящих на поверхность границ зерен, удобнее использовать второе определение.

В любом случае монослой состоит, как правило, примерно из $10^{15} - 2 \times 10^{15}$ атом/см² и в приведенном выше примере количество атомов, достаточное для формирования одного монослоя, поступает из газа на поверхность кристалла примерно за 3×10^{-6} с при давлении 1 мм рт.ст., за 3 с при $p = 10^{-6}$ мм рт.ст. и даже при $p = 10^{-9}$ мм рт.ст. оно составляет лишь около часа. Конечно, не все пребывающие на поверхность атомы газа адсорбируются на ней.

Более того, часть адсорбированных атомов десорбируется. Очевидно, что по истечении достаточно большого промежутка времени система придет в состояние динамического равновесия, при котором скорости адсорбции и десорбции равны.

Для разных систем и состояния равновесия и то, каким образом происходит его достижение – кинетика адсорбции, – будут различны. Однако во всем разнообразии возможных вариантов можно выделить несколько типичных сценариев развития процессов на поверхности. Для их описания определим несколько величин. Очевидно, что равновесная поверхностная концентрация σ , измеряемая в атомах на квадратный сантиметр, связана со временем τ пребывания молекулы на поверхности и скоростью r поступления частиц соотношением

$$s = a_c r t, \quad (4.8)$$

где a_c – коэффициент конденсации, представляющий собой вероятность того, что падающая частица будет аккомодирована на поверхности. В эксперименте легче измерить коэффициент прилипания S , который представляет собой отношение скорости адсорбции к скорости соударения с поверхностью. Очевидно, что если бы все соударяющиеся с поверхностью молекулы адсорбировались на ней, то коэффициент прилипания был бы равен единице.

При увеличении экспозиции некоторые молекулы, поступающие на поверхность, будут сталкиваться с другими адсорбированными частицами, а не с чистой поверхностью. С другой стороны, по мере увеличения покрытия рядом с взаимодействием "адсорбированная частица – подложка" все более важную роль начинает играть взаимодействие между самими адсорбированными частицами. Эти обстоятельства приводят к тому, что коэффициент

прилипания в общем случае зависит от полного числа M упавших на поверхность частиц

$$M = \int r dt . \quad (4.9)$$

Характер изменения S и θ от M зависит от конкретных особенностей взаимодействия между адатомами и подложкой, а также от топологии поверхности. На рис. 30 показаны некоторые примеры возможных зависимостей. При этом степень покрытия дается в долях монослоя, а не в атомах на квадратный сантиметр.

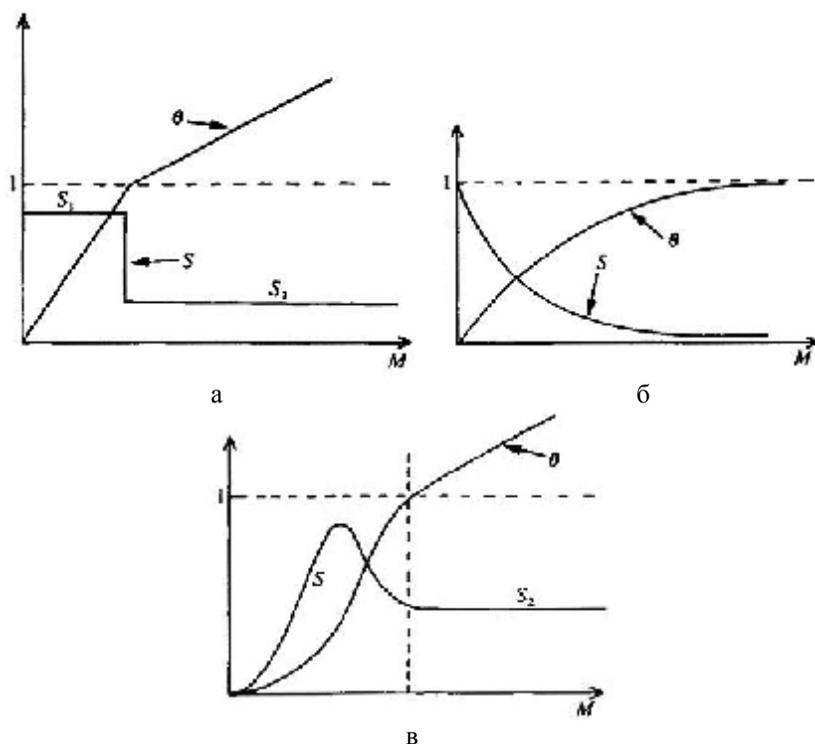


Рисунок 30 – Возможные варианты зависимости коэффициента прилипания S и степени заполнения θ от полного количества упавших на поверхность частиц M

Фрагмент (а) на рис. 30 соответствует ситуации, когда формирование адсорбированного слоя происходит с постоянным коэффициентом прилипания S . Очевидно, что после того как образуется один полный монослой ($\theta = 1$), поступающие на поверхность молекулы будут сталкиваться не с исходной поверхностью, а с поверхностью адсорбированного слоя, т.е. будет происходить рост адсорбата на адсорбате. Если и далее коэффициент прилипания будет постоянным, то его значение в общем случае будет отличаться от значения, характеризующего рост адсорбата на исходной поверхности. Такая зависимость наблюдается при осаждении некоторых металлов на поверхности других металлов, например, Ag на Ni .

На фрагменте (б) показана так называемая адсорбция Ленгмюра, в которой предполагается, что частицы адсорбата случайным образом заполняют незанятые адсорбционные позиции. Соответственно скорость увеличения степени покрытия прямо пропорциональна произведению давления в газовой фазе (уравнение (4.7)) на число свободных центров адсорбции. С ростом степени покрытия число свободных позиций убывает и поэтому убывает и коэффициент прилипания. В конечном счете, после того как образуется полный монослой, дальнейшие поступающие атомы уже не прилипают к поверхности. Такое поведение может быть присуще адсорбции газов на поверхности металлов (рис. 31).

Наконец, фрагмент (в) иллюстрирует ситуацию, когда адсорбционные позиции находятся по периметру кластера, состоящего из нескольких адатомов. По мере роста кластеров увеличивается их суммарный периметр, что приводит к увеличению и коэффициента прилипания. Затем кластеры соприкасаются, начинают сливаться и S уменьшается. В конце концов коэффициент прилипания выходит на постоянное значение, которое соответствует адато-

мам, осаждающимся на поверхность адсорбата. Такая зависимость свойственна металлам, осаждающимся на поверхности щелочно-галогидных кристаллов.

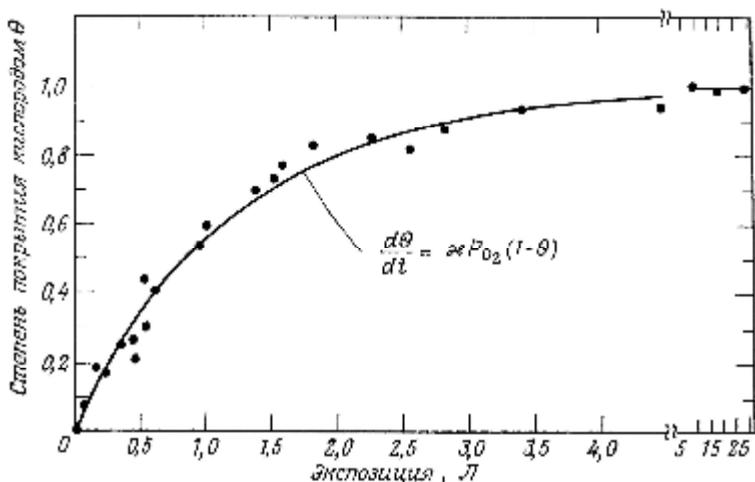


Рисунок 31 – Кинетика адсорбции молекул O_2 на поверхности $Rh(111)$ при 335 K. Сплошная кривая соответствует кинетике адсорбции Лэнгмюра

В эксперименте кинетика адсорбции может быть измерена непосредственно. Для этого образец помещают в газовую среду при фиксированном давлении газа и регистрируют степень покрытия поверхности молекулами адсорбата как функцию от экспозиции. На рис. 31 показан пример полученных таким образом данных для диссоциативной хемосорбции кислорода на поверхности $Rh(111)$. Сплошная кривая отвечает построенной на основе экспериментальных данных кривой для кинетики Ленгмюра.

В качестве единицы измерения экспозиции на рис. 31 использован Ленгмюр (Л) ($1 \text{ Л} = 10^{-6} \text{ мм рт.ст.} \cdot \text{с}$). Несмотря на то, что эта единица является общепринятой, она обладает рядом недостатков, которые нужно иметь в виду при

интерпретации экспериментальных данных. Во-первых, она является несистемной. Однако главный ее недостаток состоит в том, что, как видно из уравнения (4.7), действительное число частиц, поступающих на поверхность при экспозиции 1 Л , зависит от массы частиц и температуры газа.

Таблица 2 – Эффект экспозиции в 1 Л в случае различных адсорбатов при 300 К

Падающие и адсорбированные частицы	Число молекул, достигающих поверхности, см^{-2}	Степень заполнения поверхности $Ni(100)$ в единицах и долях монослоев (коэффициент прилипания равен единице)
H_2 , адсорбирующийся как H	$1,43 \cdot 10^{15}$	1,80
O_2 , адсорбирующийся как O	$3,58 \cdot 10^{14}$	0,44
CO , адсорбирующийся как CO	$3,83 \cdot 10^{14}$	0,24
I_2 , адсорбирующийся как I	$1,27 \cdot 10^{14}$	0,16

В табл. 2 показано, к чему могут привести различия в молекулярной массе для частиц, падающих на поверхность при экспозиции 1 Л и температуре 300 К . Там же приведены и степени заполнения поверхности $Ni \{100\}$ в результате экспозиции 1 Л в предположении, что коэффициент прилипания равен единице.

В заключение подчеркнем, что адсорбция имеет большое практическое значение. Так, она является первой стадией эпитаксиального роста тонких пленок. Она важна в катализе, где различные адсорбаты на поверхности могут либо способствовать, либо противодействовать протеканию химической реакции. Кроме того, адсорбция играет важную роль в вакуумной технике. Например, в криогенных насосах она используется непосредственно для откачивания газов из

вакуумной камеры. С другой стороны, газы могут адсорбироваться на внутренних стенках и поверхности аппаратуры, находящейся внутри камеры. В этом случае достижимый вакуум лимитируется газоотделением вследствие десорбции адсорбированных газов с этих поверхностей. Кроме того, адсорбция важна также в таких областях, как металлургия, микроэлектроника, технология полимеров, наука о коррозии и т.д.

5 КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ПОВЕРХНОСТИ

Из предыдущего изложения следует, что свойства поверхности, т.е. ее электронная структура, атомный состав и пространственная организация атомов, могут существенно отличаться от аналогичных свойств в объеме кристалла. Для понимания и управления теми процессами, в которых поверхность играет важную, а часто и решающую роль, нужно иметь возможность измерения этих свойств. И первый вопрос, с которым мы при этом сталкиваемся, состоит в определении того, что же, собственно, следует понимать под поверхностью твердого тела.

Самым простым ответом было бы определение поверхности в виде атомной плоскости, которой оканчивается твердое тело, т.е. атомной плоскости, за которой начинается следующая, например, газовая фаза. Но как мы уже могли убедиться, обрыв твердого тела оказывает влияние на локальные свойства не только самой внешней атомной плоскости, но распространяется, постепенно затухая, вглубь кристалла. Поэтому естественно рассматривать поверхность как ту часть кристалла, в которой локальные свойства выходят на свои объемные значения. При таком определении поверхности ее толщина будет в общем случае зависеть от рассматриваемого свойства, но, как прави-

ло, она составляет несколько атомных слоев. Поэтому поверхность часто определяют как отдельный физический объект – квазидвумерную фазу, расположенную поверх нормальной объемной фазы. Основная проблема при изучении свойств такого объекта состоит в том, что само его существование возможно только в контакте с объемной фазой. Это же относится и к большинству его свойств.

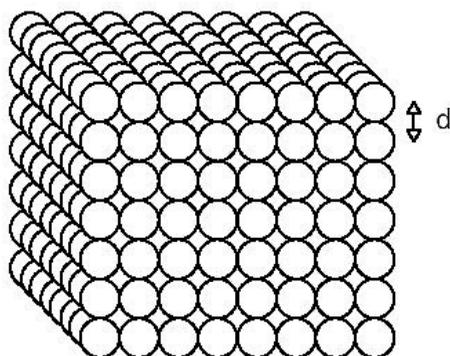


Рисунок 32 – Фрагмент ГЦК-решетки. Передняя грань – плоскость $\{100\}$, d – расстояние между ближайшими соседями

Очевидно, что любой метод для измерения свойств поверхности должен гарантировать, что будут измеряться ее свойства, а не свойства всего кристалла в целом, т.е. ”поверхности + объема”. Это значит, что рассматриваемый метод должен обладать поверхностной чувствительностью. Вообще проблема чувствительности характерна для любого метода анализа и в простейшем виде ее можно свести к вопросу о том, возможно или нет выделение полезного сигнала на фоне шума. Практически во всех методах анализа поверхности эта проблема занимает центральное место.

Для иллюстрации рассмотрим пример образца из Au размером $1 \times 1 \times 1 \text{ см}^3$. Будем для простоты считать, что поверхность состоит из одного атомного слоя. Золото

имеет ГЦК-решетку, и на рис. 32 показан фрагмент такой структуры (см. также рис.12). Если через d обозначить расстояние между ближайшими соседями, то на поверхности всего образца содержится $N_S = 6 \times (1/d^2)$ атомов. Число же атомов во всем образце, очевидно, равно $N_V = (\rho/\mu) N_A$, где ρ – массовая плотность, μ – молярная масса, N_A – число Авогадро. Для золота $d = 2,89 \text{ \AA}$; $\rho = 19,3 \text{ г/см}^3$; $\mu = 197 \text{ г/моль}$. Соответственно, $N_V = 6 \times 10^{22}$, $N_S = 6 \times 10^{15} = 0,1 \text{ ppm}$ (*part per million* – одна часть на миллион). Поэтому если мы хотим обнаружить на поверхности образца атомную примесь с содержанием порядка 1 %, то необходим метод анализа, который обладает чувствительностью 1 *ppb* (*one part per billion* – одна часть на миллиард).

Какие же из существующих методов аналитической химии можно использовать для решения этой задачи? Лишь небольшая часть этих методов обладает такой чувствительностью. Кроме того, они являются объемными в том смысле, что измеряют все атомы в типичном образце (твердом, жидком или газообразном). Это значит, что если мы будем анализировать два различных образца: первый – содержащий тонкую пленку вещества A на подложке из вещества B , и второй – однородную пленку, состоящую из равномерно перемешанного раствора такого же количества вещества A в том же самом количестве вещества B , то экспериментальные спектры для двух этих образцов будут одинаковыми. Поэтому нужен не просто метод, обладающий высокой чувствительностью, но метод, в котором сравнительно слабый сигнал от поверхности можно было бы отделить от большого "объемного" сигнала. К сожалению, большинство микрохимических методов не удовлетворяют двум этим условиям. Исключение составляет вторичная ионная масс-спектрометрия.

В связи с этим было разработано множество новых

методов анализа, в которых требование высокой поверхностной чувствительности было заложено с самого начала. Эта цель достигается за счет того, что в результате выбора определенных параметров добиваются, чтобы сигнал от объема был сравнительно малым по сравнению с сигналом от поверхности, т.е. детектируемый в таких экспериментах сигнал формируется в основном в области поверхности. Для этого используются различные физические явления, и некоторые из них будут описаны ниже.

В подавляющем большинстве поверхностно-чувствительных методов используется источник определенного излучения, которое направляется на исследуемый образец (рис. 33). Задача этого первичного излучения состоит в том, чтобы перевести атомы поверхности в одно из разрешенных возбужденных состояний. При последующем снятии возбуждения будут излучаться вторичные частицы, такие как электроны, фотоны, положительные или отрицательные ионы и нейтральные атомы. Поэтому второй обязательной компонентой этих методов является система детектирования, предназначенная для регистрации вторичного излучения. (В дальнейшем мы будем употреблять общие термины "излучение" и "частицы" для фотонов, электронов, ионов и т.д.).

Как видно из рис. 33, для первичного возбуждения также могут использоваться разнообразные частицы. Поэтому общепринято группировать рассматриваемые методы в виде матрицы, в которой столбцы относятся к различным видам возбуждения, а строки – к типу детектируемых частиц. В таблице 3 собраны методы, в которых возбуждение происходит пучками частиц, а в таблице 4 – методы, для которых используются другие виды возбуждения. В таблицах 3, 4 указаны только аббревиатуры общепринятых в настоящее время названий методов на английском языке. Алфавитный список этих же методов с аббревиатурами и

полными названиями представлен в приложении А.

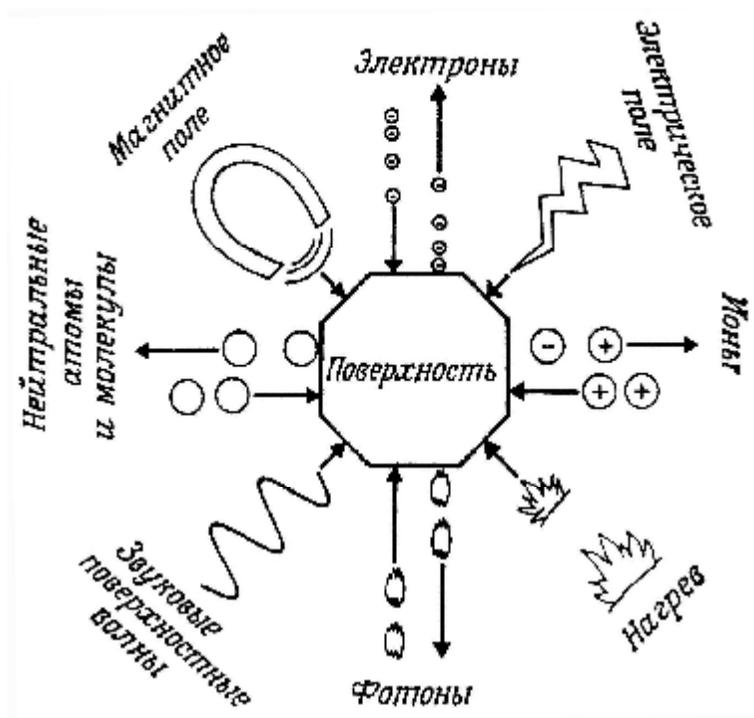


Рисунок 33 – Методы анализа поверхности. Указаны различные виды зондирующего излучения и выходящих с поверхности частиц, которые несут информацию об объекте исследования

Фундаментальные исследования поверхности должны дать ответы на следующие вопросы:

- 1 Какие химические элементы присутствуют на поверхности?
- 2 Какова геометрическая структура, которую образуют атомы поверхности?
- 3 Каковы электронные свойства поверхности?

Таблица 3 – Поверхностно-чувствительные методы анализа, в которых используется процедура возбуждения пучками различных частиц

Регист-рация	Возбуждение		
	Электроны, e^-	Ионы и нейтральные атомы, A^+ , A^- , A^0	Фотоны, $h\nu$
e^-	AES SAM AEAPS EELS EFTEM LEED RHEED	IAES INS MQS	XPS UPS
A^+ , A^- , A^0	ESD ESDIAD	SIMS SNMS GDMS FABMS RBS LEIS ERDA NRA	
$h\nu$	EDXS SXAPS DAPS IPES BIS	GD-OES IBSCA	TXRF XRD LA LIBS RAIRS SERS SHG SFG ELL

Такое разделение достаточно искусственно, поскольку речь идет об описании разных граней единого объекта – поверхности твердого тела. Действительно, если задать химический состав поверхности и расположение атомов, то квантовые механизмы однозначно определяют ее электронную структуру. С другой стороны, электронная структура задает характер сил связи, а значит, геометрическую

структуру и состав поверхности, который устанавливается в результате сегрегации, адсорбции и десорбции. Поэтому ответ на один или два из поставленных выше вопросов всегда дает информацию и о третьем вопросе. Разделение физики поверхности на три таких области производится в большей степени из практических соображений, поскольку в каждой из них существуют специализированные экспериментальные методы анализа. Ниже, рассматривая некоторые из них, будем обращать особое внимание на те задачи, которые могут быть решены с их помощью.

Таблица 4 – Поверхностно-чувствительные методы анализа, в которых используется процедура возбуждения не пучками частиц

Регистрация	Возбуждение		
	Нагревание	Сильное электрическое поле	Механическое воздействие
A ⁺	TDS	APFIM POSAR	
A ⁻	TDS		
e ⁻		IETS STM STS	AFM

Несмотря на специфичность отдельных методов в них можно выделить ряд общих черт. Как правило, в них происходит анализ рассеяния проникающих излучений на исследуемых мишенях и рождающихся при этом вторичных излучений. Конкретно, измеряются энергетические спектры рассеянных и вторичных частиц и их угловое распределение, а в случае кристаллов – и зависимость этих величин от ориентации мишени. При падении на мишень пучок частиц либо упруго рассеивается, либо вызывает переход между разрешенными уровнями (ядра или атома). Рассеянная час-

тица или порожденное столкновением излучение несут на себе след взаимодействия с атомом. Уровни энергии, между которыми возможен переход, являются характерными для данного атома. Поэтому измерение энергетического спектра излучения на выходе из мишени позволяет идентифицировать атом, а интенсивность излучения свидетельствует о количестве атомов, что в совокупности и определяет элементный состав образца.

В заключение рассмотрим некоторые общие экспериментальные требования, которые всегда должны выполняться при изучении свойств поверхности на атомном уровне. Из общих соображений ясно, что в течение всего эксперимента (например, одного часа) состав поверхности должен оставаться неизменным. При исследовании поверхности ситуация осложняется тем, что к ней непрерывно происходит подвод частиц из газовой фазы и их адсорбция. Поэтому одно из требований может состоять в том, что в течение одного часа число атомов, достигающих поверхность из газовой фазы, должно составлять не более нескольких процентов монослоя.

Основными компонентами высоковакуумных камер являются H и CO , которые легко реагируют со многими поверхностями. Если принять для них коэффициент прилипания равным единице, то на основе оценок, выполненных в разделе 4, приходим к выводу, что для выполнения этого требования необходим вакуум 10^{-10} мм рт.ст. или лучше.

Заметим, что бурное развитие исследований в области поверхности началось в 60-е годы XX века и связано именно с созданием методов достижения сверхвысокого вакуума (СВВ). При этом стимулом для разработки таких методов послужили космические исследования. В настоящее время сверхвысоким вакуумом принято считать значения вакуума ниже 10^{-9} мм рт.ст. При таком давлении средний

свободный пробег молекул между столкновениями их друг с другом составляет около 50000 км!

Выполнение первого требования гарантирует лишь то, что поверхность не будет загрязнена в течение эксперимента, однако ничего не говорит о тех загрязнениях, которые возникли, например, во время подготовки образца. Чтобы избежать их появления, можно готовить образец непосредственно в вакууме. Этот способ подходит для материалов, которые легко расщепляются (оксиды, галогениды щелочных металлов, полупроводники, слоистые соединения).

Если же образец не удастся приготовить в вакууме, то необходимо иметь оборудование для очистки его поверхности в камере до уровня, сравнимого с ограничениями, установленными для загрязнений в вакууме. Для этого используют следующие основные способы:

- нагрев;
- ионную бомбардировку (обычно ионами Ar);
- химическую обработку.

Очевидно, что нагрев поверхности может привести к десорбции адсорбированных частиц. Однако этот способ имеет естественное ограничение – температура, до которой можно нагреть образец, не должна превышать его температуру плавления. К сожалению, таким способом, как правило, не удастся удалить сильно связанные хемосорбированные частицы. Исключение составляют вольфрам и другие тугоплавкие материалы.

Для удаления слоя поверхности посредством распыления, особенно в случае металлов, наиболее широко используется метод бомбардировки поверхности ионами Ar , который рассматривается в разделе 7. Этот метод можно использовать для удаления большого числа атомных слоев, в состав которых могут входить и сильно связанные частицы примеси. Одним из недостатков ионной бомбар-

дировки является сильное радиационное повреждение поверхности, так что для восстановления упорядоченной структуры поверхность приходится отжигать.

Химический метод очистки состоит в напуске в вакуумную камеру при низком давлении газов, реагирующих с примесями на поверхности с образованием слабо связанных адсорбатов. Эти адсорбаты могут быть затем термически десорбированы. Наиболее широко этот методом используется для удаления *C* с тугоплавких металлов, таких как *W*. В отличие от остальных примесей *C* так тесно связан с подложкой из *W*, что его не удаётся удалить простым нагреванием.

6 ЭЛЕКТРОННАЯ ОЖЕ-СПЕКТРОСКОПИЯ

Краткая характеристика метода. Электронная оже-спектроскопия (ЭОС) представляет собой один из самых распространенных в настоящее время методов анализа элементного состава поверхности и является методом электронной спектроскопии, в котором и частицы зонда, и детектируемые частицы – это электроны (рис. 33). В эксперименте регистрируются так называемые оже-пики, энергия которых зависит от энергетических уровней того элемента, атомы которого эмитируют электроны. Поскольку никакие два элемента не обладают одинаковыми наборами уровней, то анализ энергии оже-электронов можно использовать для идентификации элементов. Поверхностная чувствительность метода связана с тем, что хотя оже-электроны могут образовываться и в объеме образца, для них весьма велика вероятность неупругих столкновений на пути к поверхности. Как следствие, они не будут давать вклада в наблюдаемый оже-пик. Поэтому на практике могут быть зарегистрированы лишь оже-электроны, образовавшиеся на глубине не более 10 – 30 Å.

6.1 Физические основы метода

В предыдущем разделе было отмечено, что зондирующее излучение необходимо для того, чтобы перевести атомы поверхности в одно из разрешенных возбужденных состояний. Это можно сделать с помощью пучков различных частиц. Выбор типа частиц и их энергии зависит от многих факторов, из которых одним из важнейших является сечение возбуждения. Поскольку и в дальнейшем мы не раз будем использовать понятие сечения, то рассмотрим его подробнее.

Пусть в эксперименте на достаточно тонкую фольгу толщиной t направлен плоскопараллельный пучок частиц. Между отдельной частицей пучка и атомом мишени может произойти множество процессов, которые можно разделить на два больших класса – упругие и неупругие. Для описания вероятности перехода системы двух сталкивающихся частиц в результате их рассеяния (упругого или неупругого) в определенное конечное состояние и вводится сечение. По определению, сечение σ равно отношению числа dn таких переходов в единицу времени к плотности $N_b v$ потока рассеиваемых частиц, падающих на мишень, т.е. к числу частиц, проходящих в единицу времени через единичную площадку, перпендикулярную к их скорости v :

$$s = \frac{dn}{N_b v}, \quad (6.1)$$

где N_b – плотность числа падающих частиц. Легко проверить, что σ имеет размерность площади.

Если плотность числа атомов мишени равна N_a , то в объеме мишени, представляющим собой цилиндр высотой t с основанием единичной площади, всего содержится $N_a t$ атомов (рис. 33). Свяжем формально с каждым атомом элементарную площадку площадью σ , ориентированную

перпендикулярно направлению пучка. Тогда полная площадь всех таких площадок в рассматриваемом цилиндре равна $N_a t \sigma$. Пусть P – вероятность данного процесса, сечение которого равно σ . Тогда, с одной стороны, число процессов в единицу времени равно произведению полного числа испытаний на вероятность отдельного испытания, т.е.

$$dn = (N_b v) \times (N_a t) \times P. \quad (6.2)$$

С другой стороны, если считать, что процесс происходит лишь тогда, когда падающая частица попадает внутрь любой элементарной площадки, то число процессов в единицу времени равно произведению полной площади всех элементарных площадок $N_a t \sigma$ на числа падающих частиц, т.е.

$$dn = (N_b v) \times (N_a t \sigma). \quad (6.3)$$

Сравнение двух последних выражений показывает, что сечение действительно численно равно вероятности.

Если взаимодействие между сталкивающимися частицами велико и быстро спадает с увеличением расстояния, то сечение по порядку величины, как правило, равно квадрату радиуса действия сил или геометрическому размеру системы. Однако вследствие специфических квантовомеханических явлений сечения могут существенно отличаться от этих значений. Примером может служить резонансное рассеяние. На рис. 34 понятие сечения проиллюстрировано на примере упругого процесса, состоящего в том, что падающая частица упруго рассеивается на атоме мишени на произвольный угол.

Выше подчеркивалось, что мишень в эксперименте по измерению сечения рассеяния должна представлять собой тонкую фольгу. Для этого есть две причины. Во-

первых, сечение в общем случае зависит от энергии частицы пучка. И, в случае, например, резонансного рассеяния, такая зависимость может быть очень сильной. Частицы пучка в мишени могут сохранять направление своего движения, так что предположение о плоскопараллельном характере пучка остается в силе, однако, как правило, будут постепенно замедляться. В результате их энергия будет изменяться, и пренебречь этими изменениями можно только для сравнительно тонкой мишени. И, во-вторых, мишень должна быть тонкой, чтобы отдельные элементарные площадки не перекрывали друг друга.

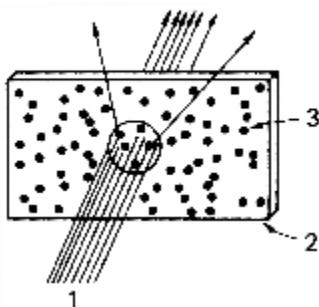


Рисунок 34 – Иллюстрация к понятию сечения рассеяния: 1 – пучок; 2 – фольга; 3 – рассеивающий центр. Выделенный круг единичной площади содержит случайное множество рассеивающих центров (в данном случае 5). Каждый центр имеет сечение рассеяния $\sim 1/20$; поэтому вероятность рассеяния равна $5 \times 1/20$, или 0,25. Эта часть падающего пучка (2 траектории из 8) рассеивается

Возвращаясь к ЭОС, заметим, что первый шаг в этом методе состоит в переводе атома мишени в возбужденное состояние. Если для этого используется пучок электронов, а возбужденное состояние состоит в том, что на K -оболочке атома мишени создается вакансия (см. ниже), то зависимость сечения такого неупругого процесса от энергии показана на рис. 35.

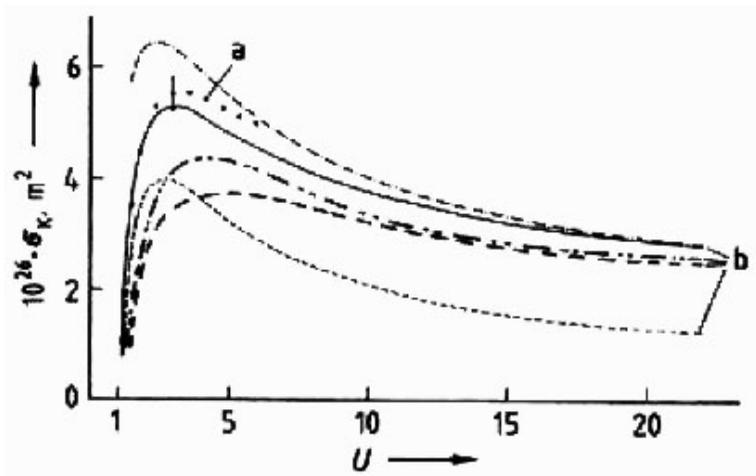


Рисунок 35 – Сечение электронной ударной ионизации K -оболочки Ni как функция приведенной энергии электрона $U = E/E_K$, где E – энергия первичного электрона, E_K – энергия связи K -оболочки: а – экспериментальные точки, б – полуэмпирические или теоретические кривые

Этот рисунок отражает следующую общую закономерность. Если энергия связи остоного электрона в атоме равна E_B , то сечение ударной ионизации резко возрастает для энергии E падающего электрона вблизи порога ионизации (равного E_B), проходит через максимум при $E \approx 3 \div 5 E_B$, а при дальнейшем росте E постепенно уменьшается до приблизительно постоянного значения. Поэтому для эффективной ионизации данного остоного уровня энергия первичного электронного пучка должна быть примерно в пять раз больше, чем энергия связи электрона на этом уровне.

Поскольку в большинстве образцов, анализируемых с помощью ЭОС, на поверхности содержится несколько элементов, электронные энергии связи которых могут существенно различаться, то для одновременной ионизации остоных уровней всех элементов целесообразно выбрать

достаточно высокую энергию электронного пучка. Поэтому обычно в ЭОС эта энергия выбирается в интервале от 3 до 10 кэВ. Точно также из сравнения сечений соответствующих процессов можно убедиться, что для ионизации электронных остовных уровней выгоднее использовать именно пучки электронов, а не фотонов или ионов.

Из курса атомной физики известно, что в первом приближении каждый электрон в атоме движется в центрально-симметричном некулоновском поле. Состояния электрона в атоме характеризуются четырьмя квантовыми числами:

главным	n ($n = 1, 2, 3, \dots$),
азимутальным	l ($l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$),
магнитным	m_l ($m_l = -l, \dots, -1, 0, +1, \dots, +l$),
спиновым	m_s ($m_s = +1/2, -1/2$).

Энергия состояния зависит в основном от чисел n и l . Кроме того, имеется слабая зависимость энергии от чисел m_l и m_s . Энергия состояния сильнее возрастает с увеличением числа n , чем с увеличением l . Поэтому, как правило, состояние с большим n обладает, независимо от l , большей энергией.

В нормальном (невозбужденном) состоянии атома электроны должны располагаться на самых низких доступных для них энергетических уровнях. При этом необходимо учитывать, что в соответствии с принципом Паули в одном и том же состоянии не могут одновременно находиться два электрона. Легко подсчитать, что данному n соответствуют n^2 состояний, отличающихся значениями l и m_l . Поскольку квантовое число m_s может принимать два значения, то в состоянии с данным значением n могут находиться в атоме не более $2n^2$ электронов.

Совокупность электронов, имеющих одинаковые n и l , образует *оболочку*. Совокупность оболочек с одинаковым n образует *слой*. В рентгенокопии слои обозначаются

следующим образом:

$$n \quad 1 \ 2 \ 3 \ 4 \ 5 \ 6 \ 7 \dots$$

$$\text{Слой} \quad K \ L \ M \ N \ O \ P \ Q \dots$$

При обозначении возможных состояний электрона в атоме в различных методах анализа используется либо атомная, либо рентгеновская система обозначений. Обе они основаны на анализе величины j полного углового момента электрона, который представляет собой результат векторного сложения азимутального и собственного моментов: $j = l + m_s$. Табл.5 иллюстрирует соответствие между рассматриваемыми системами обозначений.

Таблица 5 – Атомные и рентгеновские системы обозначений одно-электронных состояний для разных квантовых чисел

n	l	j	Атомное обозначение	Рентгеновский терм
1	0	1/2	1s	K
2	0	1/2	2s	L_1
2	1	1/2	2p _{1/2}	L_2
2	1	3/2	2p _{3/2}	L_3
3	0	1/2	3s	M_1
3	1	1/2	3p _{1/2}	M_2
3	1	3/2	3p _{3/2}	M_3
3	2	3/2	3p _{3/2}	M_4
3	2	5/2	3d _{5/2}	M_5
...

Если электрон в зондирующем пучке обладает достаточно большой энергией, то может выбить электрон внутренней оболочки атома (рис.36, вверху). При этом нейтральный атом превращается в однократно заряженный положительный ион с незаполненным состоянием (вакансией) на одной из внутренних оболочек (в данном случае – на K -оболочке). Из этого возбужденного состояния атом

может вернуться в основное состояние одним из нескольких возможных способов. В любом случае на вакантный уровень переходит электрон с более высокого энергетического уровня. Освободившаяся при этом энергия может быть испущена в виде фотона характеристического рентгеновского излучения. Ион при этом сохраняет свое зарядовое состояние. Однако эта энергия может быть передана и другому электрону в атоме, который тогда сможет покинуть атом и образец. При этом однократно заряженный ион превращается в двукратно заряженный.

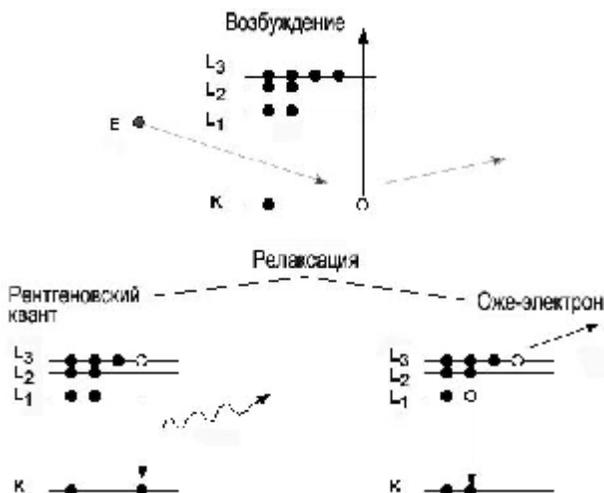


Рисунок 36 – Иллюстрация процессов возбуждения электронной подсистемы атома пучком зондирующих частиц и различных каналов последующей релаксации

Пусть A – оболочка, в которой вакансия образуется под действием внешнего возбуждения, B – оболочка, с которой происходит переход электрона, для заполнения вакансии в оболочке A , а C – оболочка, на которой первоначально находился электрон, который в результате процесса излучается из атома. Такой процесс называется оже-

переходом в честь его первооткрывателя Пьера Оже и обычно обозначается в виде ABC . В первом приближении кинетическую энергию оже-электрона можно рассчитать на основе закона сохранения энергии

$$E_{\text{кин}} = E_A - E_B - E_C, \quad (6.4)$$

где E_i – энергия связи электрона в оболочке i .

Подчеркнем, что энергия эмитируемой частицы представляет собой некоторую комбинацию электронных уровней энергии атома, а поскольку никакие два элемента не обладают одинаковыми наборами уровней, то анализ энергии оже-электронов можно использовать как основу для идентификации элементов. Некоторое представление о возможных энергиях оже-электронов можно получить на основе данных, приведенных в приложении Б для экспериментальных значений энергии связи электронов в некоторых элементах.

6.2 Регистрация экспериментального сигнала и его обработка

С экспериментальной точки зрения электронная оже-спектроскопия (ЭОС) состоит в том, что на образец направляется пучок первичных электронов достаточно высокой энергии E_0 и регистрируется на отражение спектр $N(E)$ вторичных электронов. Вторичные электроны имеют непрерывный спектр от 0 до E_0 и состоят из упруго- и неупругоотраженных электронов, оже-электронов и медленных истинно вторичных электронов. Пример подобного спектра для Ti показан на рис. 37.

Из рис.37 видно, что на кривой $N(E)$ можно выделить интенсивный пик упругорассеянных электронов, которые

вышли из мишени с исходной энергией E_0 и длинный, на первый взгляд, бесструктурный "хвост". В него вносят вклад электроны двух типов, которые потеряли энергию в твердом теле соответственно в одном (s – *single*) или нескольких (m – *multiple*) неупругих столкновениях. Более внимательный анализ показывает, что эти два вклада можно разделить. Те электроны, которые потеряли энергию в ряде неупругих столкновений, действительно формируют совершенно бесструктурный экспериментальный сигнал $N_m(E)$. Однако сигнал $N_s(E)$ от электронов первого типа характеризуется пусть и незначительными, но локализованными по энергии колебаниями на кривой $N(E)$. Эти колебания можно в определенном смысле усилить.

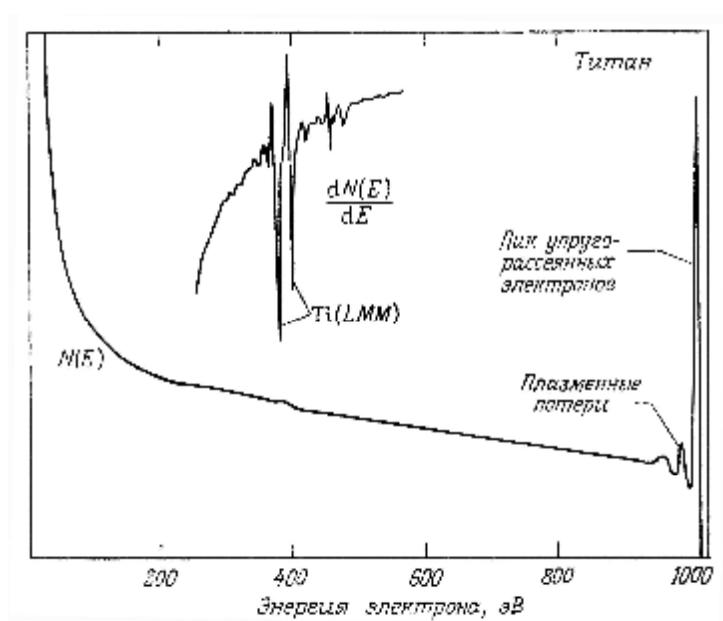


Рисунок 37 – Зависимость $N(E)$ для электронов, испытавших обратное рассеяние от мишени из Ti . Энергия электронов в падающем пучке 1 кэВ

Как правило, в экспериментах регистрируются интегральные спектры вида

$$N(E) = N_s(E) + N_m(E). \quad (6.5)$$

Трудности выделения сигнала $N_s(E)$ из полного сигнала $N(E)$ связаны с тем, что величина функции $N_s(E)$ много меньше величины функции $N_m(E)$, т.е.

$$N_s(E) \ll N_m(E).$$

Однако для производных соответствующих функций в той области, где локализована функция $N_s(E)$, справедливо противоположное неравенство

$$\left| \frac{dN_s(E)}{dE} \right| \gg \left| \frac{dN_m(E)}{dE} \right|,$$

которое может быть использовано для определения положения этой области. Для этого нужно перейти к измерению производной спектра по энергии – так называемому дифференциальному спектру. Операция дифференцирования может проводиться аппаратно с помощью сравнительно простых электронных устройств. Благодаря доступности синхронных детекторов она не представляет никаких проблем на практике. Однако интегральный спектр может быть также зафиксирован в числовом виде с последующим вычислением производной по энергии с помощью соответствующего программного обеспечения.

Фрагмент дифференциального спектра показан на вставке рис. 37. Как видно из этого рисунка, переход к производным позволяет не только локализовать положение оже-пика, но и выявить его тонкую структуру.

Ясно, что оже-электроны могут образовываться не

только на поверхности, но и в глубине мишени. Поэтому рассмотрим гипотетический эксперимент, в котором электроны с энергией E_i имитируются атомом, расположенным на глубине d под плоской поверхностью мишени (рис. 38). Испущенные электроны могут двигаться во всех направлениях, и поэтому только сравнительно небольшая часть из них попадет в детектор конечного размера, расположенный над мишенью. Будем анализировать энергию детектируемых электронов и выделим из них те, которые обладают исходной энергией E_i .

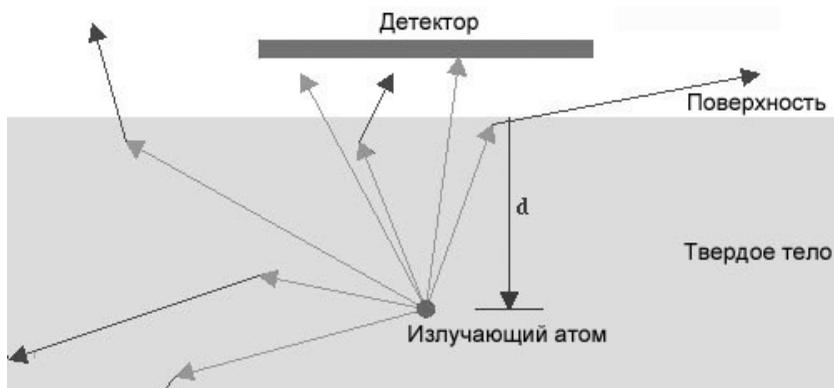


Рисунок 38 – Условная схема эксперимента, источник электронов расположен на глубине d

Существуют две причины, по которым испущенный электрон может не попасть в группу электронов, зарегистрированных в детекторе с энергией E_i :

- 1 Электрон может быть "поглощен" в мишени до того, как он достигнет поверхности или может двигаться в таком направлении, что он вообще не достигает поверхности.
- 2 До достижения поверхности электрон может потерять часть своей энергии, так что даже если он вылетит из мишени и будет зарегистрирован в детекторе, то при энергии $E < E_i$.

Вторая возможность соответствует процессу неупругого рассеяния, в результате которого электрон может не только терять энергию, но и изменять направление своего движения. На рис. 38 стрелки изображают возможные траектории испущенных электронов, причем более светлые стрелки отмечают ту часть траектории, на которой электрон обладает исходной энергией E_i . Ясно, что в группу электронов, зарегистрированных в детекторе с энергией E_i , войдут лишь те частицы, траектория которых состоит из такой единственной стрелки, заканчивающейся в детекторе.

Если атом-источник расположить ближе к поверхности мишени, то часть испущенных электронов, которые войдут в рассматриваемую группу, увеличится, так как:

- увеличится телесный угол, под которым из источника виден детектор. (В реальных экспериментах значение этого фактора невелико);
- для электронов, испущенных в правильном направлении, уменьшается длина пути в веществе, и соответственно уменьшается вероятность испытать неупругое рассеяние.

Для теоретического описания второго фактора будем постепенно усложнять гипотетический эксперимент, приближая его к реальному. В качестве первого шага будем рассматривать не один атом-источник, а все такие атомы, расположенные в мишени на глубине d . Далее, выделим из всех излученных такими источниками электронов только те, которые движутся параллельно заданному направлению. В такой формулировке принципиальная схема эксперимента подобна той, которая показана на рис. 34, и для его теоретического описания можно воспользоваться понятием сечения – в данном случае сечения неупругого рассеяния σ .

Если $I(x)$ – интенсивность потока электронов на глубине x , то в соответствии с уравнением (6.3) после прохо-

ждения слоя мишени толщиной dx испытают неупругое рассеяние и покинут начальную группу электронов $|dI|$ частиц, где

$$dI = -I \times (NdxS) = -SIN dx, \quad (6.6)$$

а N – объемная плотность рассеивающих центров. Это соотношение можно рассматривать как уравнение, которому должна удовлетворять функция $I(x)$. После разделения переменных и интегрирования можно получить решение этого уравнения в явном виде:

$$I(x) = I_0 e^{-SNx}, \quad (6.7)$$

где I_0 – интенсивность потока электронов при $x = 0$, т.е. на входе в мишень.

Решение уравнения (6.7) можно переписать в несколько иной форме

$$I(x) = I_0 e^{-x/l}, \quad (6.8)$$

где

$$l = \frac{1}{SN} \quad (6.9)$$

– величина, имеющая размерность длины, и обычно называемая средней длиной свободного пробега. Она характеризует среднее расстояние, проходимое электроном в твердом теле, прежде чем он испытает неупругое рассеяние, и зависит от исходной кинетической энергии электрона и в общем случае – от типа мишени.

Для экспериментального измерения средней длины свободного пробега заметим, что, как следует из уравнения (6.8), после прохождения плоской мишени толщиной d от-

носительная интенсивность потока электронов будет равна

$$I_{\text{рел}}(d) = \frac{I(d)}{I_0} = e^{-d/l},$$

откуда

$$\ln I_{\text{рел}}(d) = -\frac{d}{l}. \quad (6.10)$$

Таким образом, график функции $\ln I_{\text{рел}}(d)$ должен представлять собой прямую линию, угловой коэффициент которой определяется величиной λ .

На практике большинство экспериментов по измерению средней длины свободного пробега проводится методом нанесенного слоя, в котором слой материала A определенной толщины наносится на подложку из материала B . В ходе этого процесса для ряда дискретных значений энергии (определенные оже- или фотоэлектронные пики) измеряется ослабление тока эмиссии электронов.

Пример таких измерений приведен на рис. 39, где показано ослабление двух потоков оже-электронов из Ge с энергиями 1147 эВ (LMM -переход) и 52 эВ (MVV -переход) как функция толщины покрытия из Si . Обратим внимание, что для оси ординат использована логарифмическая шкала. Видно, что в таких координатах экспериментальные зависимости действительно близки к линейным, причем длина свободного пробега при энергии 1147 эВ составляет $9,81 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, а при 52 эВ – $2,34 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, т.е. величина λ зависит от энергии электрона.

Априорно можно было ожидать, что длина свободного пробега будет зависеть и от материала мишени, однако многочисленные экспериментальные исследования свидетельствуют о том, что эта зависимость сравнительно слабая. Это утверждение проиллюстрировано на рис. 40, где

собраны результаты измерений средней длины свободного пробега в ряде материалов для нескольких энергий.

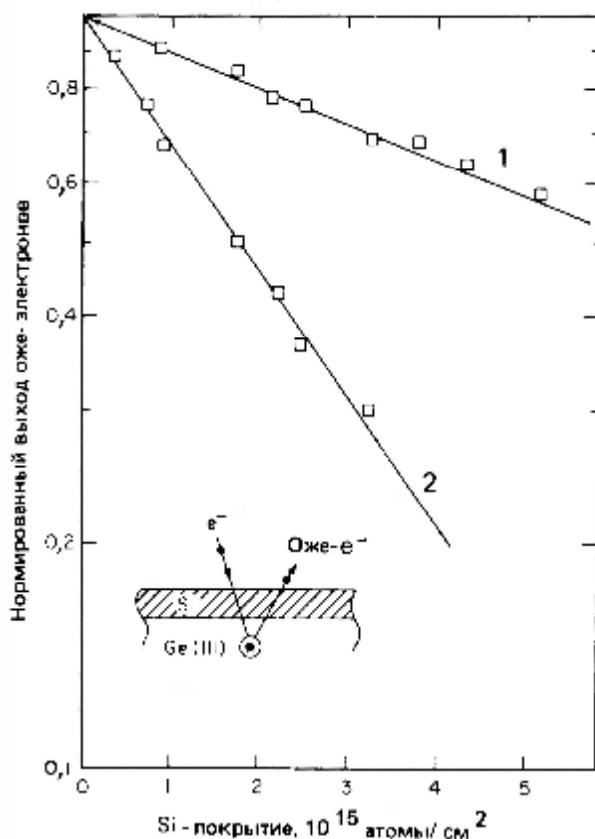


Рисунок 39 – Ослабление двух разных потоков оже-электронов из *Ge* как функция толщины покрытия *Si*: 1 – *LMM*-переход, 1147 эВ; 2 – *MVV*-переход, 52 эВ

Как видно из рис. 40, точки на графике можно разбить по столбцам, соответствующим энергии E электрона, а поскольку для одного и того же материала величина λ измерялась для ряда значений E , то, например, на рисунке есть восемь точек для *Au*.

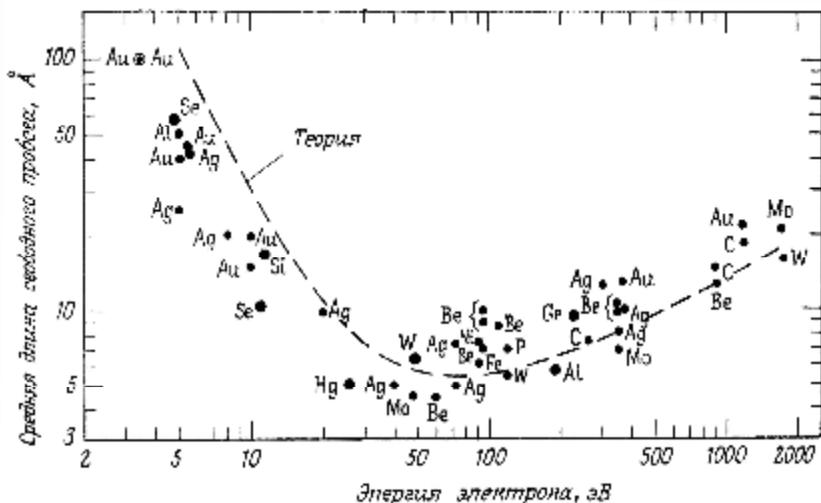


Рисунок 40 – Универсальная кривая среднего свободного пробега электронов в твердых телах

Из рис. 40 также видно, что экспериментальные точки сгруппированы вокруг некоторой "универсальной кривой", которая имеет широкий минимум вблизи 50 эВ. Для этой энергии средняя "универсальная" длина свободного пробега меньше 10 Å. Чтобы понять универсальный характер зависимости $\lambda(Z)$ выделим из всех микроскопических механизмов неупругого рассеяния один – доминирующий и проанализируем, как от вещества к веществу меняется значение того физического параметра, который является наиболее существенным для этого процесса.

Теоретические исследования показывают, что таким доминирующим механизмом потерь энергии электронами в твердых телах является возбуждение электронов валентной зоны. Из уравнения (6.9) следует, что двумя параметрами, которые определяют среднюю длину свободного пробега, являются величина сечения и плотность рассеивающих центров. Если электроны твердого тела рассмат-

ривать как газ свободных электронов, то величина сечения будет зависеть лишь от энергии электрона, но не от типа мишени. Плотность электронов в валентной зоне у большинства материалов примерно постоянна и составляет около $0,25 \text{ электрон}/\text{Å}^3$. Пунктирная кривая на рис. 40 как раз соответствует результату теоретического расчета λ в этих приближениях.

Самый главный вывод, который можно сделать на основе рис. 40, состоит в том, что средняя длина свободного пробега электронов во всей показанной области энергий не превышает нескольких десятков ангстрем, а в оптимальном энергетическом интервале (50 – 200 эВ) обычно меньше 10 Å. Таким образом, любой метод, в котором анализируются электроны с дискретной энергией, испущенные твердым телом в этой области энергий, чрезвычайно чувствителен к поверхности и позволяет зондировать только несколько первых атомных монослоев. Именно это обстоятельство лежит в основе поверхностной чувствительности электронной оже-спектроскопии, причем эта чувствительность имеет место для мишеней из самых различных материалов.

Однако чтобы эту потенциальную поверхностную чувствительность ЭОС можно было реализовать на практике, необходимо выполнение, как минимум, двух дополнительных условий. Во-первых, в спектре излученных оже-электронов исследуемого элемента должен присутствовать пик из оптимального энергетического интервала. И, во-вторых, этот пик должен обладать приемлемой интенсивностью, т.е. доля атомов, которые из возбужденного состояния релаксируют посредством рассматриваемого оже-перехода должна быть достаточно большой.

Мы уже отмечали, что первый шаг в ЭОС состоит в создании возбужденного состояния, например, дырки в К-оболочке (рис. 36). Время жизни τ определяется всеми

возможными процессами релаксации. Это значит, что если излучательные переходы происходят с вероятностью W_X , а оже-переходы – с вероятностью W_A , то

$$\frac{1}{t} = W_X + W_A. \quad (6.11)$$

При увеличении Z – порядкового номера атома время жизни изменяется от 10^{-17} до 10^{-15} с, что достаточно велико по сравнению со временем пролета ионизирующих электронов через область атомного остова. С этой точки зрения вакансии являются долгоживущими образованиями.

Вероятность того, что релаксация возбужденного состояния произойдет посредством испускания характеристического рентгеновского излучения, задается соотношением

$$w_X = \frac{W_X}{W_A + W_X}. \quad (6.12)$$

Эта величина обычно называется выходом флуоресценции. Если по аналогии определить такую же величину Y для оже-переходов и назвать ее "выходом оже-электронов", то из условия нормировки следует

$$Y = 1 - w_X. \quad (6.13)$$

На рис. 41 приведены графики зависимости выхода оже-электронов и выхода флуоресценции в зависимости от порядкового номера атома, в котором создана дырка в K -оболочке. Из рисунка видно, что оже-переходы преобладают для элементов с малыми Z , а для элементов с большими Z основным способом снятия возбуждения становятся рентгеновские переходы. Такая зависимость не означа-

ет, что оже-переходы в области больших Z не происходят совсем. Анализ показывает, что вероятность оже-процесса практически не зависит Z .

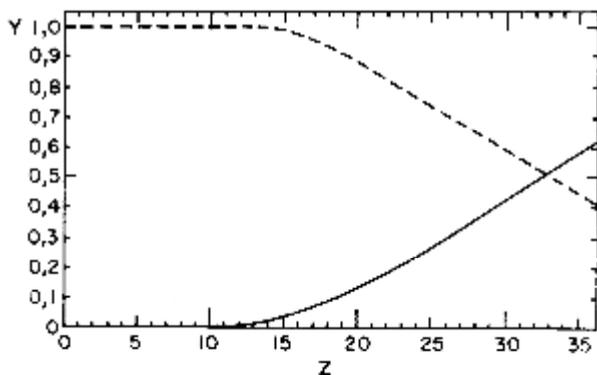


Рисунок 41 – Зависимость выхода оже-электронов (штриховая линия) и характерного рентгеновского излучения (сплошная линия), приходящихся на одну вакансию в K -оболочке от порядкового номера Z

Однако для больших Z рентгеновские переходы (вероятность которых пропорциональна Z^4) становятся доминирующими.

Таким образом, по крайней мере в области малых Z , доля атомов, которые из возбужденного состояния релаксируют посредством всех возможных оже-переходов, не просто велика, но практически равна единице. Можно ли среди этих переходов выделить такой, энергия которого близка к минимуму на универсальной кривой на рис.40? Чтобы ответить на этот вопрос, заметим, что даже в пределах одной и той же серии существует множество оже-переходов. Например, для KLL серии возможны шесть оже-переходов: KL_1L_1 , KL_1L_2 , KL_1L_3 , KL_2L_2 , KL_2L_3 и KL_3L_3 . Подобные комбинации можно записать и для других серий LMM , MNN и т.д. Однако вероятности этих переходов различны, и для каждого элемента можно выде-

лить наиболее четко выраженные оже-переходы, наблюдаемые в ЭОС.

Зависимость энергий преобладающих оже-переходов от атомного номера показана на рис. 42. Из анализа квантовомеханических выражений для матричных элементов перехода можно сделать вывод, что наиболее вероятными будут переходы электронов между соседними орбиталями, т.е. серии вида *KLL*, *LMM*, *MNN* и т.д. При этом, как видно из рис. 42, наиболее отчетливые оже-пики для элементов с $Z = 3 - 14$ соответствуют переходам *KLL*, для элементов с $Z = 14 - 40$ – переходам *LMM*, для элементов с $Z = 40 - 79$ – переходам *MNN* и для более тяжелых элементов – переходам *NOO*. Главный вывод, который можно сделать из сравнения рис. 40 и рис. 42, состоит в том, что для любого элемента с $Z > 2$ существует интенсивный оже-переход, энергия которого попадает в интервал высокой поверхностной чувствительности метода ЭОС.

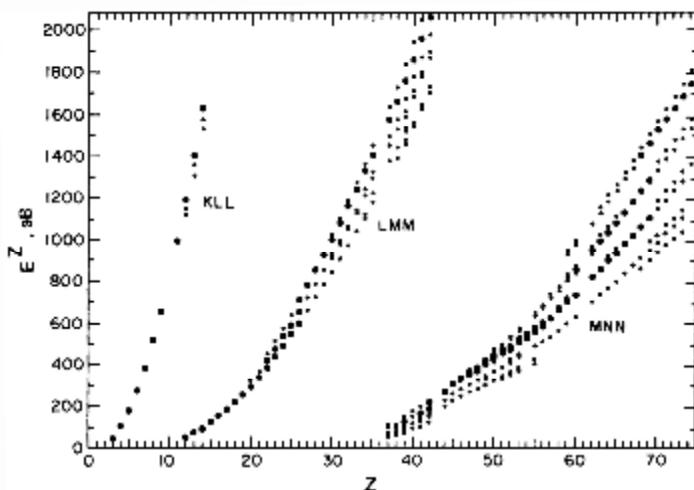


Рисунок 42 – Зависимость энергий оже-электронов E^Z от порядкового номера Z для основных переходов. Положение основных оже-пигов указано точками, причем самые крупные точки соответствуют наибольшему пику для каждого элемента

В качестве примера на рис. 43 показаны оже-пики *KLL*-серии для легких элементов. Наиболее характерным для них является наличие одиночного пика, связанного с переходом $KL_{2,3}L_{2,3}$, и тонкой структуры при меньшей энергии. Часто для удобства энергетическое положение оже-пика определяют по положению наибольшего отрицательного максимума на кривой $dN(E)/dE$, и на рис. 43 соответствующие пики отмечены. Для элементов с большим порядковым номером происходит смена серии доминирующих оже-переходов и усложнение их структуры. Так, например, для *Fe* серия *LMM* характеризуется триплетом, связанным с переходами $L_3M_{2,3}M_{2,3}$, $L_3M_{2,3}M_{4,5}$ и $L_3M_{4,5}M_{4,5}$, перечисленными в порядке возрастания их энергии, и появлением при низкой энергии около 50 эВ еще одного интенсивного пика $M_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$.

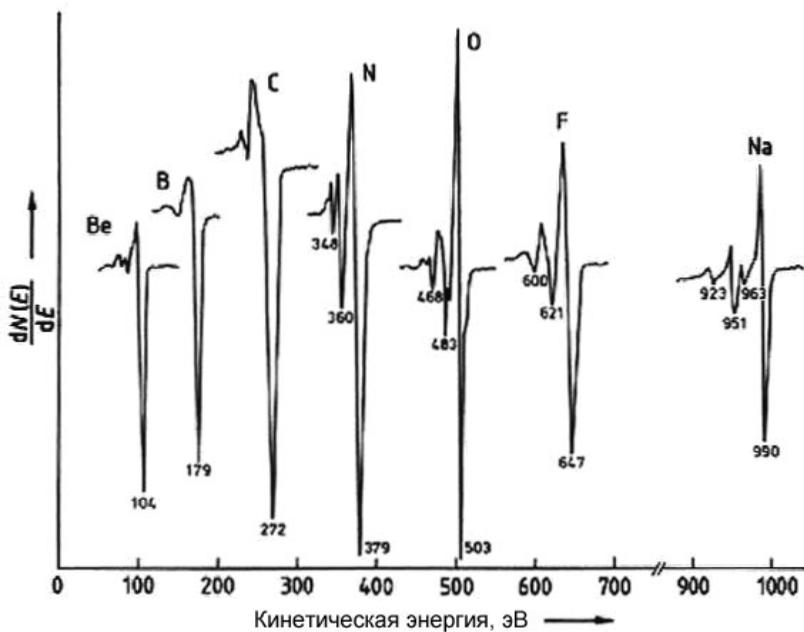


Рисунок 43 – Оже-пики серии *KLL* для легких элементов

В последнее время все более широкое применение приобретают те приложения ЭОС, в которых используются высокое поверхностное разрешение этого метода и сравнительно небольшое время, необходимое для регистрации экспериментального спектра. Это позволяет широко использовать ЭОС для повседневного контроля анализа поверхности образцов, случайным образом выбираемых из производственных линий, например, при изготовлении интегральных микросхем. Однако одно из первых применений ЭОС было связано не с полупроводниковыми технологиями, а с металловедением и состояло в изучении явлений на границах зерен металлов. Эти исследования до сих пор не утратили своей важности.

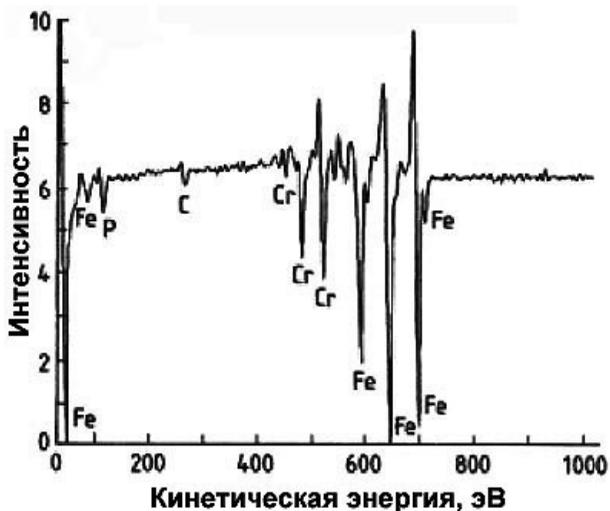
Дело в том, что химические процессы на границах зерен определяют многие механические свойства материалов и коррозионные явления. Примером может служить охрупчивание металлов и сплавов, которое состоит в резком снижении их пластичности. Наиболее распространенной причиной охрупчивания является сегрегация примесей на границах зерен и ослабление межзеренной прочности. При этом разрушение материала происходит по границам зерен, т.е. носит интеркристаллитный характер. Наиболее опасна сегрегация на границах зерен примесей с низкой поверхностной энергией, что приводит к уменьшению напряжения разрушения.

Во введении мы уже говорили, что объемная концентрация таких примесей может быть очень мала. Однако при достаточно высокой температуре они могут мигрировать к границам зерен и осажаться на них. В результате поверхностная концентрация примесей может сильно возрасти по сравнению с ее концентрацией в объеме зерна. Поэтому знание типа примесей, которые осаждаются на границах зерен, их концентрации и того, как эта концентрация зависит от условий изготовления и обработки мате-

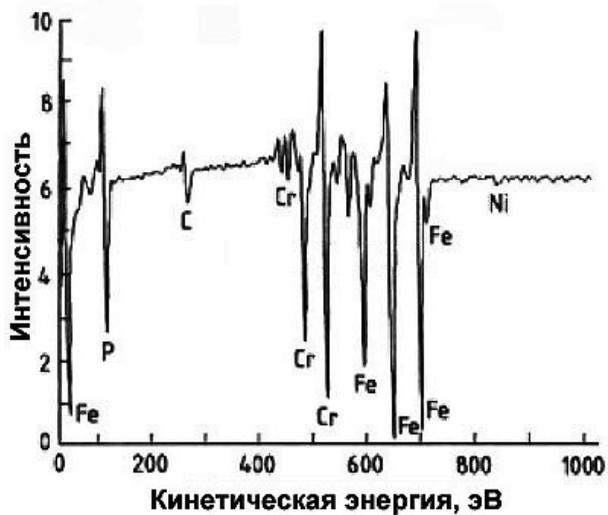
риала, может представлять большой практический интерес. Часто без таких исследований невозможно решить задачу улучшения эксплуатационных характеристик материала.

При экспериментальном исследовании охрупчивания сплавов на основе железа (к таким сплавам относятся, в частности, все стали) необходимо принимать во внимание два следующих очень важных обстоятельства. Во-первых, многие примесные элементы концентрируются в пределах очень узкой области (1 – 4 атомных монослоя) вблизи границы между зернами. Поэтому для исследования таких примесей необходим метод, обладающий очень высоким пространственным разрешением. И, во-вторых, даже очень кратковременный контакт с атмосферой границы зерна в материале, в котором произошло хрупкое разрушение, приводит к необратимому изменению состояния этой поверхности. Общепринятым способом преодоления этих трудностей является приготовление образца для исследования в камере, в которой поддерживается сверхвысокий вакуум. Сама процедура пробоподготовки состоит в изломе материала. Подготовленный таким способом образец сразу же подвергается анализу в той же самой камере, например, с помощью метода ЭОС. Практика показывает, что избежать загрязнения активных поверхностей можно лишь при давлении в рабочей камере, не превышающем 10^{-9} мм рт.ст.

На рис.44 показан пример подобного анализа. На этом рисунке сравниваются два дифференциальных оже-спектра, полученных на поверхности излома стали, содержащей 12 % хрома, в которой в качестве примеси присутствует фосфор. На фрагменте *a* показан спектр исходного материала, а на фрагменте *б* – спектр стали после того, как произошел процесс охрупчивания. В хрупкое состояние эта сталь переходит после длительной выдержки при температуре 400 – 600°С.



а



б

Рисунок 44 – Дифференциальные оже-спектры стали в исходном (а) и охрупченном (б) состояниях

На обоих фрагментах хорошо видны триплет железа, о котором мы говорили выше, и интенсивный пик в низко-

энергетической области. Виден также триплет для хрома. Рисунок показывает, что спектр стали в хрупком состоянии характеризуется не только значительным возрастанием концентрации фосфора на границе зерна, но и увеличением содержания хрома и никеля по сравнению с железом.

6.3 Сканирующая оже-микроскопия

Больше информации можно получить, если воспользоваться модификацией метода ЭОС, известной как сканирующая оже-микроскопия. В этом методе первичный электронный пучок сканирует по поверхности исследуемого образца, и спектр регистрируется в каждой точке дискретного раstra. Если в экспериментальном спектре выделить энергетический интервал, соответствующий определенному атомному компоненту, то таким путем можно получить карту распределения этого компонента на поверхности образца.

Шаг сканирования по поверхности определяется типом электронного источника, энергией электронного пучка и особенностями системы фокусировки. В современных установках можно сфокусировать электронный пучок в пятно на поверхности с линейными размерами порядка 15 нм при энергии пучка 30 кэВ и токе 10^{-10} А . Как видим, в сканирующей оже-микроскопии энергия первичных электронов в несколько раз больше, чем в обычном методе ЭОС, поскольку только при повышенной энергии удается добиться хорошей фокусировки пучка.

Для эксперимента, представленного на рис.44, сравнение карт распределения отдельных компонентов на поверхности образца показывает, что существует сильная корреляция в распределении фосфора и хрома. Это позволяет предположить, что данные компоненты находятся на

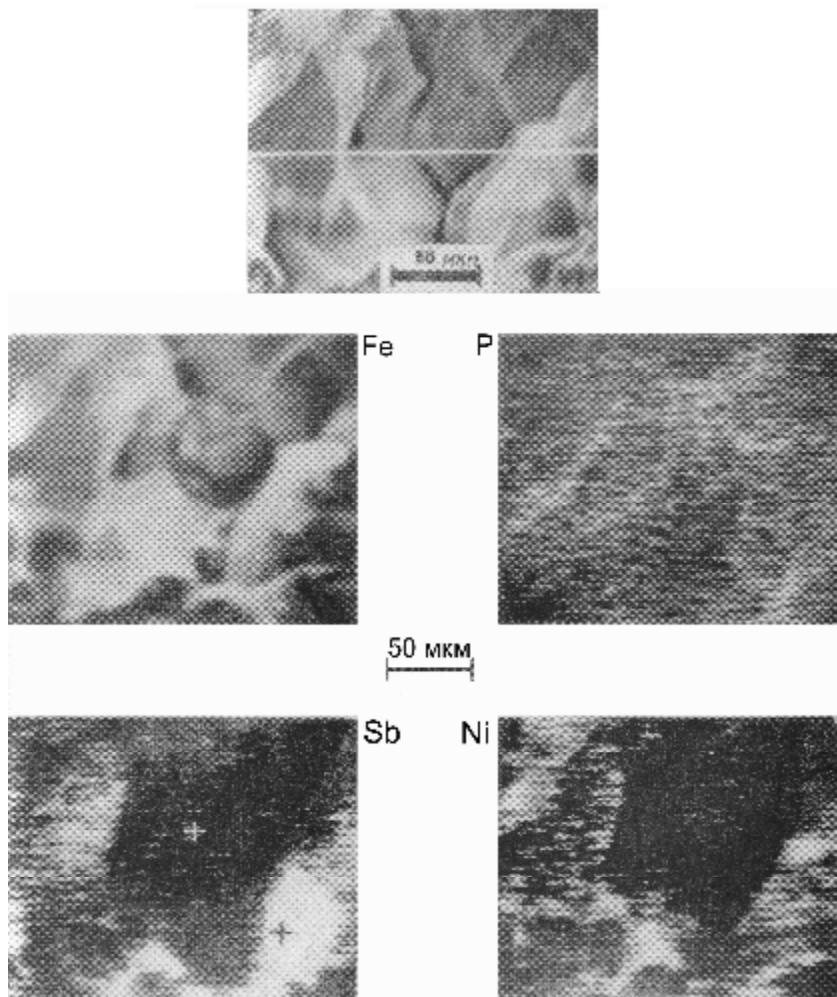


Рисунок 45 – Вверху: микрофотография в режиме регистрации тока мишени, показывающая поверхность излома охрупченной стали марки 3340. Внизу: изображения той же поверхности, полученные в оже-электронах *Fe*, *P*, *Sb* и *Ni*

поверхности не в чистом виде, а в форме химического соединения.

Сканирующая оже-микроскопия позволяет также выяснить, как сегрегация отдельных примесей зависит от структуры границ зерен. На рис. 45 показаны микрофотографии поверхности излома стали марки 3340. На отдельных фрагментах представлены микрофотографии, для получения которых использовались электроны со всеми энергиями (фрагмент вверху) и оже-электроны, испускаемые отдельными атомными компонентами. Из рисунка видно, что фосфор сегрегирует равномерно по всем границам зерен, тогда как никель и сурьма – только на определенных фасетках.

Высокая поверхностная чувствительность метода ЭОС позволяет утверждать, что в рассмотренных примерах примеси действительно присутствуют на границах зерен. Часто важно также знать, как распределение примеси изменяется по мере удаления от поверхности вглубь материала. Метод ЭОС сам по себе не может дать ответа на этот вопрос. Ясно, что если бы мы могли каким-то образом последовательно удалять атомные монослои, то анализ обнажающейся поверхности (например, с помощью ЭОС) позволил бы определить концентрацию примеси на ней, которая соответствовала бы концентрации примеси в исходном образце на некоторой глубине.

Это один из вариантов решения рассматриваемой задачи, которая часто называется задачей профилирования по глубине. Дополнительный вариант состоит в последовательном анализе удаляемого материала. Оба варианта широко используются на практике. Ясно, что их важной составной частью является способ последовательного удаления материала мишени. Чаще всего эта задача решается с помощью распыления твердых тел пучками ионов.

7 РАСПЫЛЕНИЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ И ПОСЛОЙНЫЙ АНАЛИЗ

7.1 Физические механизмы распыления

Согласно определению распыление – это удаление атомов из поверхностных слоев твердого тела при его бомбардировке быстрыми частицами: ионами, атомами, электронами, нейтронами. Это явление было открыто в 1852 году В.Р.Гроувом. Он обнаружил, что в экспериментах с электрическим разрядом в газах на стенках газоразрядной стеклянной трубки образуется металлический налет из материала катода, причем процесс разрушения электрода происходил при температуре, которая значительно ниже точки его плавления. С тех пор было установлено, что распыление играет важную роль во многих процессах, причем с практической точки зрения оно может быть как вредным, так и полезным (табл. 6).

Таблица 6 – Некоторые важные эффекты применения распыления

Область исследования	Процесс / применение	Эффект	Полезность
Энергия синтеза	Взаимодействие плазмы со стенкой	Эрозия первой стенки	–
		Загрязнение плазмы	–
Энергия деления	Лазерное разделение изотопов	Потеря собираемого ^{235}U	–
Микроэлектроника	Осаждение распылением	Изготовление тонких пленок	+
	Травление распылением	Поверхностные структуры	+
Анализ поверхностей	ВИМС и связанные с ним методы	Профили распределения по глубине	+
	Сканирующий ионный микронзонд	Элементарная топография	+

Можно привести множество примеров явлений, для которых распыление является нежелательным эффектом. Так, распыление приводит к разрушению катодов и сеток в газоразрядных трубках и ионных источниках. Распыление является также одной из причин разрушения диафрагм и мишеней в ускорителях и высоковольтных электронных микроскопах. Постепенно деградируют отдельные узлы космических летательных аппаратов, находящиеся под длительным воздействием солнечного ветра. В наше время интерес к распылению объясняется его ролью в управляемом термоядерном синтезе, поскольку распыление приводит как к разрушению поверхности вакуумной камеры (первой стенки), так и к загрязнению плазмы тяжелыми ионами.

С другой стороны, уже первые исследователи обнаружили, что пленки металлов, полученные с помощью распыления, обладают гораздо лучшим качеством, чем пленки, полученные испарением в вакууме. С тех пор распыление ионами нашло много полезных применений и стало незаменимым процессом современной технологии. Одним из важнейших приложений распыления является нанесение тонких пленок на различные подложки. Кроме того, распыление используется для получения атомно-чистых поверхностей, поскольку позволяет удалить даже сильно связанные поверхностные слои. Распыление ионами применяется также в распылительных ионных источниках, при исследовании концентрационных профилей тонких пленок и приповерхностных областей твердых тел, для травления поверхностей в микроэлектронике и т.д.

Для объяснения природы распыления было выдвинуто множество гипотез. Так, предполагалось, что распыление является следствием мгновенного нагрева микроскопического участка мишени отдельным ионом. В других моделях на первый план выдвигалась химическая природа

процесса или предполагалось, что распыление происходит вследствие взрыва поглощенных газов. Во многих моделях в качестве основного механизма рассматривался процесс передачи импульса от налетающего иона атомам мишени и т.д. Такое разнообразие гипотез связано со сложностью явления распыления. По мнению ряда авторов, проблема создания теории распыления, применимой во всех случаях, в настоящее время, по-видимому, принципиально неразрешима.

Тем не менее, общепринято, что существует три основных механизма распыления.

- 1 Столкновительное распыление (называемое также физическим или ионным). Связано с передачей кинетической энергии от падающей частицы атомам твердого тела и является доминирующим в той области энергий бомбардирующих частиц, где преобладают упругие удельные потери энергии падающих частиц – ядерное торможение.
- 2 Распыление вследствие электронных процессов (называемое также неупругим). Обусловлено энергией, затрачиваемой падающими частицами на возбуждение и ионизацию атомов твердого тела. Такие электронные возбуждения возникают в двух случаях: при облучении быстрыми ионами, для которых торможение определяется в основном взаимодействием с электронами среды, и под действием медленного многозарядного иона, у которого велика потенциальная энергия нейтрализации.
- 3 Химическое распыление. Обусловлено химической реакцией падающей частицы с атомами твердого тела с образованием на поверхности летучих соединений, как правило, в виде отдельных насыщенных молекул, которые затем легко десорбируются. Химическое распыление характеризуется очень сильной зависимостью коэффициента распыления от температуры, а процесс

распыления состоит из следующих стадий: имплантации химически активных ионов, образования молекулы и ее десорбции.

При определении распределения концентрации элементов по глубине используются в основном пучки ионов инертных газов. Для таких пучков химические реакции между первичными ионами и атомами твердого тела не происходят, и поэтому химическим механизмом распыления можно пренебречь. Чтобы оценить относительные вклады ионного и электронного механизмов распыления, рассмотрим подробнее общие характеристики процесса взаимодействия быстрого иона с твердым телом.

Судьба налетающего иона в кристалле – это история его замедления от первоначальной кинетической энергии до остановки. Движущийся сквозь вещество ион будет замедляться в результате многочисленных столкновений, в части из которых заметное количество энергии передается атомам мишени, в других – отдельным электронам атомов. Роль столкновений двух этих типов принципиально различна: столкновения с электронами только тормозят движущуюся частицу, в то время как столкновения с атомными остатками могут приводить к выбиванию последних из узлов кристаллической решетки и к рассеянию движущегося иона на большие углы. Если энергия, полученная при столкновении выбитой частицей достаточна велика, то она начинает двигаться в кристалле и обычно определяется как первично выбитый атом (ПВА). ПВА также будет терять свою энергию в столкновениях как с электронами, так и с атомами, что может привести в результате к образованию выбитых атомов второго поколения (вторично выбитых атомов – ВВА) и т.д. Таким образом, в общем случае в результате попадания быстрого иона в твердое тело в последнем возникает каскад столкновений, когда часть атомов мишени приходит в движение (рис. 46).

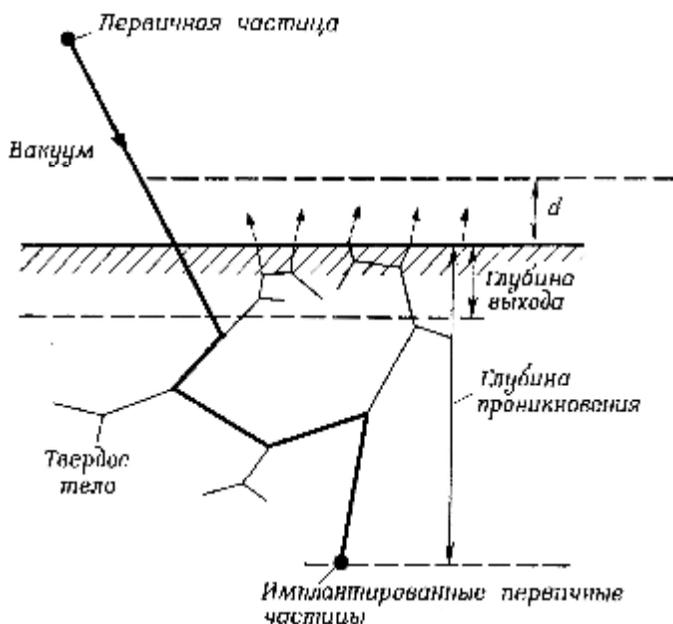


Рисунок 46 – Схема взаимодействия налетающего иона с твердым телом, приводящего к образованию каскада смещений и выходу распыленных частиц

Столкновения, которые испытывает движущаяся частица, можно разделить на два класса: упругие и неупругие. В упругих столкновениях движущаяся частица взаимодействует с атомами, передавая им некоторое количество энергии и теряя такое же количество энергии. Таким образом, под упругим понимают такое столкновение, при котором сохраняется общая кинетическая энергия сталкивающихся частиц. При неупругих столкновениях часть кинетической энергии теряется вследствие электронного возбуждения. В упругих столкновениях достаточно учесть, что электроны частично экранируют заряды ядер и не играют никакой другой роли. Как следствие, в этих столкновениях электронное облако адиабатически реагирует на

сближение двух ядер и не принимает участия в каком-либо процессе возбуждения.

По мере замедления иона относительная роль процессов его взаимодействия соответственно с электронами и атомами мишени будет меняться. При очень больших скоростях все электроны иона будут "содраны" с него, и в веществе будет двигаться "голое" ядро с зарядом Z_1e . Ядро испытывает кулоновские столкновения с электронами мишени и постепенно теряет энергию вплоть до того момента, когда сможет захватить электрон. На этом этапе энергетическими потерями, связанными с ядрами мишени, можно пренебречь, поскольку электроны их сильно экранируют, а пространственная плотность электронов гораздо выше плотности ядер. После этого в веществе будет двигаться и также взаимодействовать с электронами частица с зарядом $(Z_1 - 1)e$ и т.д.

Этот процесс будет продолжаться до тех пор, пока скорость налетающей частицы не станет меньше орбитальной скорости того электрона, который слабее всего связан с ядром. На этом этапе своей истории налетающая частица перестает взаимодействовать исключительно с электронной подсистемой мишени, и появляется упругое взаимодействие с атомами мишени. В конце концов налетающая частица полностью останавливается в мишени исключительно в результате таких упругих столкновений, образуя межзельевый атом, если атомы налетающей частицы и мишени одинаковы, или примесный атом, если атом налетающей частицы отличается от атомов мишени (рис. 46).

Таким образом, неупругие столкновения более вероятны, когда налетающая частица имеет большую энергию, а упругие столкновения приобретают большее значение после того, как движение частицы замедлилось. Переход от неупругих к упругим столкновениям происходит постепенно, но все же можно сформулировать следующее поло-

жение. Если движущаяся частица имеет скорость значительно меньшую, чем электрон мишени, то этот электрон при столкновении обычно будет вести себя адиабатически, т.е. останется в невозбужденном состоянии. Если движущаяся частица имеет скорость, равную или большую, чем скорость электрона, то становится возможным электронное возбуждение. Рассуждая подобным образом, можно определить граничную энергию E_i . Если движущийся атом имеет энергию $E < E_i$, то он будет расходовать лишь незначительную часть своей энергии на ионизацию. Если же $E \geq E_i$, то ионизационные потери будут значительно превышать расход энергии на упругие столкновения.

Для тяжелых заряженных частиц процессы ионизации оказываются наиболее существенными при энергии ≥ 10 кэВ/нуклон. Поэтому при тех энергиях ионных пучков, которые используются в послойном анализе, преобладающими являются упругие потери энергии падающих частиц. Соответственно основным механизмом распыления в этом случае является столкновительное распыление.

Теории столкновительного распыления основаны на рассмотрении каскадов упругих столкновений в твердых телах, вызванных передачей кинетической энергии от налетающей частицы атомам твердого тела. В зависимости от характерных особенностей таких каскадов – их размеров, формы, плотности смещенных атомов – выделяют несколько режимов распыления. Условия, при которых доминирует тот или иной тип каскадов, зависят от ряда физических параметров, из которых важнейшим является соотношение между массами сталкивающихся частиц.

В настоящее время твердо установлено, что распыление твердых тел ионами инертных газов является результатом независимых парных столкновений. Для поликристаллических образцов вполне адекватной оказывается модель аморфной мишени, так что кристалличность в сред-

нем относительно не существенна. При распылении монокристаллов наблюдается ряд кристаллографических эффектов, для которых приближение независимых парных столкновений становится неприемлемым. В этих эффектах налетающая частица может когерентно взаимодействовать со многими атомами мишени. Такие кристаллографические эффекты находят широкое применение при исследованиях поверхности.

Если временно исключить их, то судьба отдельной движущейся в веществе частицы представляет собой последовательность парных столкновений, для каждого из которых справедливы следующие приближения.

- 1 Поскольку длины волн де Бройля обеих сталкивающихся частиц пренебрежимо малы по сравнению с типичным межатомным расстоянием, то взаимодействие между ними можно адекватно описать в рамках классической механики.
- 2 Так как время взаимодействия много меньше периода тепловых колебаний атома, то можно считать, что последний до столкновения покоился.
- 3 И, наконец, поскольку средняя передаваемая при столкновении энергия много больше энергии связи атома в решетке, то процесс взаимодействия можно рассматривать как классическое столкновение двух свободных тел, одно из которых до столкновения покоилось.

В соответствии с принципом Галилея законы, описывающие упругое столкновение двух классических частиц, инвариантны относительно выбора инерциальной системы отсчета. На практике наиболее широко используются две такие системы: лабораторная система (*Л-система*) и система центра масс (*Ц-система*), в которой центр инерции обеих частиц покоится. Будем отличать значения величин в этой системе индексом 0 .

В *Л-системе* положение центра масс определяется

вектором

$$\mathbf{R} = \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2}. \quad (7.1)$$

Соответственно координаты одной и той же точки в \mathcal{L} - и \mathcal{C} -системах связаны соотношением

$$\mathbf{r} = \mathbf{R} + \mathbf{r}_0. \quad (7.2)$$

Отсюда

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_{10} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{R} &= \frac{m_2}{m_1 + m_2} (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2), \\ \mathbf{r}_{20} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{R} &= -\frac{m_1}{m_1 + m_2} (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2). \end{aligned} \quad (7.3)$$

Дифференцируя обе части этих соотношений по времени, получим аналогичное соотношение для скоростей

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_{10} &= \frac{m_2}{m_1 + m_2} \mathbf{v}, \\ \mathbf{v}_{20} &= -\frac{m_1}{m_1 + m_2} \mathbf{v}, \end{aligned} \quad (7.4)$$

где $\mathbf{v} = \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2$ – вектор скорости относительного движения частиц.

В \mathcal{C} -системе импульсы обеих частиц до столкновения равны по величине и противоположны по направлению. В силу закона сохранения импульса они остаются такими же и после столкновения, а поскольку мы рассматриваем упругое столкновение, то, как нетрудно показать, после столкновения остаются неизменными и абсолютные вели-

чины импульсов. Таким образом, результат столкновения сводится в \mathcal{C} -системе к повороту скоростей обеих частиц, остающихся взаимно противоположными и неизменными по величине. Если обозначить посредством \mathbf{n}_0 единичный вектор в направлении скорости первой частицы после столкновения, то скорости обеих частиц после столкновения (отметим их штрихами) будут:

$$\begin{aligned}\mathbf{v}'_{10} &= \frac{m_2}{m_1 + m_2} v \mathbf{n}_0, \\ \mathbf{v}'_{20} &= -\frac{m_1}{m_1 + m_2} v \mathbf{n}_0.\end{aligned}\tag{7.5}$$

Чтобы вернуться в \mathcal{L} -систему, добавим к этим выражениям скорость центра масс. В результате получаем следующее выражение для скоростей частиц в \mathcal{L} -системе после столкновения:

$$\begin{aligned}\mathbf{v}'_1 &= \frac{m_2}{m_1 + m_2} v \mathbf{n}_0 + \frac{m_1 \mathbf{v}_1 + m_2 \mathbf{v}_2}{m_1 + m_2}, \\ \mathbf{v}'_2 &= -\frac{m_1}{m_1 + m_2} v \mathbf{n}_0 + \frac{m_1 \mathbf{v}_1 + m_2 \mathbf{v}_2}{m_1 + m_2}.\end{aligned}\tag{7.6}$$

Полученные результаты можно интерпретировать геометрически. При этом удобнее перейти от скоростей к импульсам. Умножив равенства (7.6) соответственно на m_1 и m_2 , получим:

$$\begin{aligned}\mathbf{p}'_1 &= m v \mathbf{n}_0 + \frac{m_1}{m_1 + m_2} (\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2), \\ \mathbf{p}'_2 &= -m v \mathbf{n}_0 + \frac{m_2}{m_1 + m_2} (\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2),\end{aligned}\tag{7.7}$$

где

$$m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (7.8)$$

– приведенная масса. Построим окружность с радиусом μv и произведем указанное на рис. 47 построение. Если единичный вектор \mathbf{n}_0 направлен вдоль OC , то векторы AC и CB дают соответственно импульсы \mathbf{p}'_1 и \mathbf{p}'_2 . Для заданных импульсов \mathbf{p}_1 и \mathbf{p}_2 частиц до столкновения радиус окружности и положение точек A и B неизменны. Поскольку в C -системе направление скорости первой частицы после столкновения может быть любым, то также любым может быть и положение точки C на окружности.

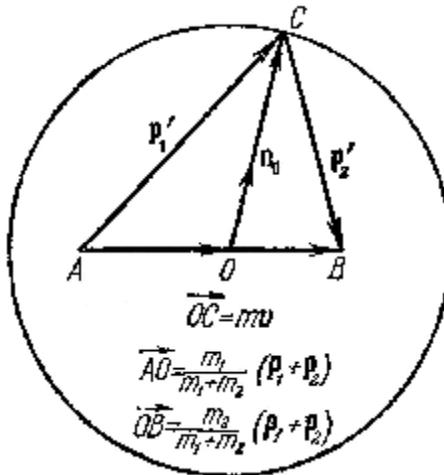


Рисунок 47 – Векторная диаграмма, иллюстрирующая соотношение между импульсами частиц до и после упругого столкновения

Если плотность смещенных атомов невелика, и

отдельные ветви каскада не перекрываются, то в большинстве случаев атом мишени до столкновения покатится в L -системе. В этом случае

$$\vec{OB} = m\vec{v}, \quad (7.9)$$

т.е. длина вектора \vec{OB} совпадает с радиусом, и точка B лежит на окружности. Поскольку всегда

$$\vec{AB} = \vec{AO} + \vec{OB} = \vec{p}_1 + \vec{p}_2, \quad (7.10)$$

то в рассматриваемом случае вектор \vec{AB} совпадает с импульсом \vec{p}_1 первой частицы до столкновения. Легко получить следующее соотношение между длиной вектора \vec{AB} и радиусом окружности на рис. 47:

$$m\vec{v} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} v_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} p_1 = \frac{1}{1 + \frac{m_1}{m_2}} p_1,$$

и, следовательно,

$$p_1 = \left(1 + \frac{m_1}{m_2} \right) m\vec{v}.$$

Поэтому

$$\text{при } m_1 < m_2: \quad p_1 < 2m\vec{v},$$

и точка A лежит внутри, а

$$\text{при } m_1 > m_2: \quad p_1 > 2m\vec{v},$$

и точка A лежит вне окружности. Соответствующие диаграммы показаны на рис. 48. В рассматриваемом случае в L -системе естественным образом выделяется прямая – направление движения налетающей частицы, от которой обычно отсчитываются угол рассеяния θ_1 и угол отдачи θ_2 . Как и на рис. 47, угол χ представляет собой угол поворота первой частицы в системе центра инерции относительно суммарного импульса системы до столкновения, который в данном случае совпадает с \mathbf{p}_1 .

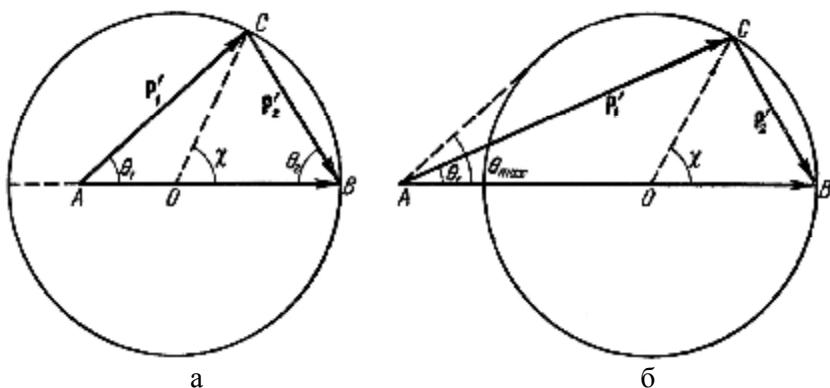


Рисунок 48 – Векторная диаграмма для случая рассеяния частицы 1 на первоначально неподвижной в L -системе частице 2:

а – $m_1 < m_2$ б – $m_1 > m_2$; $AB = \mathbf{p}_1$; $AO/OB = m_1/m_2$

Векторные диаграммы позволяют получить ряд важных заключений о рассеянии налетающей частицы на первоначально неподвижной мишени. Для удобства будем в дальнейшем условно называть их соответственно ионом и атомом.

Во-первых, из рис. 48 видно, что при $m_1 < m_2$, т.е. при рассеянии иона на более тяжелом атоме, угол θ_1 может принимать любое значение в интервале от $[0, \pi]$, т.е. более легкая частица может рассеяться на любой угол, в том числе и назад. При столкновении частиц с одинаковыми мас-

сами не только точка B , но и точка A лежит на окружности (рис. 48). В результате несложных вычислений можно показать, что в этом случае возможные значения угла θ_1 ограничены интервалом $[0, \pi/2]$. И, наконец, в случае $m_1 > m_2$ угол рассеяния налетающей частицы не может превысить некоторого максимального значения $\theta_{1\max}$, соответствующего такому положению точки C (рис. 48 б), при котором прямая AC касается окружности. При этом

$$\sin q_{1\max} = \frac{m_2}{m_1}. \quad (7.11)$$

Таким образом, более тяжелая частица не может рассеяться назад в результате единственного упругого столкновения. Выше мы говорили, что столкновения с электронами только тормозят движущийся ион, но не могут существенно изменить направление его движения. Действительно, даже для самого легкого иона – протона – из формулы (7.11) следует, что $\theta_{1\max} \approx 0,03^\circ$. Для остальных ионов этот угол будет намного меньше.

Очевидно, что сумма

$$q_1 + q_2$$

равна углу между векторами \mathbf{p}'_1 и \mathbf{p}'_2 , то есть представляет собой угол разлета частиц после столкновения. Из рис. 48 видно, что

$$\begin{aligned} q_1 + q_2 &> \frac{p}{2} \quad \text{при} \quad m_1 < m_2, \\ q_1 + q_2 &< \frac{p}{2} \quad \text{при} \quad m_1 > m_2, \\ q_1 + q_2 &= \frac{p}{2} \quad \text{при} \quad m_1 = m_2, \end{aligned} \quad (7.12)$$

т.е. частицы равных масс разлетаются после столкновения под прямым углом друг к другу. Такой случай особенно часто встречается при распылении однокомпонентных мишеней. Это второе заключение, которое можно сделать на основе векторных диаграмм.

И, наконец, третье заключение относится к энергиям рассеянных частиц. Однако при его рассмотрении удобно анализировать не только векторные диаграммы, которые, по сути, являются следствием законов сохранения энергии и импульса, но дополнить их определенным алгебраическим анализом, который опирается на эти же законы сохранения.

При рассеянии иона на первоначально неподвижном атоме движение частиц имеет плоский характер и происходит в так называемой орбитальной плоскости. Поэтому закон сохранения импульса можно записать в виде двух уравнений, выражающих сохранение компонент импульса всей системы в направлениях параллельных и перпендикулярных вектору \mathbf{p}_1 . Переменными в этих уравнениях, кроме скоростей v'_1, v'_2 , являются также углы θ_1 и θ_2 . Вместе с законом сохранения энергии получаем систему из трех уравнений относительно четырех неизвестных, из которой можно исключить любые два из них. Так, исключив v'_2 и θ_2 , после несложных преобразований получим формулу, выражающую зависимость энергии E'_1 рассеянного иона от угла рассеяния

$$E'_1 = K(q_1; m_1, m_2) E_1, \quad (7.13)$$

где

$$K(q_1; m_1, m_2) \equiv \frac{E'_1}{E_1} = \left[\frac{m_1 \cos q_1 \pm \sqrt{m_2^2 - m_1^2 \sin^2 q_1}}{m_1 + m_2} \right]^2 \quad (7.14)$$

– так называемый кинематический множитель, который, как легко видеть из (7.14), зависит лишь от отношения масс сталкивающихся частиц. Из рис. 48 б видно, что существуют две пары частиц с различными динамическими переменными \mathbf{p}'_1 и \mathbf{p}'_2 , для которых углы рассеяния совпадают, а углы отдачи – нет. Другими словами, для данного угла рассеяния $\theta_1 < \theta_{1\max}$ существуют две частицы с различными импульсами \mathbf{p}'_1 , которые будут рассеяны на этот угол. У этих частиц будут различными и энергии E'_1 . Поэтому для $m_1 > m_2$ и $\theta_1 < \theta_{1\max}$ в формуле (7.14) действительны оба знака. При $m_1 < m_2$ подобной двузначности не существует и в (7.14) действителен только знак "+".

На рис. 49 показан график кинематического множителя для $m_1 \leq m_2$. Очевидно, что для упругого рассеяния энергия, теряемая в столкновении налетающим ионом,

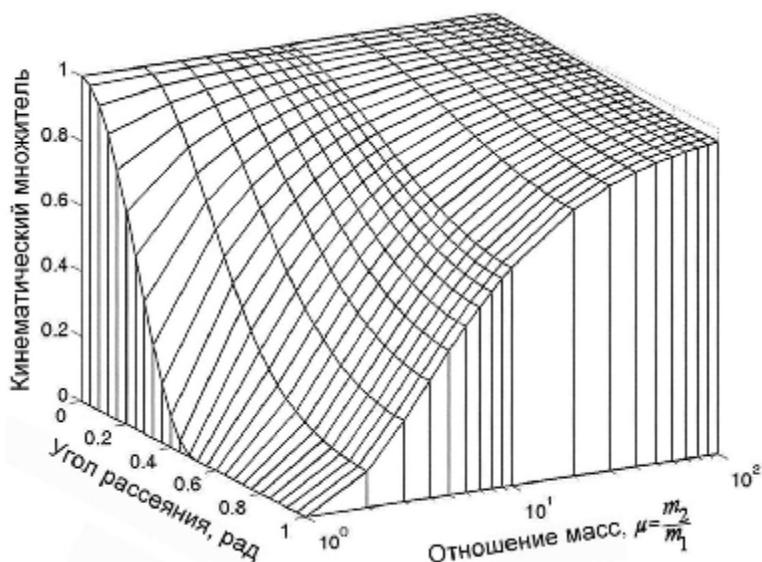


Рисунок 49 – Кинематический множитель (7.14) для $m_1 \leq m_2$

равна энергии, приобретаемой первоначально неподвижным атомом. Поэтому максимальная энергия, которую может получить такой атом, равна максимальной энергии, которую в результате столкновения может потерять ион. Как видно из рис. 49, для более легкого иона такая ситуация реализуется для $\theta_1 = \pi$, т.е. при рассеянии назад. Векторная диаграмма на рис. 48 а наглядно демонстрирует, что в этом случае угол отдачи $\theta_2 = 0$, вектор \mathbf{p}'_2 параллелен \mathbf{p}_1 и совпадает с диаметром окружности, т.е.

$$p'_{2\max} = 2mv = \frac{2m_1 m_2}{m_1 + m_2} v_1. \quad (7.15)$$

Поэтому

$$E'_{2\max} = \frac{(p'_{2\max})^2}{2m_2} = \frac{1}{2m_2} \frac{4m_1^2 m_2^2}{(m_1 + m_2)^2} v_1^2 = \frac{4m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} E_1. \quad (7.16)$$

Точно какой же будет максимальная энергия, получаемая первоначально неподвижным атомом и при $m_1 > m_2$, однако, как видно из векторной диаграммы на рис. 48 б, в данном случае такая ситуация реализуется при $\theta_1 = 0$. При этом более тяжелый ион испытывает лобовое столкновения и продолжает двигаться в первоначальном направлении. Выражение (7.16) формально можно обобщить и на случай столкновения частиц равных масс. Очевидно, что при лобовом столкновении налетающий ион передает всю свою энергию неподвижному атому и останавливается, так что в этом случае угол рассеяния иона не определен. Атом же будет двигаться в том же направлении и с той же энергией, т.е. $E'_{2\max} = E_1$. Такой же результат получается и из (7.16).

Из (7.14) следует, что при любом соотношении масс сталкивающихся частиц

$$E'_{1\min} = \left(\frac{m_2 - m_1}{m_1 + m_2} \right)^2 E_1. \quad (7.17)$$

Легко проверить, что для упругого рассеяния

$$E'_{1\min} + E'_{2\max} = E_1.$$

Формулу (7.16) можно также получить, если из введенной выше системы из трех уравнений исключить неизвестные v'_1 и θ_1 . В результате получим выражение, определяющее зависимость энергии атома от угла отдачи

$$E'_2 = \frac{4m_1m_2}{(m_1 + m_2)^2} \cos^2 q_2 E_1. \quad (7.18)$$

Следовательно,

$$E'_{2\max} = \frac{4m_1m_2}{(m_1 + m_2)^2} E_1 = f(m_1, m_2) E_1, \quad (7.19)$$

и эту энергию первоначально неподвижный атом получает при $\theta_2 = 0$.

Легко видеть, что функция

$$f(m_1, m_2) = \frac{4m_1m_2}{(m_1 + m_2)^2} = \frac{4 \frac{m_1}{m_2}}{\left(\frac{m_1}{m_2} + 1 \right)^2} = \frac{4 \frac{m_2}{m_1}}{\left(1 + \frac{m_2}{m_1} \right)^2} \quad (7.20)$$

для двух частиц заданных масс имеет одно и то же значение независимо от того, какая из частиц движется, а какая изначально находится в покое. Поэтому, например, при

упругом рассеянии электрона на самом легком из атомов – атоме водорода – максимальная доля энергии, которую электрон может передать атому, не превышает $\approx 0,002$. Точно также каждый из протонов пучка при упругом рассеянии на электронах твердого тела будет терять энергию очень малыми порциями, т.е. будет испытывать действие приблизительно непрерывной силы трения.

Эти заключения позволяют лучше понять три следующих режима, которые выделяют в столкновительном распылении (рис. 50).

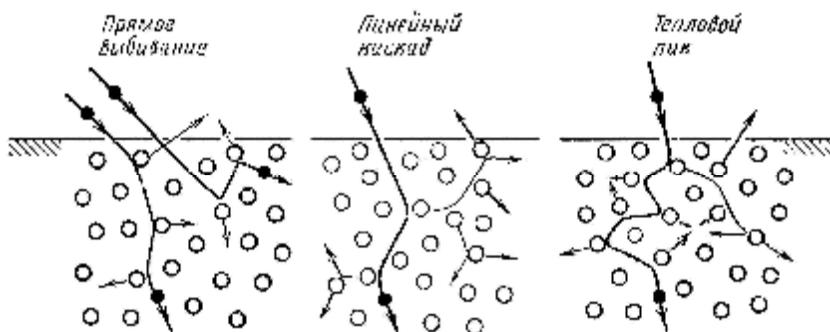


Рисунок 50 – Режимы столкновительного распыления

- 1 *Режим прямого выбивания.* Возникает вблизи порога распыления в случае бомбардировки мишеней легкими ионами и скользящего падения ионов на мишень. Ясно, что легкий ион может передать лишь небольшую часть своей энергии атому, и поэтому при низких энергиях протяженность каскадов невелика. В этой ситуации распыляться будут в основном первично выбитые атомы.
- 2 *Режим линейных каскадов.* Реализуется для всех ионов, кроме самых тяжелых, с энергиями от единиц до десятков кэВ. Плотность распределения выбитых атомов невелика, так что доминируют столкновения с непод-

вижными атомами мишени, тогда как столкновения движущихся атомов между собой происходят редко. Распыление происходит, когда ветви каскадов пересекают поверхность мишени.

3 *Режим нелинейных каскадов (тепловых пиков)*. Характерен для ионов с большими массами и для молекулярных ионов. В первом случае очень велико сечение рассеяния, и поэтому велика и плотность распределения ПВА вдоль траектории тяжелого иона. Во втором случае сечение рассеяния может быть небольшим, однако движение молекулы можно рассматривать как когерентное одновременное движение большого числа близко расположенных ионов. В результате плотность распределения атомов отдачи настолько высока, что большинство атомов внутри некоторого объема (объема теплового пика) находится в движении.

Основной параметр, который характеризует эрозию поверхности при распылении, – это коэффициент распыления Y , определяемый как среднее число атомов, удаляемых с поверхности твердого тела одной падающей первичной частицей,

$$Y = \frac{\text{Среднее число вылетающих атомов}}{\text{Налетающая частица}}. \quad (7.21)$$

Его имеет смысл вводить тогда, когда число удаляемых атомов пропорционально числу падающих частиц. Это условие будет заведомо выполняться, если каждая из падающих частиц инициирует в мишени процесс, который не зависит от подобных процессов, инициируемых другими частицами. Опыт показывает, что это условие почти всегда выполняется. Отклонения наблюдаются в случае таких первичных частиц, как молекулярные ионы, при энергиях >10 кэВ, когда из-за эффекта теплового пика коэффициент

распыления может зависеть от числа атомов в молекуле.

При ионном распылении одноэлементных твердых тел коэффициент распыления может изменяться от 0 до 100. Однако если исключить из рассмотрения легкие ионы, то типичные значения коэффициента распыления лежат в интервале 1 – 5.

Из общих соображений ясно, что коэффициент распыления должен зависеть – с одной стороны – от характеристик пучка: энергии, массы первичных частиц и угла их падения на поверхность, а с другой – от характеристик мишени: массы атомов, кристаллического состояния твердого тела, ориентации кристалла и от поверхностной энергии связи мишени. От температуры же коэффициент распыления практически не зависит.

При энергиях, меньших порогового значения, распыление отсутствует. Для падения по нормали порог лежит в интервале 20 – 40 эВ. Выше порога коэффициенты распыления вначале увеличиваются с ростом энергии первичных частиц. В интервале от 5 до 50 кэВ они проходят через широкий максимум, а при дальнейшем росте энергии – убывают (рис. 51). Такое уменьшение связано с большей

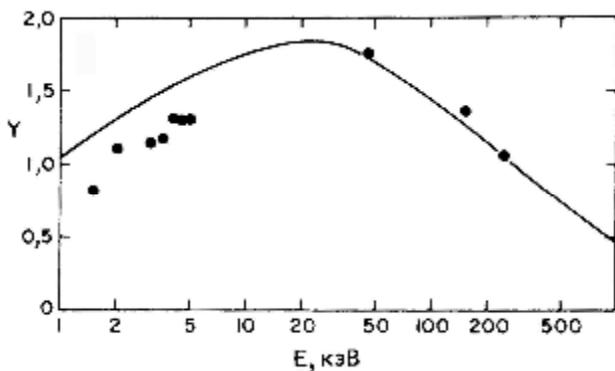


Рисунок 51 – Зависимость коэффициента распыления Si от энергии налетающих ионов Ar . Сплошная кривая – результаты теоретического расчета, точки (•) – экспериментальные данные

глубиной проникновения ионов в твердое тело и меньшим выделением энергии в поверхностных слоях. Для частицы с большей массой коэффициент распыления обычно больше, чем для легких ионов.

Зависимость коэффициента распыления тяжелыми ионами с энергией в десятки килоэлектронвольт от угла падения проиллюстрирована на рис. 52. В большинстве случаев коэффициент распыления достигает максимума при углах от 60° до 80° , а при бóльших углах быстро уменьшается. Существующие теоретические модели качественно правильно описывают возрастающую ветвь этой кривой, предсказывая зависимость вида

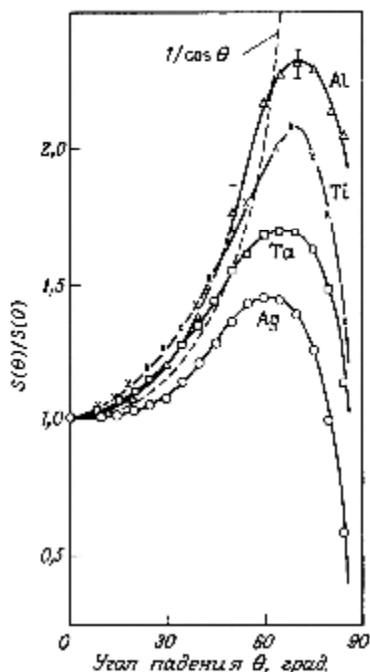


Рисунок 52 – Зависимость коэффициентов распыления от угла падения пучка ионов для различных материалов под действием ионов Ar^+ с энергией 105 кэВ

$$Y(q) = Y(0^0) \frac{1}{\cos q} \quad (7.22)$$

или более быстрое изменение с углом.

Качественно такой ход кривой можно объяснить, анализируя анизотропию каскада смещений. На рис. 53 приведены результаты компьютерного эксперимента, в котором изучалось распыление алюминия ионами галлия с энергией 40 кэВ. Показаны траектории 90 ионов галлия (темные следы) и образовавшихся атомов отдачи алюминия (штриховой фон).

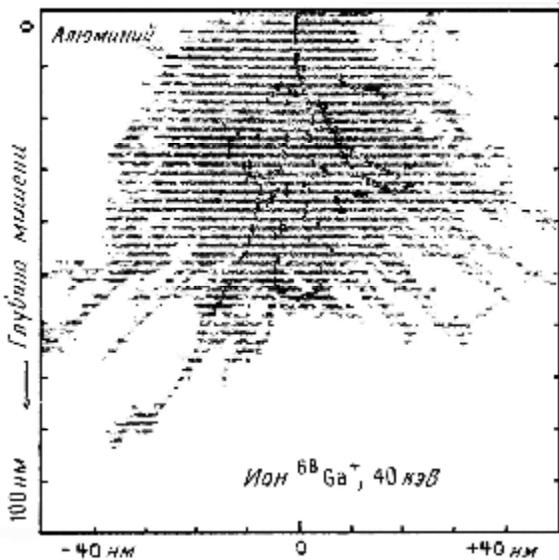


Рисунок 53 – Результаты компьютерного моделирования процесса распространения ионов *Ga* в *Al*

(штриховой фон). Из рис. 53 видно, что при нормальном падении лишь небольшая часть ветвей различных каскадов смещения достигает поверхности мишени и может привести к ее распылению. Если постепенно увеличивать угол падения, то число ветвей различных каскадов, достигаю-

щих поверхности, будет возрастать. Другими словами, при увеличении θ глубина проникновения иона в поверхность уменьшится на $\cos \theta$, и поэтому каскад смещения в целом будет сконцентрирован в области поверхности. Такое объяснение вполне приемлемо, если рассматривается распространение пучка в аморфной мишени, поскольку в этом случае вид каскадов при изменении угла θ остается неизменным.

Если бы механизм распыления был тем же самым для всех углов падения, то коэффициент распыления представлял бы монотонную функцию угла θ . Однако для углов падения, близких к 90° (т.е. в области геометрии скользящих углов), резко возрастает вероятность упругого отражения падающего иона от поверхности мишени. В результате падающие ионы рассеиваются на поверхности и не проникают в нее. Кроме того, поскольку ионы рассеиваются на малые углы, энергия отдачи поверхностных атомов мала (рис. 49) и недостаточна для получения каскада смещения. Вследствие этого меняется механизм распыления – все большую роль приобретают процессы прямого выбивания. Совместное действие этих факторов приводит к тому, что коэффициент распыления в области 60° – 80° достигает максимума, а при дальнейшем увеличении угла падения – резко убывает.

Одной из важнейших характеристик мишени, которая влияет на величину коэффициента распыления, является поверхностная энергия связи, т.е. высота того потенциального барьера, который должен преодолеть вышедший из мишени атом, чтобы покинуть твердое тело. Эта энергия определяется атомной и электронной структурой поверхности, и для разных поверхностных плоскостей (рис. 13) будет различной. В результате будут различными и коэффициенты распыления различных зерен поликристаллической первоначально плоской мишени. Это обстоятельство

является одной из причин образования топографического рельефа, который часто наблюдается при распылении тяжелыми ионами.

В настоящее время общепризнано, что взаимодействие ионов с твердым телом неизбежно приводит к изменению морфологии поверхности. Однако тип этих изменений и их величина сильно зависят от конкретных условий. Очевидно, что с макроскопической точки зрения распыление приводит к эрозии мишени. Если бы мишень была однородной и аморфной, а поток ионов – моноэнергетическим и однородным, то можно было бы ожидать равномерной эрозии материала, при которой первоначально плоская поверхность и в ходе ионной бомбардировки остается макроскопически плоской.

Однако реальные мишени очень редко бывают аморфными и однородными. Чаще всего мишень представляет поликристалл, т.е. состоит из совокупности различным образом ориентированных зерен, разделенных двумерными дефектами кристаллического строения – межзеренными границами. Кроме этих дефектов, на поверхность мишени могут выходить одномерные дефекты – дислокации, или присутствовать нульмерные дефекты в виде, например, примесных атомов. Дефекты могут возникать и в процессе бомбардировки. Следствием этого является то, что первоначально плоская поверхность не остается плоской в ходе бомбардировки – на ней появляется множество впадин и выступов неправильной формы. Отчасти они возникают из-за различия коэффициентов распыления зерен разной ориентации, а отчасти из-за наличия дефектов.

Существует большое разнообразие различных элементов рельефа, которые могут развиваться на поверхности твердого тела в результате ионной бомбардировки. Во многих экспериментах наблюдалось образование конусов или пирамид (рис. 54).

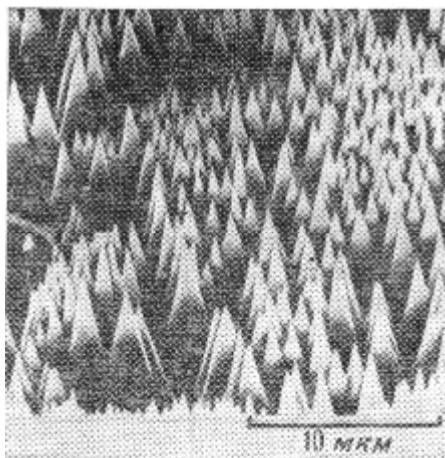


Рисунок 54 – Покрытая пирамидами (11 3 1)-грань меди, образовавшаяся в результате бомбардировки ионами аргона с энергией 40 кэВ. Чистота меди 99,999 %

Было установлено, что очень часто причиной возникновения конических образований может быть присутствие на поверхности примеси с коэффициентом распыления меньшим, чем у матрицы. Такая труднораспыляемая примесь создает поверхностную неоднородность. Поскольку коэффициент распыления зависит от угла падения ионов, то в процессе облучения ионами вблизи такой примеси формируется элемент рельефа в виде конической формы. На рис. 55 показана возможная схема этого процесса.

Процесс формирования рельефа поверхности в результате ионной бомбардировки иногда носит немонотонный характер. Так, при флюенсах ионов в интервале 10^{16} – 10^{17} $см^{-2}$ может происходить сглаживание поверхностей, первоначально обладающих некоторой шероховатостью. При более высоких флюенсах, когда внутри кристалла накапливается достаточно большое количество радиационных дефектов и возникают локальные вариации коэффици-

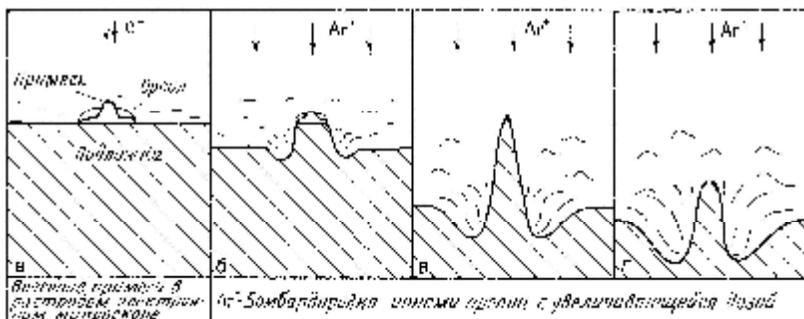


Рисунок 55 – Схематическое представление процесса формирования конуса и канавки из-за наличия на границе примеси

ента распыления, на поверхности начинает развиваться рельеф. Одной из возможных причин этого являются механические напряжения вблизи дефектов, которые приводят к уменьшению поверхностной энергии связи и, как следствие, – к увеличению коэффициента распыления. Однако если поверхность подготовлена не очень тщательно и изначально содержит большое число макроскопических нарушений (типа царапин), то ее шероховатость в процессе ионного облучения монотонно усиливается в результате развития гребней, конусов, канавок и ямок.

7.2 Глубинное профилирование с помощью электронной оже-спектроскопии

В целом морфологические изменения поверхности затрудняют интерпретацию данных при исследовании профилей концентрации путем послойного распыления твердого тела.

Очевидно, что задача определения профиля концентрации по глубине имеет смысл лишь применительно к многокомпонентным твердым телам. Однако если для ее

решения использовать поверхностно чувствительные методы анализа в сочетании с послойным удалением вещества мишени, то при этом часто приходится сталкиваться с еще одним осложнением, которое называется преимущественным распылением одного компонента по отношению к другому. Суть его состоит в том, что при бомбардировке поверхности многокомпонентной мишени компоненты с различными массами распыляются непропорционально их атомным концентрациям на поверхности. Другими словами, если выполнить анализ распыленного вещества, то в нем отношение концентраций компонентов не будет совпадать с соответствующим отношением на поверхности.

Рассмотрим явление преимущественного распыления на простейшем примере однородной двухкомпонентной однофазной мишени, в которой концентрации компонентов A и B в объеме составляют соответственно C_A^b и C_B^b . В разделе 4 отмечалось, что в результате поверхностной сегрегации соответствующие концентрации на поверхности C_A^s и C_B^s могут не совпадать с C_A^b и C_B^b . Будем для простоты пренебрегать возможностью подобной сегрегации.

При преимущественном распылении концентрации компонентов на поверхности будут меняться со временем. Совместим начало отсчета времени с началом ионной бомбардировки. Тогда в рамках принятых приближений $C_A^s(0) = C_A^b$, $C_B^s(0) = C_B^b$ и

$$\frac{C_A^s(0)}{C_B^s(0)} = \frac{C_A^b}{C_B^b}. \quad (7.23)$$

Для двухкомпонентной мишени можно обычным образом определить коэффициент распыления Y (7.21), который в этом случае называется полным коэффициентом распыления и представляет собой среднее число распы-

ленных атомов, приходящееся на одну первичную (падающую) частицу. При этом учитываются все удаленные атомы независимо от их типа. Если же удаленные атомы разделить по типу, то полный коэффициент распыления можно представить в виде суммы так называемых парциальных коэффициентов распыления

$$Y = \sum_{i=A,B} Y_i, \quad (7.24)$$

где Y_i представляет собой среднее число распыленных атомов типа i , приходящихся на одну первичную частицу.

Если бы процесс распыления для всех атомов проходил одинаково, то для любого i мы могли бы записать

$$Y_i(t) = K C_i^s(t), \quad (7.25)$$

где K – коэффициент пропорциональности, не зависящий от типа атома. Действительно, процесс распыления можно представить в виде последовательности испытаний, состоящих в попадании первичной частицы в случайную точку на поверхности мишени. Если бы процесс распространения каскада смещений (следствием которого и является распыление мишени) не зависел от типа атома, то вероятность выбивания атома i зависела бы только от концентрации $C_i^s(t)$ и было бы справедливым соотношение (7.25).

Однако, как мы уже знаем, формирование каскада смещений сильно зависит от массы движущейся частицы (например, рис. 50). Поэтому ветви каскада, порождаемые легким и тяжелым атомными компонентами, также будут различаться между собой. Так, пробег атомов с меньшей массой в твердом теле больше, нежели тяжелых атомов. Поэтому можно ожидать, что на показанную на рис. 46 глубину выхода (т.е. на глубину, на которой находились распыленные частицы до их эмиссии) чаще будут заходить

ветви каскада, порождаемые легкими атомами. Кроме того, доля энергии, которую такой движущейся легкий атом может передать более тяжелому компоненту, много меньше энергии, которая может быть передана первоначально неподвижному легкому атому. Все это часто приводит к преимущественному распылению легких атомов с поверхности и к их обеднению в зоне максимума поглощенной энергии.

Как следствие, в соотношении (7.25) коэффициент пропорциональности в общем случае зависит от типа атома, т.е.

$$Y_i(t) = Y_i^c C_i^s(t), \quad (7.26)$$

где Y_i^c – коэффициент распыления компонента. Если взять два компонента с одинаковой концентрацией, то различие в их коэффициентах распыления будет отражать различие в эффективности распыления этих компонентов. Следствием этого и является преимущественное удаление одного компонента по отношению к другому.

Пусть для определенности эффективнее распыляется компонент А, т.е. $Y_A^c > Y_B^c$. Тогда

$$\frac{Y_A(0)}{Y_B(0)} = \frac{Y_A^c C_A^s(0)}{Y_B^c C_B^s(0)} = \frac{Y_A^c C_A^b}{Y_B^c C_B^b} > \frac{C_A^b}{C_B^b}, \quad (7.27)$$

т.е. в начальный момент времени отношение парциальных коэффициентов распыления компонент отличается от отношения их объемных концентраций. Поэтому если анализировать состав распыленного вещества, то результаты не будут отражать состава мишени.

Преимущественное распыление приводит к образованию так называемого измененного слоя, который пред-

ставляет собой слой, примыкающий к поверхности, с составом, отличным от состава в объеме. Толщина измененного слоя значительно больше глубины, из которой распыляются атомы (верхние два-три атомных монослоя), и в большинстве случаев сравнима с пробегом первичных частиц. При достаточно низких температурах, когда диффузия подавлена, со временем возникает стационарное состояние, когда измененный слой сохраняет определенную толщину.

В рассматриваемом примере будет происходить обеднение измененного слоя компонентом A и одновременное обогащение компонентом B . В результате отношение

$$\frac{Y_A(t)}{Y_B(t)} = \frac{Y_A^c C_A^s(t)}{Y_B^c C_B^s(t)} \quad (7.28)$$

будет монотонно уменьшаться. По самому определению, стационарное состояние означает независимость от времени. Поэтому при достижении стационарного состояния рассматриваемое отношение должно сходиться к постоянному значению. Величину этого постоянного значения можно найти на основании закона сохранения массы. Ясно, что по прошествии достаточно большого промежутка времени, будет происходить стационарный процесс эрозии образца, при котором отношение парциальных коэффициентов распыления должно совпадать с отношением объемных концентраций, т.е.

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{Y_A(t)}{Y_B(t)} = \frac{Y_A(\infty)}{Y_B(\infty)} = \frac{C_A^b}{C_B^b}. \quad (7.29)$$

Зависимость от времени парциальных коэффициентов распыления может быть измерена экспериментально, и

на рис. 56 показан пример подобной зависимости для силицида платины. В эксперименте образец распылялся пучком ионов Ar^+ с энергией 40 кэВ. Из рисунка видно, что в начале распыления отношение выходов составляет

$$\frac{Y_{Si}(0)}{Y_{Pt}(0)} \approx 2,4,$$

т.е. наблюдается преимущественно распыление легкого компонента. Вследствие этого происходит обеднение поверхностного слоя кремнием и обогащение – платиной.

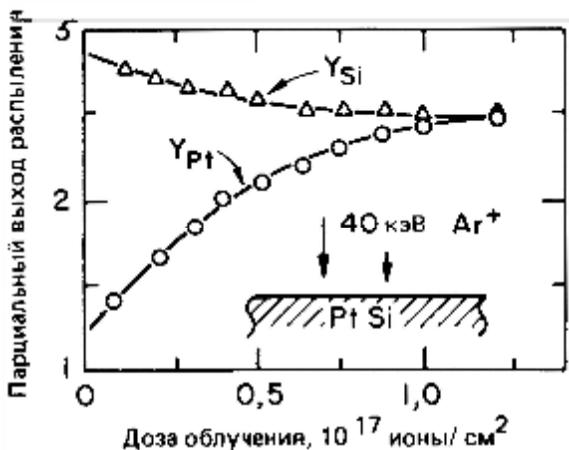


Рисунок 56 – Зависимость парциальных коэффициентов распыления Si и Pt от дозы облучения

Формируется измененный слой, а парциальные коэффициенты постепенно сходятся к постоянным значениям, достижение которых является сигналом появления стационарного состояния. В данном случае эти постоянные значения равны между собой, поскольку отношение выходов в равновесном состоянии должно совпадать с отношением

концентраций в объеме образца, которое для $PtSi$ равно единице.

То, что в процессе послойного удаления материала может формироваться рельеф поверхности или происходить преимущественное распыление компонентов, усложняет использование поверхностно чувствительных методов анализа при определении профиля концентрации по глубине. Однако экспериментаторы постепенно разработали множество приемов, которые позволяют существенно ослабить действие подобных негативных факторов.

Так, ценную информацию о распылении многокомпонентных материалов можно получить, если анализировать не только состав поверхности облучаемого образца, но и состав продуктов распыления, которые можно собирать на расположенную вблизи мишени подложку. При этом удобно мишень и подложку, на которую напыляется удаляемый материал, расположить на подвижном держателе и производить их попеременный анализ, не вскрывая камеру и не нарушая вакуумных условий. Если в результате измерений будет обнаружено, что отношение амплитуд оже-пиков различных компонент для образца и пленки одинаково, то можно утверждать, что преимущественного распыления какого-либо из компонентов не происходит.

Именно возможность использования для послойного анализа таких поверхностных методов, как ЭОС, является одной из основных причин их широкого распространения в настоящее время. Например, метод ЭОС сегодня используется главным образом для определения состава тонких пленок и слоистых структур в виде функции от глубины. С этой целью стандартная экспериментальная установка, в которой измеряется оже-сигнал из приповерхностной области образца ($\sim 30 \text{ \AA}$), дополняется пушкой для ионного распыления. Последняя обеспечивает послойные срезы, необходимые для анализа образцов по глубине. В экспе-

риментальных методиках распределения по глубине изображаются в виде зависимости амплитуды оже-сигнала от времени распыления. С помощью дополнительных калибровок время распыления можно преобразовать в глубину, а амплитуды сигнала – в концентрацию атомов.

Мощным стимулом подобных экспериментальных исследований является необходимость постоянного увеличения плотности размещения элементов современных интегральных микросхем (рис.1). При этом размер отдельного элемента уменьшается и все более острой становится задача обеспечения целостности микросхемы в целом. В частности, необходимо отработать такие режимы ее изготовления, при которых отдельные элементы сохраняют свои формы и размеры. Одним из путей решения этой задачи состоит в поиске веществ, которые могли бы служить барьерами и предотвращать диффузионное перемешивание элементов микросхем, в том числе и при достаточно высоких температурах. Такие температуры часто необходимы в технологическом процессе изготовления микросхем.

На рис. 57 показан пример подобных экспериментов, в которых исследовался процесс взаимной диффузии в тонкопленочной структуре $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}$ и проверялась возможность использования пленки TiN для защиты кремниевой подложки от возникающих в этой структуре диффузионных потоков. Для этого на подложку из Si (111) в качестве диффузионного барьера наносилась тонкая пленка TiN , затем слой поликристаллического Ti толщиной 45 нм и, наконец, слой аморфного соединения Al_2O_3 толщиной 55 нм. Приготовленные таким образом образцы нагревались со скоростью $40^\circ\text{C мин}^{-1}$ до различных температур и затем с помощью метода ЭОС в сочетании с ионным распылением проводился их послойный анализ.

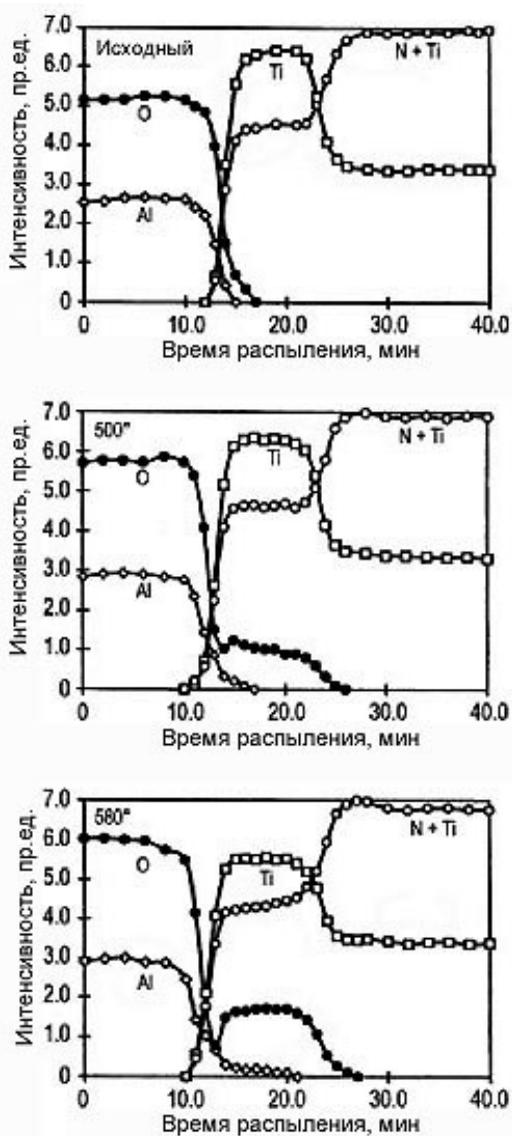


Рисунок 57 – Результаты применения метода ЭОС в сочетании с послойным распылением для определения концентрационных профилей в тонкопленочной структуре $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}$, расположенной на гладкой подложке *Si* с защитной пленкой из *TiN*

Из рис. 57 видно, что при повышении температуры наблюдается значительная диффузия кислорода и в меньшей степени алюминия из пленки Al_2O_3 в пленку Ti . Однако дальнейшая диффузия кислорода в пленку TiN сильно подавлена, и с этой точки зрения TiN может служить эффективным барьером для защиты подложки из кремния.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поверхность твердого тела является той его частью, которая в первую очередь подвергается воздействию внешней среды. Это воздействие может приводить к негативным последствиям (например, к коррозии), и стойкость поверхности часто определяет надежность и долговечность всего технического изделия. При этом поверхность выступает лишь в роли защитной оболочки, предохраняющей от нежелательных изменений основной объем материала. Однако в последнее время появилось множество новых функциональных применений материалов, для которых поверхность является основным рабочим компонентом. К ним относятся различные элементы микроэлектроники, оптоэлектроники, акустоэлектроники, и в этом случае свойства поверхности зачастую определяют свойства всего изделия.

Сейчас трудно назвать какой-либо раздел естественных наук, который не касался бы вопросов, связанных с поверхностными явлениями. Поэтому неудивительно, что постоянно растет число специалистов, которые в своей профессиональной деятельности в той или иной степени сталкиваются с этими явлениями.

Можно считать общепринятым, что в настоящее время физика поверхности переживает период юности, и надежная количественная теория поверхностных явлений пока еще не создана. Это связано, во-первых, с резкой неоднородностью переходного слоя, которая приводит к необходимости самосогласования расчетов; во-вторых, со значительной разупорядоченностью поверхностной фазы; в третьих, с неоднотипностью возникающих одноэлектронных состояний, когда наряду с состояниями блоховского типа появляются связанные и метастабильные состояния. Однако некоторые положения теории поверхности можно считать надежно установленными, и возникает настоятельная необ-

ходимость познакомить с ними специалистов различного профиля. Эта задача решалась в настоящем учебном пособии, которое призвано помочь широкому кругу студентов и выпускников вузов сделать первые шаги на пути к глубокому пониманию основных физических закономерностей поверхностных явлений.

Данное учебное пособие состоит из двух частей. В первой из них обосновывается, почему исследования поверхности важны как для науки, так и для технологии, и описываются некоторые особенности пространственной структуры, электронной подсистемы и композиционного состава поверхностей. Подчеркивается, что на поверхности реализуется тесная взаимосвязь между электронными, атомными и молекулярными процессами, протекающими как в твердом теле, так и в адсорбционной фазе.

Во второй части рассказывается о существующих в настоящее время методах анализа поверхности. Число таких методов насчитывает несколько десятков, и для удовлетворения технологических потребностей постоянно создаются новые методики и приборы. Тем не менее, принцип их действия сводится к нескольким фундаментальным процессам, которые управляют взаимодействием потоков частиц и излучений с веществом. В пособии в качестве примера подробно рассмотрена электронная оже-спектроскопия и показано, как этот метод, обладающий высокой поверхностной чувствительностью, в совокупности с ионным распылением можно использовать для профилирования по глубине.

Приложение А

(справочное)

Аббревиатуры и полные названия методов исследования поверхности, приведенные в табл.3,4

AEAPS	Auger electron appearance potential spectroscopy
AES	Auger electron spectroscopy
AFM	Atomic force microscopy
APFIM	Atom probe field-ion microscopy
BIS	Bremsstrahlung isochromat spectroscopy or ILS: ionization loss spectroscopy)
DAPS	Disappearance potential spectroscopy
EDXS	Energy-dispersive X-ray spectroscopy
EELS	Electron energy loss spectroscopy
EFTEM	Energy-filtered Transmission Electron Microscopy
ELL	Ellipsometry
ERDA	Elastic Recoil Detection Analysis
ESD	Electron-stimulated desorption or EID: electron-induced desorption)
ESDIAD	Electron-stimulated desorption ion angular distribution
FABMS	Fast-atom bombardment mass spectrometry
GDMS	Glow discharge mass spectrometry

Продолжение приложения А

GD-OES	Glow discharge optical emission spectroscopy
IAES	Ion (excited) Auger electron spectroscopy
IBSCA	Ion beam spectrochemical analysis or SCANIR: surface composition by analysis of neutral and ion impact radiation or BLE: bombardment-induced light emission
IETS	Inelastic electron tunneling spectroscopy
INS	Ion neutralization spectroscopy
IPES	Inverse photoemission spectroscopy
LA	Surface Analysis by Laser Ablation
LEED	Low-energy electron diffraction
LEIS	Low energy ion scattering or ISS: Ion scattering spectroscopy)
LIBS	Laser-induced breakdown spectroscopy or LIPS: Laser-induced plasma spectroscopy)
MQS	Metastable quenching spectroscopy
NRA	Nuclear Reaction Analysis
POSAP	Position-sensitive atom probe
RAIRS	Reflection-absorption infrared spectroscopy or IRRAS: Infrared reflection-absorption spectroscopy or IRAS: Infrared absorption spectroscopy or ERIRS: External reflection infrared spectroscopy

Продолжение приложения А

RHEED	Reflection high-energy electron diffraction
RBS	Rutherford back-scattering spectroscopy or HEIS: high-energy ion scattering)
SAM	Scanning Auger microscopy
SERS	Surface-enhanced Raman scattering
SFG	Sum Frequency Generation
SHG	Optical Second harmonic generation
SIMS	Secondary-ion mass spectrometry SSIMS: static secondary-ion mass spectrometry DSIMS: dynamic secondary-ion mass spectrometry
SNMS	Secondary neutral mass spectrometry
STM	Scanning tunneling microscopy
STS	Scanning tunneling spectroscopy
SXAPS	Soft X-ray appearance potential spectroscopy or APS: appearance potential spectroscopy
TXRF	Total reflection X-ray fluorescence analysis
TDS	Thermal desorption spectroscopy
UPS	Ultraviolet photoelectron spectroscopy
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy or ESCA: electron spectroscopy for chemical analysis
XRD	X-ray diffraction

Приложение Б
(справочное)
Энергии связи некоторых элементов, эВ

Z	El	1s _{1/2} K	2s _{1/2} L ₁	2p _{1/2} L ₂	2p _{3/2} L ₃	3s _{1/2} M ₁	3p _{1/2} M ₂	3p _{3/2} M ₃	3d _{3/2} M ₄	3d _{5/2} M ₅
1	H	14								
2	He	25								
3	Li	55								
4	Be	111								
5	B	188			5					
6	C	284			6					
7	N	399			9					
8	O	532	24		7					
9	F	686	31		9					
10	Ne	867	45		18					
11	Na	1072	63		31	1				
12	Mg	1305	89		52	2				
13	Al	1560	118	74	73	1				
14	Si	1839	149	100	99	8				
15	P	2149	189	136	135	16	10			
16	S	2472	229	165	164	16	8			
17	Cl	2823	270	202	200	18	7			
18	Ar	3202	320	247	245	25	12			
19	K	3608	377	297	294	34	18			
20	Ca	4038	438	350	347	44	26			5
21	Sc	4493	500	407	402	54	32			7
22	Ti	4965	564	461	455	59	34			3
23	V	5465	628	520	513	66	38			2
24	Cr	5989	695	584	577	74	43			2
25	Mn	6539	769	652	641	84	49			4
26	Fe	7114	846	723	710	95	56			6
27	Co	7709	926	794	779	101	60			3
28	Ni	8333	1008	872	855	112	68			4
29	Cu	8979	1096	951	932	120	74			2
30	Zn	9659	1194	1044	1021	137	90			9
31	Ga	10367	1299	1144	1117	160	106			20
42	Mo	20000	2866	2625	2520	505	410	393	208	205
46	Pd	24350	36304	3330	3173	670	559	531	340	335
48	Ag	25514	3806	3523	3351	718	602	571	373	367
73	Ta*	67416	11681	11136	11544	*566	*464	*403	*24	*22
79	Au*	80724	14352	13733	14208	*763	*643	*547	*88	*84

* 4s, 4p et 4f

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Приборы и методы физического металловедения / Под ред. Ф.Вейнберга. – М.: Мир, 1974. – Вып.2. – 368 с.
2. Методы анализа поверхности / Под ред. А.М.Зандерны. – М.: Мир, 1979. – 582 с.
3. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой: Физическое распыление одноэлементных твердых тел / Под ред. Р.Бериша. – М.: Мир, 1984. – 336 с.
4. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. – Вып. II: Распыление сплавов и соединений, распыление под действием электронов и нейтронов, рельеф поверхности / Под ред. Р.Бериша. – М.: Мир, 1986. – 488 с.
5. Вудраф Д., Делчар Т. Современные методы исследования поверхности. – М.: Мир, 1989. – 564 с.
6. Фелдман Л., Майер Д. Основы анализа поверхности и тонких пленок. – М.: Мир, 1989. – 344 с.
7. Егорушкин В.Е., Кульментьев А.И., Савушкин В.Е. и др. Электроны и фононы в неупорядоченных сплавах. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд., 1989. – 272 с.
8. Зенгуил Э. Физика поверхности. – М.: Мир, 1990. – 536 с.
9. Праттон М. Введение в физику поверхности. – Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2000. – 256 с.
10. Surface and Thin Film Analysis: Principles, Instrumentation, Applications / Ed. H.Bubert, H.Jenett. – Darmstadt: Wiley-VCH, 2002. – 336 p.

Навчальне видання

Кульментьев Олександр Іванович,
Кульментьева Ольга Петрівна

Методи аналізу поверхні твердих тіл

Навчальний посібник
(Російською мовою)

Дизайн обкладинки та комп'ютерне
верстання О.І. Кульментьева та О.П. Кульментьевої
Редактор Н.А.Гавриленко

Підп.до друку 03.07.2008.

Формат 60x84/16. Папір офс. Гарнітура Times New Roman Cyr. Друк офс.

Ум. друк. арк. 9,07. Обл.-вид. арк.6.46.

Тираж 100 пр.

Зам. №

Видавництво СумДУ при Сумському державному університеті
40007, м. Суми, вул. Р.-Корсакова, 2

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до Державного реєстру
ДК № 3062 від 17.12.2007.

Надруковано у друкарні СумДУ
40007, м. Суми, вул. Р.-Корсакова, 2.