

ОСОБЕННОСТИ ЗАПИСИ СПЕКТРОВ ВТОРИЧНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В ДИСПЕРСИОННЫХ АНАЛИЗАТОРАХ

Т. В. Крачино

УДК 537.533.8

Проанализировано влияние записи спектров медленных вторичных электронов в виде $EN(E)$ на их форму при регистрации этих спектров в дисперсионных анализаторах. Проведенные расчетные оценки таких спектров подтверждаются экспериментальными кривыми для поликристаллического вольфрама. Запись недифференцированных спектров вторичных электронов в форме $EN(E)$ позволяет видоизменять фон в области малых энергий и тем самым надежно регистрировать низкоэнергетические оже-переходы с участием валентных электронов.

1. В настоящее время как в фундаментальных, так и в прикладных исследованиях поверхности твердого тела широкое распространение получили методы вторично-электронной спектроскопии [1]. К ним относятся электронная оже-спектроскопия (ЭОС), спектроскопия потерь энергии электронов, ионизационная спектроскопия, спектроскопия медленных вторичных электронов [2], спектроскопия упругоотраженных электронов [3]. Все эти методы изучения поверхности твердого тела основываются на анализе характерных особенностей различных участков энергетического спектра вторичных электронов.

Для анализа энергетического распределения электронов, испущенных твердым телом под действием первичного пучка электронов (а также ионов, рентгеновского и ультрафиолетового излучения и т. п.), успешно применяются как анализаторы отклоняющего типа (дисперсионные анализаторы ДА), так и анализаторы, основанные на принципе тормозящего электрического поля [4]. В первой группе спектрометров широко применяются анализаторы на основе цилиндрического «зеркала» (ЦЗА), конденсатора Юза—Рожанского, сферического дефлектора. Во второй группе наиболее часто используются сферические конденсаторы (СК) с тормозящим полем. Сравнение полных спектров вторичных электронов (ВЭ) по энергиям, полученных в ДА и СК, показывает, что в области энергий электронов от ≈ 100 эВ до E_p (энергия первичного пучка) спектры в общем идентичны — имеется протяженная область неупругоотраженных электронов с тонкой структурой и пик упругоотраженных электронов. Однако в области малых энергий форма спектров ВЭ, полученных в ДА [2, 5–8], может сильно отличаться от таковой для спектров, записанных в СК [9]. Вместо обычного узкого (2–3 эВ) «каскадного» максимума, регистрируемого в СК, наблюдается пологий и широкий (до 20–30 эВ) максимум с богатой тонкой структурой. Одной из причин, приводящих к такому различию в низкоэнергетических спектрах ВЭ, является то обстоятельство, что в ДА анализируемые электроны собираются входной щелью в узком телесном угле, в то время как в СК электроны анализируются в телесном угле 2π стерadians. Этот вопрос был тщательно проанализирован в работе [10], и действительно было экспериментально обнаружено существенное различие в форме спектров медленных ВЭ, регистрируемых в узком телесном угле и во всей полусфере при одинаковых экспериментальных условиях.

Однако имеется еще один фактор, который может влиять на форму спектров низкоэнергетических ВЭ при записи их в ДА. Известно, что ДА могут работать

в двух режимах. В первом варианте используется постоянная энергия анализа E_0 и, следовательно, постоянное абсолютное разрешение $\Delta E = \text{const}$. В этом режиме распределение анализируемых электронов по энергиям регистрируется в виде $N(E)$. Во втором режиме анализатор настраивается на энергию проходящих электронов (меняется разность потенциалов между электродами), и в этом случае имеет место постоянство относительного разрешения $\Delta E/E = \text{const}$. В этом варианте энергетическое распределение прошедших анализатор электронов записывается в виде $EN(E)$ [11]. Запись спектров в таком виде приводит к очень малому пропусканию ДА в области нулевых энергий и увеличению его по мере роста энергии анализируемых электронов, что и вызывает изменение формы спектра медленных ВЭ по сравнению со спектрами в СК. Отметим, что в СК спектры регистрируются в виде $N(E)$.

В настоящей работе был рассмотрен вопрос о трансформации спектров медленных ВЭ при записи энергетического распределения в виде $EN(E)$. Сначала

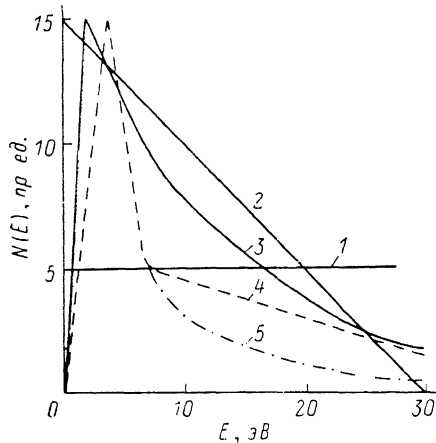


Рис. 1. Исходные распределения частиц по энергиям в виде $N(E)$.

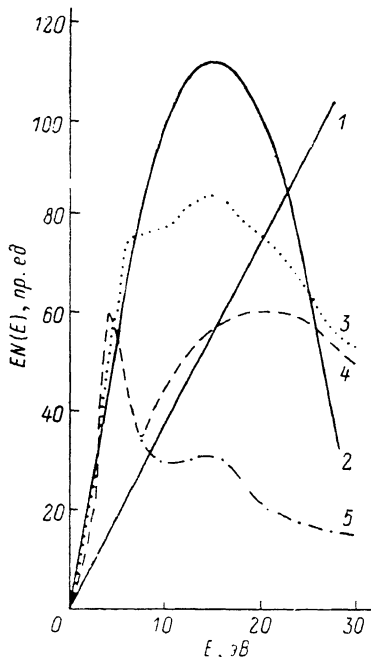


Рис. 2. Преобразованные энергетические распределения в виде $EN(E)$ при $V_m = 0$.

были проведены расчеты, в которых ординаты спектров, взятых в виде $N(E)$, были умножены на соответствующие энергии и получены преобразованные спектры в форме $EN(E)$. Результаты расчетов были сопоставлены затем с экспериментальными спектрами для поликристаллического вольфрама, полученными в ЦЗА.

2. При расчетах в качестве исходных были взяты спектры в виде $N(E)$, примеры которых приведены на рис. 1. Это энергетические распределения электронов с постоянной интенсивностью (1) или с интенсивностью, линейно убывающей с энергией (2), а также распределения по энергиям, имеющие форму каскадного максимума, наблюдаемого в СК (3—5). Отметим, что максимумы исходных кривых 4 и 5 рис. 1 совпадают и по амплитуде и по энергетическому положению.

На рис. 2 показаны расчетные спектры в виде $EN(E)$. Электроны, обладающие энергетическим распределением постоянной интенсивности, при пропускании их через ДА будут иметь распределение по энергиям в виде прямой линии, проходящей через начало координат (рис. 2, 1). Если же интенсивность электронов линейно падает с энергией, то после прохождения ДА их спектр будет иметь колоколообразную форму (рис. 2, 2).

Интересно проследить, как будут видоизменяться энергетические распределения, по форме близкие к каскадным максимумам. Если исходное распределение имеет широкий максимум, за которым следует медленное монотонное

уменьшение интенсивности функции $N(E)$ (рис. 1, 3) то зависимость $EN(E)$ будет иметь колоколообразную форму, на которой обнаруживаются некоторые особенности (рис. 2, 3). При наличии интенсивного узкого максимума на энергетическом распределении с последующим более быстрым убыванием функции $N(E)$ (рис. 1, 4) преобразованный спектр (рис. 2, 4) также имеет отчетливый максимум, за которым следует широкий «горб». Когда первоначальное распределение имеет спадающую часть меньшей интенсивности (рис. 1, 5), на преобразованном спектре вместо широкого «горба» появляется лишь небольшой максимум (рис. 2, 5).

Кривые рис. 2 были рассчитаны при отсутствии смещения между мишенью и входной щелью анализатора. Однако при энергоанализе медленных электронов для повышения пропускания спектрометра иногда применяют предварительное ускорение ВЭ путем подачи между мишенью и входом ДА напряжения V_* , ускоряющего электроны. Поэтому нами были также рассчитаны спектры

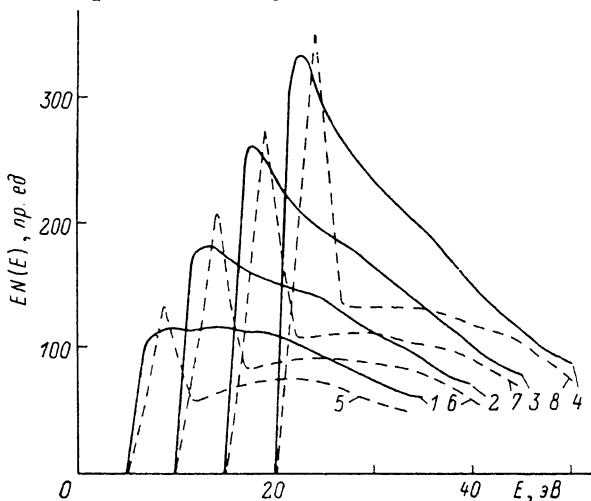


Рис. 3. Преобразованные энергетические распределения в виде $EN(E)$ при $V_* = -5$ (1, 5), -10 (2, 6), -15 (3, 7) и -20 В (4, 8).

в виде $EN(E)$ с учетом предускорения. Величина V_* изменялась от -5 до -20 В. Кривые 1—4 рис. 3 отображают исходный спектр 3 рис. 1, а кривые 5—8 соответствуют исходному распределению 4 рис. 1. Из рис. 3 видно, что в случае широкого максимума с медленным спадом интенсивности еще даже при смещении $V_* = -5$ В на преобразованном спектре (рис. 3, 1) имеется участок с практически постоянной интенсивностью до энергий ≈ 20 эВ и лишь при $V_* = -15$ В отчетливо проявляется максимум. Для исходного спектра с узким максимумом и быстрым спадом на преобразованных спектрах начальный максимум проявляется при всех отрицательных смещениях (так же как и при нулевом смещении; рис. 2, 4), а после максимума идет довольно широкий «горб».

Таким образом, проведенные расчеты показывают, что запись спектров медленных ВЭ в ДА в виде $EN(E)$ приводит к возникновению отличий в форме энергетического распределения по сравнению с таковым, полученным в СК. Эти отличия сильно зависят от истинной формы энергетического распределения анализируемых электронов: от интенсивности и ширины пика и от скорости изменения спадающей части фона, на который этот пик наложен. Кроме того, расчеты показывают, что при наличии достаточно большого предускорения распределение анализируемых электронов по энергиям становится по форме близким к виду $N(E)$, во всяком случае в той области, где энергия эмиттированных электронов $E \ll eV_*$.

3. Для экспериментальной проверки проведенного выше анализа были изучены начальные участки спектров ВЭ поликристаллического вольфрама. Недифференцированные спектры регистрировались в оже-спектрометре на основе ЦЗА с фокусировкой «кольцо—ось». Прибор и методика измерений подробно опи-

саны в [12]. Энергия электронов отсчитывалась от уровня вакуума, поправка на работу выхода материала входной щели анализатора не вводилась.

На рис. 4 изображены спектры ВЭ вольфрама, измеренные при различных отрицательных смещениях на мишени. Наличие пика очень медленных вторичных электронов (каскадный максимум) достаточно отчетливо проявляется уже при $V_m = -10$ В (кривая 2), однако хорошо разрешается этот пик лишь при $V_m = -20$ В (кривая 4). Кривые 1—4 были записаны в вакууме $2 \cdot 10^{-9}$ мм рт. ст. для мишени, которая не прогревалась после пребывания в атмосфере $Ag (80\%) + CH_4 (20\%)$ при давлении 10^{-6} мм рт. ст. в течение 15 ч. Спектр 5 был измерен после прогрева образца вспышкой до 2600 К в высоком вакууме. Острый пик самых медленных электронов исчез; по-видимому, он связан с адсорбцией из газовой фазы. Кроме того, на спектре появилась тонкая структура. Если сравнить спектры рис. 4 с расчетными спектрами рис. 2 и 3, то можно видеть, что имеет место неплохое качественное совпадение формы экспериментальных и расчетных кривых.

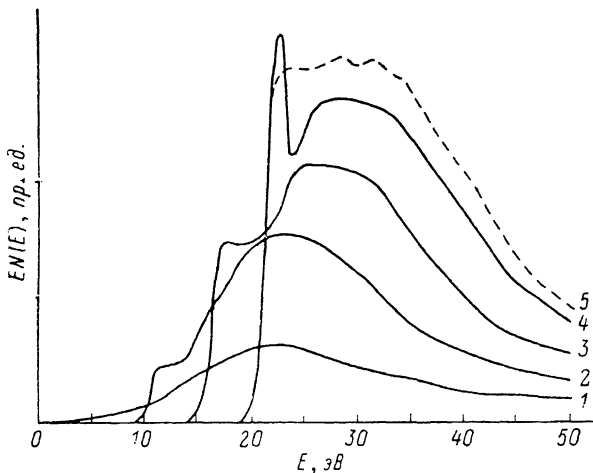


Рис. 4. Начальные участки спектров ВЭ для поликристаллического W при $E_p = 2000$ эВ и $V_m = 0$ (1), -10 (2), -15 (3), -20 (4), -20 В (5).

Форма начального участка спектра ВЭ поликристаллического вольфрама сильно изменялась при адсорбции кислорода. На рис. 5 показаны примеры таких спектров, записанных в виде $EN(\bar{E})$ при нулевом смещении на мишени. Кривая 1 этого рисунка относится к поверхности чистого вольфрама (отсутствуют углерод, сера, кислород). Кривая 2 записана для мишени, прогретой в кислороде при $P = 5 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст. и $T = 1850$ К в течение 15 мин. Из сравнения этих кривых видно, что форма спектра после экспозиции мишени в атмосфере кислорода существенно изменилась — появился максимум при 5 эВ и перегиб при 10—13 эВ. После прогрева мишени в высоком вакууме в течение 80 мин при 1350 К распределение ВЭ по энергиям приобрело вид кривой 3. Прогрев мишени 10 мин при $T = 2450$ К возвращал спектр ВЭ к первоначальному виду (кривая 1 на рис. 5, а). Можно думать, что такое изменение спектра ВЭ обусловлено образованием окислов на поверхности вольфрама при нагреве образца в атмосфере кислорода (кривая 2). Вероятно, прогрев при 1350 К (кривая 3) мог приводить к началу процесса удаления окислов, и лишь прогрев при 2450 К полностью очищал поверхность образца. Во всяком случае такое предположение не противоречит данным работ [13].

На рис. 5, б приведен спектр медленных вторичных электронов для чистой вольфрамовой мишени, как и в случае кривой 1 на рис. 5, а, но только измеренный при $V_m = -10$ В. Этот спектр имеет вид, близкий к обычному каскадному максимуму, на котором отчетливо виден пик при 8 эВ (с учетом напряжения V_m), почти не проявляющийся при нулевом смещении (кривая 1 на рис. 5, а). Зато особенности при 15, 20, 25 эВ стали видны значительно хуже.

Штриховые кривые рис. 5, а, б качественно аппроксимируют каскадные распределения вторичных электронов в виде $EN(E)$ и $N(E)$. Сопоставление этих

двух кривых показывает, что в согласии с нашими расчетами в области низких энергий круто спадающий фон (рис. 5, б) трансформируется в более медленно меняющийся фон. Отсюда вытекает, что изменение потенциала мишени позволяет варьировать интенсивность пиков тонкой структуры и менять чувствительность спектрометра на разных участках распределения медленных ВЭ по энергиям. Как видно из рис. 5, а, б, при $V_m \approx 0$ В хорошо видны особенности при энергии 15–25 эВ, а при $V_m \approx -10$ эВ отчетливо проявляются особенности при более низких энергиях.

Спектр медленных ВЭ для чистого поликристаллического вольфрама, полученный в данной работе, по своей форме близок к спектру, измеренному в [2] для грани W (110). Каскадные распределения, приведенные на спектрах в [2],

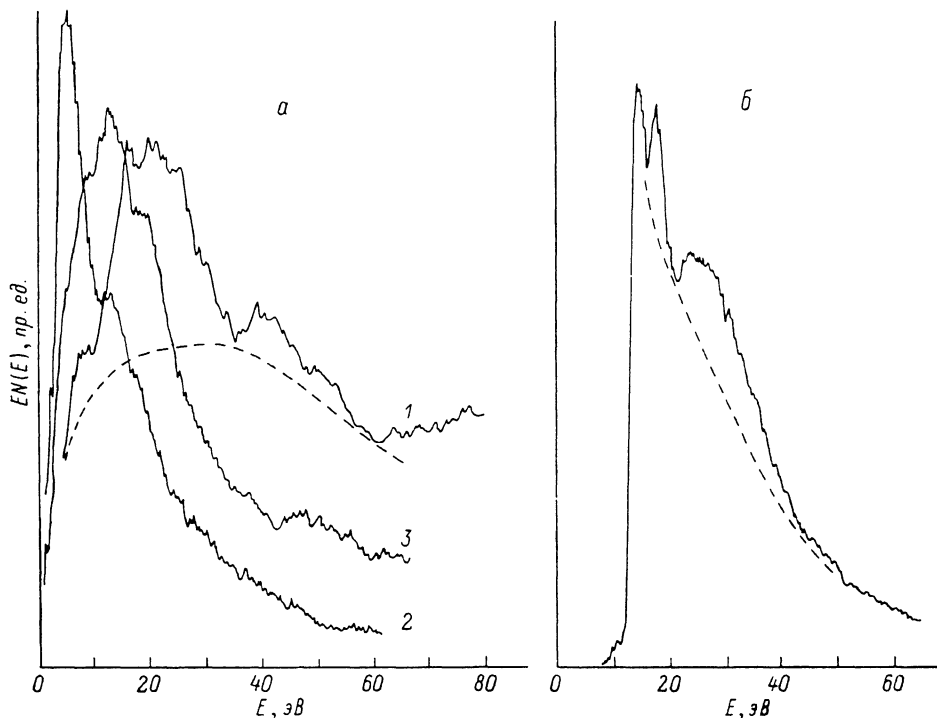


Рис. 5. Изменение формы спектров ВЭ при адсорбции кислорода, $E_p = 1600$ эВ, $V_m = 0$ (а). Спектр медленных вторичных электронов для чистого вольфрама при $E_p = 2000$ эВ, $V_m = -10$ В (б).

имеют колоколообразную форму, близкую к расчетным кривым настоящей работы. Именно запись энергетического распределения медленных ВЭ в виде $EN(E)$ и обуславливает форму спектров с наиболее вероятной энергией 20 эВ, столь отличающихся от обычных распределений с каскадным максимумом при 2–5 эВ. По этой же причине спектры работы [2] отличаются от спектров, полученных в [10, 14], хотя во всех этих исследованиях изучена грань W (110) в примерно идентичных вакуумных условиях, при одинаковых E_p , углах падения первичного пучка и регистрации ВЭ. Следует отметить также, что в ДА в качестве приемника прошедших через него электронов часто используются электронные умножители (ВЭУ, КЭУ, и т. д.), у которых эффективность регистрации электронов с низкими энергиями может быть мала [15]. Это обстоятельство также будет вызывать искажение формы спектра медленных ВЭ.

4. На спектрах ВЭ, полученных нами для поликристаллического W, наблюдается тонкая структура (рис. 5), аналогичная ранее наблюдавшейся для монокристаллов W [2, 10, 14, 16]. Для объяснения энергетического положения и формы пиков тонкой структуры в области низких энергий привлекаются различные механизмы: проявление энергетической структуры плотности состояний зоны проводимости выше уровня вакуума, распад плазменных колебаний, низкоэнергетические оже-переходы [10, 16, 17]. В работах [10, 18, 19] достаточно убе-

дительно показано, что для вольфрама тонкая структура до $E \leq 15$ эВ определяется особенностями электронного строения вольфрама, в основном конечными состояниями, из которых электроны эмитируются в вакуум. Однако при $E > 15$ эВ тонкая структура на спектрах ВЭ вольфрама, как нам представляется, может быть обусловлена и низкоэнергетическими оже-переходами с участием валентных электронов.

С целью выяснения этой возможности были записаны спектры вторичных электронов при $E_p = 200 - 2000$ эВ, примеры которых приведены на рис. 6, а.

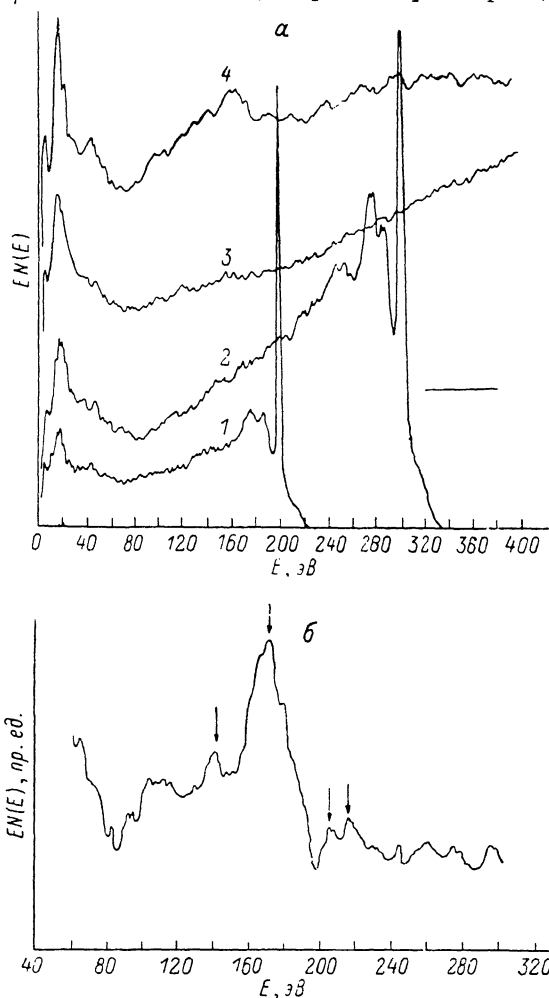


Рис. 6. Спектры ВЭ вольфрама при $V_m = 0$ и различных E_p (а). Участок оже-спектра вольфрама, $E_p = 1600$ эВ, $V_m = 0$ (б).

а: 1 — 200, 2 — 300, 3 — 800, 4 — 2000 эВ. При записи кривой 4 увеличено усиление приемного тракта.

На рис. 6, б показан при большем усилении участок недифференцированного оже-спектра вольфрама в области энергий 80—280 эВ. На нем при энергии 160—180 эВ виден основной пик вольфрама достаточно большой интенсивности, который определяется оже-переходами $N_{45}N_{67}N_{67}$. В области энергий 200—220 эВ видны оже-пики, связанные с переходами, в которых участвуют валентные электроны $N_{45}N_{67}V$; при 140 эВ наблюдается пик, связанный с $N_{23}N_{45}N_{67}$ переходами. В литературе нам известны всего две работы, в которых получены прямым путем (без интегрирования) недифференцированные оже-спектры вольфрама [20, 21]. Трудности с записью недифференцированных оже-спектров вольфрама связаны с тем, что тяжелые элементы имеют низкие коэффициенты относительной чувствительности для основных оже-переходов [22, 23].

Отметим, что приведенный в настоящей работе оже-пик вольфрама при энергии 160—180 эВ (рис. 6, б) имеет гораздо большую интенсивность, чем в [20, 21].

На спектрах ВЭ вольфрама (рис. 6, а) отчетливо виден пик медленных электронов при 20 эВ, и интенсивность его при записи в виде $EN(E)$ больше, чем интенсивность пика при 160—180 эВ (кривая 4). Подобный же пик для вольфрама наблюдался лишь в [20], причем спектры в этой работе были записаны с помощью конденсатора Юза—Рожанского также в виде $EN(E)$. Независимость энергетического положения этого пика от энергии первичного пучка позволяет считать, что он обусловлен оже-переходами. Поскольку этот пик чувствителен к адсорбции кислорода (рис. 5, а), можно полагать, что он должен быть связан с участием в оже-процессе валентных электронов. Согласно расчетам [24], для W могут наблюдаться $N_{67}VV$ и O_3VV оже-переходы достаточно большой интенсивности: N_6VV при 24 эВ, а N_7VV и O_3VV при 27 эВ. Если ввести поправку на работу выхода материала входной щели анализатора ≈ 4 эВ, то наблюдаемый в настоящей работе пик при 20 эВ можно рассматривать как суперпозицию оже-пиков, соответствующих переходам с участием валентных электронов. Следует отметить, что нами ранее наблюдались для Mo и Ti подобные интенсивные низкоэнергетические XVV оже-переходы, весьма чувствительные к адсорбции газов на поверхности мишени [7].

Наблюдение недифференцированных низкоэнергетических оже-переходов с участием валентных электронов является делом довольно сложным, особенно для элементов с большими атомными номерами. Эти оже-пики накладываются на фон вторичных электронов, резко меняющийся в области малых энергий, и корректное определение формы пика и его площади становится затруднительным. Использование метода дифференцирования спектров ВЭ, позволяющего в значительной степени ослабить фон, некорректно при изучении XVV переходов вследствие сильной зависимости их формы от состояния поверхности. Поэтому представляется удобным для регистрации низкоэнергетических XVV оже-переходов использовать запись спектров в виде $EN(E)$. Это приводит к такому видоизменению фона ВЭ, которое дает возможность довольно легко анализировать эти пики. Изучение же низкоэнергетических оже-переходов с участием валентных электронов позволяет исследовать химические связи соединений, сплавов, адсорбционных систем, а также электронную структуру их поверхностей, в частности энергетическую структуру валентной зоны.

В заключение сформулируем основные результаты, полученные в настоящей работе.

1) Показано, что отличие вида начальных участков спектров вторичных электронов, полученных в дисперсионных анализаторах, связано не только со сбором электронов в узком телесном угле, но и с записью спектров в виде $EN(E)$. Проведенные расчетные оценки спектров медленных ВЭ в виде $EN(E)$ подтверждаются экспериментальными кривыми для вольфрама.

2) Запись недифференцированных спектров ВЭ в форме $EN(E)$ позволяет видоизменять фон ВЭ в области малых энергий и тем самым надежно регистрировать низкоэнергетические оже-переходы с участием валентных электронов.

3) Изменение в небольших пределах потенциала мишени, ускоряющего электроны к входной щели анализатора, позволяет варьировать интенсивность пиков тонкой структуры в области низких энергий ВЭ также за счет трансформации фона.

4) Наблюдаемый для поликристаллического вольфрама пик при энергии $E \approx 20$ эВ связывается с оже-переходами, в которых участвуют валентные электроны.

Автор выражает благодарность Н. И. Ионову за поддержку работы и критические замечания.

Литература

- [1] Шульман А. Р., Фридрихов С. А. Вторично-эмиссионные методы исследования твердого тела. М.: Наука, 1977, с. 150.
- [2] Willis R. F., Christensen N. E. Phys. Rev. B, 1978, v. 18, N 10, p. 5140—5161.
- [3] Gergely G. Acta Univer. Wratisl, 1984, N 782, p. 27—35.
- [4] Фридрихов С. А. Энергоанализаторы и монохроматоры для электронной спектроскопии. Л., ЛГУ, 1978, с. 11—89.

- [5] *Pellerin F., Le Gressus C., Massignon D.* Surface Science, 1981, v. 103, N 2/3, p. 510—523.
- [6] *Paragno L., Caputi L. S.* Surface Science, 1983, v. 125, N 2, p. 530—538.
- [7] *Крачино Т. В., Белов В. Д.* ЖТФ, 1983, т. 53, № 10, с. 2067—2070.
- [8] *Zimmer H.-G., Westphal D., Kleinherbers K. K. et al.* Surface Science, 1984, v. 146, N 2/3, p. 425—437.
- [9] *Бронштейн И. М., Фрайман В. С.* Вторичная электронная эмиссия. М.: Наука, 1969, с. 407.
- [10] *Кораблев В. В., Кудинов Ю. А.* Изв. АН СССР. Сер. физ., 1985, т. 49, № 9, с. 1775—1778.
- [11] *Harrower G. A.* Rev. Sci. Instrum., 1955, v. 26, N 9, p. 850—854.
- [12] *Крачино Т. В., Белов В. Д.* ЖТФ, 1983, т. 53, № 10, с. 2059—2066.
- [13] *Eisinger J. J.* J. Chem. Phys., 1959, v. 30, N 2, p. 412—416; *Schissel P. O., Trulson O. C.* J. Chem. Phys., 1965, v. 43, N 2, p. 737—743; *Bas E. B., Bänninger U.* Surface Science, 1974, v. 41, N 1, p. 1—10.
- [14] *Артамонов О. М., Смирнов О. М., Терехов А. Н.* Поверхность, 1983, № 8, с. 52—60.
- [15] *Коваленко В. Г., Поленов Б. В.* ПТЭ, 1973, № 6, с. 135—137; *Бронштейн И. М., Пронин В. П., Стожаров В. М.* XXXVII Герценовские чтения. Физическая электроника, ч. I. Рассеяние электронов и ВЭЭ. Л., ЛГПИ, 1974, с. 3—12.
- [16] *Каничева И. Р., Алексеев Ю. В., Добромыслов П. А.* Тр. ЛПИ, № 397, 1983, с. 25—27.
- [17] *Withrow S. P., Luscher P. E., Propst F. M., Weinberg W. H.* J. Vac. Sci. Technol., 1978, v. 15, N 2, p. 511—517.
- [18] *Willis R. F.* Phys. Rev. Lett., 1975, v. 34, N 11, p. 670—674; *Willis R. F., Feuerbacher B.* Surface Sci., 1975, v. 53, N 1, p. 144—155.
- [19] *Артамонов О. М., Смирнов О. М., Терехов А. Н.* Изв. АН СССР. Сер. физ., т. 46, № 7, с. 1383—1388.
- [20] *Harrower G. A.* Phys. Rev., 1956, v. 102, N 2, p. 340—347.
- [21] *Chorkendorff I., Onsgaard J.* Physica Scripta, 1983, v. T4, p. 165—168.
- [22] *Seah M. P.* Vacuum, 1984, v. 34, N 3/4, p. 463—478.
- [23] *Sekine T., Mogami A., Kudo H., Hirata K.* Vacuum, 1984, v. 34, N 6, p. 631—636.
- [24] *Coghlan W. A., Clausing R. E.* Atomic Data, 1973, v. 5, N 4, p. 317—469.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
28 января 1987 г.