

Низкоэнергетическая вторично-электронная спектроскопия молибдена

© О.Ф. Панченко

Донецкий физико-технический институт Академии наук Украины,
340114 Донецк, Украина

(Поступила в Редакцию 16 апреля 1997 г.)

Дана теоретическая интерпретация тонкой структуры (ТС) спектров вторичной электронной эмиссии (СВЭЭ) и коэффициента вторичной электронной эмиссии (КВЭЭ) Мо. В расчетах учитывались энергетическая зависимость уширения зонных уровней энергии, электрон-электронный и электрон-плазмонный вклады в функцию заполнения состояний, изотропная компонента тока от электронов, рассеянных на поверхности. Показано, что ТС СВЭЭ и КВЭЭ обусловлена главным образом электронным строением конечных состояний, в которые попадают и из которых происходит эмиссия электронов.

Кривая распределения по энергиям вторичных электронов (ВЭ), эмитированных металлической мишенью при облучении потоком низкоэнергетических электронов по нормали к поверхности, имеет несколько основных особенностей.

1) Большой бесструктурный каскадный максимум (КМ) (при энергии $E = E_{2m}$ соответствующий медленным истинно ВЭ, рассеянным на фонах, шероховатостях поверхности и т.п.), который является прямым следствием влияния потенциального барьера на границе кристалл–вакуум на выход из эмиттера потока внутренних ВЭ, подлетающих к поверхности раздела под различными углами. Покинуть эмиттер могут только те ВЭ, нормальные составляющие скорости которых достаточны для преодоления этого барьера. Положение КМ ($E_{2m} \approx 1-3.5 \text{ eV}$ [1]) зависит от рода вещества мишени (E_{2m} уменьшается с уменьшением работы выхода $e\varphi$ [2]), степени упорядоченности поверхности (E_{2m} различны для моно- и поликристаллов), энергетического и углового распределений неравновесных электронов. Полуширина КМ в отличие от его положения изменяется в зависимости от энергии первичных электронов E_p (уменьшается с увеличением E_p [2]), т.е. изменяется средняя энергия медленных ВЭ.

2) Тонкая структура (ТС), которая накладывается на КМ и состоит из небольших дополнительных максимумов, свидетельствующих о том, что преимущественно эмитируются электроны с определенными значениями энергии, не зависящими от E_p и характеризующими вещество мишени.

Интегрирование площади под кривой распределения ВЭ дает абсолютное количество медленных ВЭ N_s , или коэффициент вторичной электронной эмиссии (КВЭЭ) $\sigma(E_p) = N_s/N_p$, который растет с увеличением E_p (N_p — количество первичных электронов (ПЭ)). Увеличение σ происходит вследствие увеличения общих потерь энергии ПЭ и роста образуемых за счет этих потерь N_s , несмотря на уменьшение средней вероятности выхода ВЭ из мишени, обусловленное увеличением средней глубины, на которой они образуются. ТС КВЭЭ в области малых E_p , являясь отражением как индивидуальных

свойств атомов решетки, так и специфики твердого тела (фононы, плазмоны, экситоны, междузонные переходы), слабо выражена у поликристаллических мишеней в отличие от монокристаллов [2,3].

Эмиссия ВЭ была экспериментально исследована многими авторами и первоначально объяснялась как результат наличия процессов Оже. Хауорс [4] впервые подробно исследовал с помощью 180° магнитного спектрометра энергетические спектры вторичной электронной эмиссии (СВЭЭ) для поликристаллических мишеней из Мо при $E_p \leq 150 \text{ eV}$ и наблюдал особенности в виде нерезких максимумов с фиксированными энергиями 11, 24 и 35 eV на фоне КМ. Коллат [5] получил плавные кривые с КМ вблизи 2 eV без какой-либо ТС, что является результатом плохой очистки мишени и недостаточно совершенного вакуума. Харроуэр [6,7] получил СВЭЭ для поликристаллов W и Мо при $E_p = 1-2000 \text{ eV}$ в условиях чистой мишени и хорошо обезгаженного объема мишени при давлении в приборе ниже 10^{-8} Pa ; использованный им анализатор обладал достаточно высокой разрешающей способностью (1%). Он показал, что для Мо максимумы и возвышения (точки перегиба) ТС имеются при значениях E , равных 11.8 eV (переход Оже $(4p-4d)-5s$) и 26.6 eV (переход Оже $4p-5s$) (рис. 1). С уменьшением E_p максимумы делаются менее отчетливыми и при $E_p \leq 100 \text{ eV}$ пропадают. Более поздние исследования (в частности, с применением двойного дифференцирования экспериментальных СВЭЭ металлов и полупроводников) [8-15] показали, что ТС СВЭЭ определяется энергетической дисперсией высоких электронных состояний (расположенных выше уровня вакуума E_{vac}) и отражает границы зон в законе дисперсии электронов, движущихся в направлении регистрации. Оже-электроны составляют лишь незначительную часть от всего числа медленных ВЭ.

ТС СВЭЭ появляется в том случае, когда энергетическая структура (ЭС) атомно-чистой приповерхностной области кристалла соответствует ЭС его объема [16]. Для металлов характерно наличие только локальных поверхностных состояний на фоне объемного электронного спектра, что подтверждается данными фотоэмиссионных

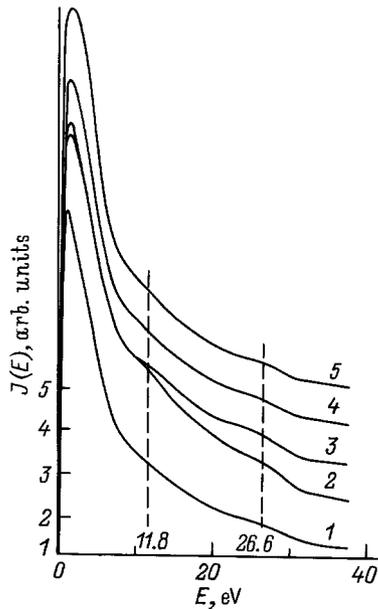


Рис. 1. Экспериментально измеренные СВЭЭ Мо (из работы [6]) для различных E_p . E_p (eV): 1 — 100, 2 — 500, 3 — 1000, 4 — 1500, 5 — 2000. Энергия E отсчитывается от E_{vac} . Вертикальные штриховые линии указывают основные особенности на кривых.

исследований [17,18]. Так, на поверхности тугоплавких металлов с ОЦК-решеткой поверхностная ячейка не искажается. Заметное (на 10–12%) уменьшение поверхностного межплоскостного расстояния обнаружено только для грани Мо (100). На поверхности W (100) наблюдается фазовый переход, сопровождающийся перестройкой поверхности от структуры (1×1) к структуре $(\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R 45^\circ$.

Цель настоящей работы — исследование и интерпретация ТС СВЭЭ и КВЭЭ Мо и развитие методики обработки экспериментальных результатов для получения максимума информации о законе дисперсии и кинетических свойствах электронов в интервале энергий от E_{vac} до $E_{vac} + \hbar\omega_{pl}$ ($\hbar\omega_{pl}$ — плазменная энергия). Модель [12,13] дополняется учетом энергетической зависимости уширения зонных уровней энергии, учетом электрон-электронного ($e-e$) и электрон-плазмонного ($e-pl$) вкладов в функцию распределения неравновесных электронов $f(E)$ вместо добавления экспериментально измеренного фона, как это было сделано в [13].

Сравнение результатов расчета с экспериментальными данными затруднено, поскольку на форму, интенсивность и энергетическое положение особенностей экспериментальных СВЭЭ при малых E_p значительное влияние могут оказать следующие факторы: 1) сильная энергетическая зависимость вероятности заполнения состояний; 2) уширение пиков из-за конечного времени жизни электронов; 3) наличие фоновой составляющей спектра. Необходимо учитывать (как при изучении дифференциальной характеристики вторичной эмиссии — тока ВЭ

$J(E)$, так и интегральной величины $\sigma(E_p)$) и чисто экспериментальные трудности [3]: 1) получение достаточно моноэнергетического и хорошо сфокусированного пучка медленных ПЭ; 2) использование специальных методов для контроля размеров пятна ПЭ на мишени и его положения при изменении E_p и разности потенциалов (РП) между мишенью и коллектором; 3) компенсация контактных РП и магнитных полей; 4) учет влияния паразитных токов в цепях измерительного устройства; 5) контроль за структурой и химическим составом поверхности. Последнее является весьма важным [19]. В [4] применялся лишь один способ очистки поверхности Мо от адсорбированных газов и примесей — термическая обработка при $T = 2100$ К в вакууме в течение тысяч часов. Харроуэр [6,7] прокаливал мишени пропусканием тока порядка 20 А в течение 15 h при $T = 2000$ К. Далее следовал кратковременный прогрев (метод ”вспышки”) в течение 1–2 s при $T = 1900$ К непосредственно перед каждым измерением. Вместе с тем следует помнить, что интенсивная термическая обработка в целом может привести к нежелательным изменениям состояния мишени: ее состава, кристаллической структуры, к фазовым переходам, химическим реакциям и т.п. Продолжительный прогрев поликристаллов металлов приводит к их оградке: на поверхность выходит преимущественно какая-либо одна грань [20]. Этот факт известен еще с классических опытов Дэвиссона и Джермера [21] по дифракции медленных электронов (ДМЭ). В настоящее время помимо термообработки применяется и бомбардировка поверхности ионами инертных газов [3,8] с применением метода ДМЭ.

В расчетах СВЭЭ и КВЭЭ рассматривалось рассеяние электронов с заданным импульсом на кристалле в приближении, когда вероятность рассеяния пропорциональна числу конечных состояний на данном уровне E с заданным направлением квазиимпульса Ω . При этом ток через образец [22]

$$J(E, \Omega) \sim \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int \frac{dE'}{\pi} N(E', \Omega) \times \frac{\hbar\Gamma(E')/2}{(E - E')^2 + \hbar^2\Gamma^2(E')/4}, \quad (1)$$

где $N(E, \Omega)$ — число энергетических зон вдоль направления Ω , для которых выполняется равенство $E = E_{nk}$, E_{nk} — закон дисперсии электронов. Здесь учтена конечная ширина $\hbar\Gamma(E) = \hbar/\tau(E)$ электронных уровней, при этом время жизни возбужденного состояния $\tau(E)$ определялось (вблизи Ферми-поверхности) из [23]

$$\hbar/\tau(E) = \pi^2\sqrt{3}E_{pl}(E/E_F - 1)^2/128,$$

где $E_{pl} \approx 4.6$ eV — параметр экранирования, зависящий от концентрации s - и d -электронов в электронной оболочке атома, который рассчитывался из общей теории металлов, $E_F = 7.5$ eV — уровень Ферми.

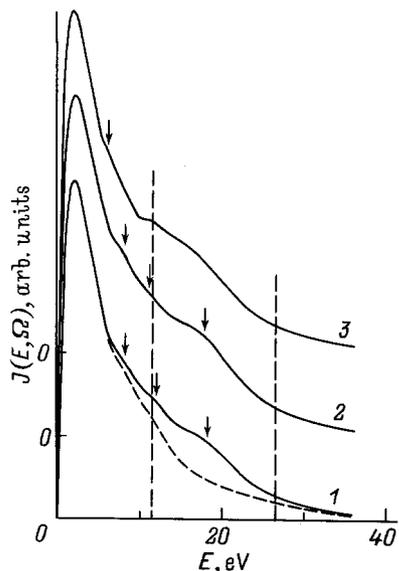


Рис. 2. Расчет СВЭЭ Мо по нормали к поверхностям. 1 — (111) (штриховой кривой показан СВЭЭ без учета $e-pl$ -рассеяния), 2 — (110), 3 — (100). Энергия E отсчитывается от E_{vac} . Кривые разнесены по оси ординат произвольным образом. Вертикальные штриховые линии указывают основные особенности экспериментальных СВЭЭ, показанных на рис. 1.

Распределение электронного тока по E и Ω вне кристалла (в пренебрежении эффектами дифракции на поверхности) имеет вид [14,15,24]

$$J(E, \Omega) = \frac{2m(E - E_{vac})\chi(E)}{(2\pi\hbar)^3} \int \frac{dE'}{\pi} f(E') \times N(E', \Omega) \frac{\hbar\Gamma(E')/2}{(E - E')^2 + \hbar^2\Gamma^2(E')/4}, \quad (2)$$

где $\chi(E) = \frac{4\sqrt{(E - E_{vac})(E - E_0)}}{(\sqrt{E - E_{vac}} + \sqrt{E - E_0})^2}$ — коэффициент прохождения барьера кристалл-вакуум для одномерного движения [25], $E_0 = 0$ — дно валентной зоны.

В [26] Вольф показал, что ПЭ с $E_p \sim 0.1$ keV, попадая в кристалл, создает в результате каскада неупругих соударений стационарное распределение ВЭ по энергии $f(E)$. В области $E \leq 50$ eV преобладает $e-e$ - и $e-pl$ -рассеяние. В [27] при решении транспортного уравнения в приближении статистической модели $e-e$ -рассеяния [28] для простых металлов получена функция заполнения состояний при $E - E_F \ll E_p$, отвечающая многократному $e-e$ -рассеянию: $f_e(E) \sim (E/E_F - 1)^{-s}$, где $s = (\sqrt{17} + 3)/2$. Распад плазмонов, генерируемых ПЭ, а также возбужденными электронами в твердом теле, вносит свой вклад в $f(E)$. В [15] в пренебрежении дисперсией плазмонов из закона сохранения энергии получена энергетическая зависимость $e-pl$ -вклада

$$f_{pl}(E) \sim \tau(E) \int_{E_0}^{E_F} dE' \frac{1}{\pi} \frac{\rho(E')\hbar\Gamma_{pl}/2}{(E - E' - \hbar\omega_{pl})^2 + \hbar^2\Gamma_{pl}^2/4}, \quad (3)$$

где $\rho(E)$ — плотность заполненных состояний. По данным спектров характеристических потерь энергии электронов полуширина пика объемного плазмона для Мо [29] $\hbar\Gamma_{pl} \approx 8.3$ eV при $\hbar\omega_{pl} \approx 24.7$ eV.

В общем случае [14,15] $f(E)$ является суммой $e-e$ - и $e-pl$ -вкладов с весом g : $f(E) = f_e(E) + gf_{pl}(E)$. Плазмонный вклад в $f(E)$ имеет вид широкого пика (кривая 1 на рис. 2) вблизи 18 eV правее КМ СВЭЭ (аналогично [30]). Этот пик проявляется более или менее ярко в зависимости от веса g , зависящего как от E_p [31], так и от угла падения ПЭ на поверхность кристалла θ . Кроме того, повышение температуры образца по-разному влияет на ТС СВЭЭ: часть пиков практически исчезает при $T \approx 1200$ K [11], в то время как другие пики при этой температуре остаются неизменными. В нашем случае задача усложняется и наличием границы кристалл-вакуум, и вопрос получения зависимостей $g(E_p, \theta, T)$ и $J(\theta, T)$ требует специального исследования, выходящего за рамки настоящей работы.

Выражения (1) и (2) справедливы, когда Ω совпадает с осью симметрии кристалла (при нормальном падении потока электронов на образец). Для построения ступенчатой функции $N(E, \Omega)$ (рис. 3) (аналогично [15,24]) и расчета (3) мы воспользовались расчетом зонной структуры E_{nk} и $\rho(E)$ Мо, полученным методом релятивистских линейных maffin-tin орбиталей (РЛМТО) [32].

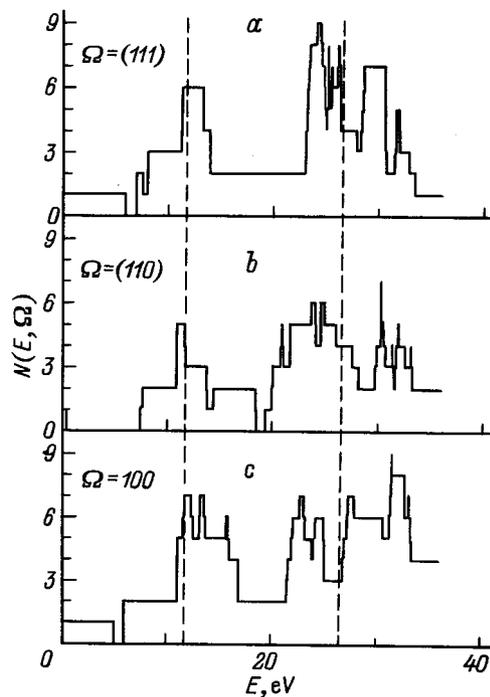


Рис. 3. Число ветвей закона дисперсии электронов Мо, пересекающих уровень E , вдоль направления Ω . a — (111), b — (110), c — (100). Вертикальные штриховые линии, указывающие границы зон на графике $N(E, \Omega)$, соответствуют основным особенностям экспериментальных спектров, показанных на рис. 1.

На рис. 2 представлены результаты расчета СВЭЭ Мо по формуле (2) для граней (111), (110) и (100). Кривые $J(E, \Omega)$ рассчитаны при учете ($g = 10^{-2}$, кривые 1–3) и без учета ($g = 0$, штриховая кривая) $e-pl$ -вклада в $f(E)$. Спектры имеют ТС, существенно зависящую от кристаллографической ориентации монокристалла. Положения характерных особенностей ТС отмечены стрелками. В СВЭЭ Мо значителен вклад изотропной компоненты [6,7]. Эта фоновая компонента тока КМ учитывалась добавлением к $N(E, \Omega)$ константы C , когда ЭС приповерхностной области описывается моделью почти свободного электронного газа. Варьирование C в широких пределах от нуля до ста практически не меняет вида второй производной $J''(E, \Omega)$, что объясняется в [14] малой зависимостью экспериментальных СВЭЭ $J''(E, \Omega)$ Si от фоновой составляющей для всех E , за исключением окрестности КМ. Тем самым оправдывается применение двойного дифференцирования для исключения фона и выявления особенностей ТС экспериментальных СВЭЭ. В расчетах $J(E, \Omega)$ были использованы следующие значения параметров: $C = 8$ (дает близкую к эксперименту (кривая 1 на рис. 1) форму и ширину КМ), $E_{\text{vac}} = E_F + e\varphi$, где $e\varphi$ равны 4.0 eV для грани Мо (111), 4.3 eV для Мо (110) и 4.1 eV для Мо (100).

Сравнение экспериментальных СВЭЭ $J(E)$ поликристалла Мо и теоретических СВЭЭ $J(E, \Omega)$ различных граней Мо подтверждает практически все вышеперечисленные особенности распределения ВЭ по энергиям: форму и положение (E_{2m}) КМ, наличие ТС. Положение особенностей ТС различается для теоретических и экспериментальных кривых (рис. 2). Это связано в первую очередь с существенной анизотропией ВЭ-эмиссии: при работе с монокристаллами проявляется ряд эффектов, связанных с упорядоченным расположением атомов на поверхности и в объеме твердого тела. Особенности ТС в СВЭЭ поликристалла можно объяснить усредненным вкладом от СВЭЭ различных кристаллографических плоскостей [3], что приводит к сглаживанию ТС СВЭЭ поликристалла. Существуют и погрешности расчета СВЭЭ, связанные с приближенным характером зонного расчета высоколежащих уровней, пренебрежением дифракцией электронных волн на границе кристалла, использованием модельной функции распределения $f(E)$. Поправки в $f(E)$ могут только улучшить форму спектра, не изменяя в целом положение основных особенностей, что подтверждается расчетами в рамках изотропного закона дисперсии носителей заряда [15,24].

К сожалению, в литературе не удалось найти систематических данных по результатам изучения и сравнения СВЭЭ моно- и поликристаллических образцов в области малых E . Сравнение же результатов, полученных различными авторами, в связи с вышеперечисленными трудностями эксперимента не всегда объективно возможно. Так, Харроуэр [6] показал, что особенности ТС СВЭЭ W имеются при значениях E , равных 13 и 21.8 eV. С уменьшением E_p до 100 eV и менее они пропадают [7]. Результаты аналогичных исследований монокристаллов

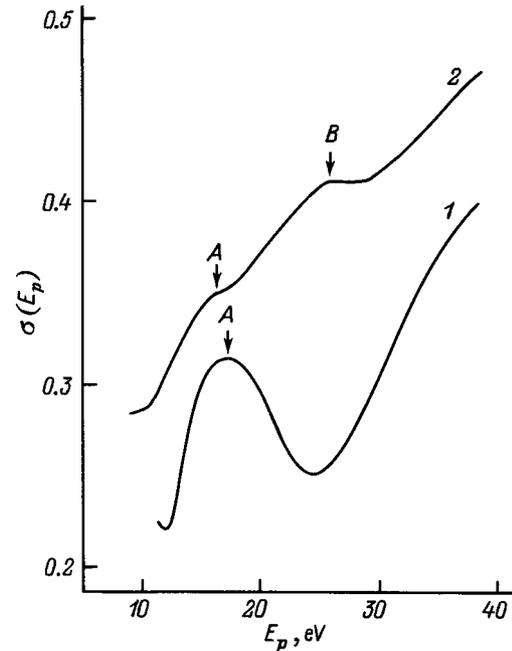


Рис. 4. КВЭЭ по нормали к поверхности Мо (111). 1 — теория (кривая сдвинута по оси ординат произвольным образом), 2 — эксперимент [33]. Энергия E_p отсчитывается от E_{vac} .

W [11,15] показали, что изменение E_p от 1.5 keV до 50 eV приводило только к ослаблению ТС СВЭЭ W (110) (форма спектра для этой грани сильно отличается от КМ) и слабо влияло на ТС СВЭЭ W (111) и W (100). Положение особенностей ТС оставалось неизменным: вблизи 13 eV по два максимума для граней W (110) и W (100) (10.2, 15.2 eV и 9.7, 13 eV соответственно) и один для W (111) (13.5 eV), вблизи 21.8 eV только один максимум для W (111) (22 eV). Теоретические расчеты [15] с известной степенью точности совпали с экспериментальными особенностями ТС, что еще раз подтверждает факт усреднения $J(E, \Omega)$ при переходе к $J(E)$.

Несмотря на трудности интерпретации, как видно из рис. 1 и 3, особенностям $J(E)$ соответствуют скачки функции $N(E, \Omega)$. При этом (это следует из (2)) скачки или пороги функции $N(E, \Omega)$ образуются на границах полос разрешенных значений энергии для каждой из энергетических зон, что доказывает "зонное" происхождение особенностей ТС.

На рис. 4 приведен результат расчета КВЭЭ $\sigma(E_p) = J_s/J_p$ по нормали к грани Мо (111), где J_p — поток ПЭ с энергией E_p , J_s — ток уходящих из образца электронов. При этом зависимость $J(E_p) = J_p - J_s$ рассчитывалась по формуле (1). На рис. 4 для сравнения приведена экспериментальная зависимость [33]. В отличие от теоретической кривой на экспериментальной наблюдаются два максимума: A и B. Существование последнего связано с возбуждением плазмона, в то время как учет коллективных эффектов при расчете по

формуле (1) не проводился. В работе [34] нам удалось вполне надежно отождествить как ход кривых, так и положение особенностей ТС экспериментальных зависимостей КВЭЭ $W(110)$ и $W(100)$ (не прибегая к громоздкому формализму динамической теории ДМЭ [35]), что подтверждает правильность использованного метода расчета.

Таким образом, полученное соответствие между основными особенностями теоретических и экспериментальных зависимостей СВЭЭ и КВЭЭ свидетельствуют о преобладающей роли эффектов объемной зонной структуры в их формировании. При этом появляется возможность использования экспериментальных данных в качестве реперных точек для более совершенных зонных расчетов: перестроенные кривые $J(E, \Omega)$ и $J''(E, \Omega)$ позволяют непосредственно восстанавливать форму $N(E, \Omega)$. Подтверждена зависимость ТС СВЭЭ и КВЭЭ (анизотропия ВЭ-эмиссии) от геометрической структуры и степени упорядоченности кристаллов. При этом ослабление интенсивности ТС служит мерой дефектности в приповерхностной области образца, что может успешно применяться для контроля состояния поверхности в процессе обработки.

Список литературы

- [1] И.М. Бронштейн, Я.М. Щучинский. РЭ **9**, 5, 904 (1964).
- [2] И.М. Бронштейн, Б.С. Фрайман. Вторичная электронная эмиссия. М. (1969). 408 с.
- [3] А.Р. Шульман, С.А. Фридрихов. Вторично-эмиссионные методы исследования твердого тела. М. (1977). 552 с.
- [4] L.J. Haworth. Phys. Rev. **48**, 1, 88 (1935).
- [5] R.Kollath. Ann. Phys. **1**, 6, 357 (1947).
- [6] G.A. Harrower. Phys. Rev. **102**, 2, 340 (1956).
- [7] G.A. Harrower. Phys. Rev. **104**, 1, 52 (1956).
- [8] B. Lang. Surf. Sci. **66**, 2, 527 (1977).
- [9] N.E. Christensen, R.F. Willis. Phys. Rev. **B18**, 10, 5140 (1978).
- [10] О.М. Артамонов, А.Н. Терехов. ФТТ **28**, 3, 862 (1986).
- [11] В.В. Кораблев, Ю.А. Кудинов. Изв. АН СССР. Сер. физ. **49**, 9 1775 (1985).
- [12] В.В. Кораблев, Ю.А. Кудинов, С.Н. Сысоев. ФТТ **28**, 9, 2648 (1986).
- [13] В.В. Кораблев, Ю.А. Кудинов, С.Н. Сысоев. ФТТ **29**, 3, 702 (1987).
- [14] О.М. Артамонов, А.Г. Виноградов, О.Ф. Панченко, А.Н. Терехов, В.М. Шаталов. ФТТ **31**, 1 57 (1989).
- [15] В.В. Кораблев, Ю.А. Кудинов, О.Ф. Панченко, Л.К. Панченко, В.М. Шаталов. ФТТ **36**, 8, 2373 (1994).
- [16] С.А. Комолов. Интегральная вторично-электронная спектроскопия поверхности. Л. (1986). 180 с.
- [17] N.E. Christensen, B. Feuerbacher. Phys. Rev. **B10**, 6, 2373 (1974).
- [18] F. Himpsel. Adv. Phys. **32**, 1, 1 (1983).
- [19] В.В. Кораблев, Ю.А. Кудинов, А.И. Агеев. ФТТ **30**, 4, 1038 (1988).
- [20] Г.Н. Шуппе. Электронная эмиссия металлических кристаллов. Ташкент (1957). 112 с.
- [21] C. Davison, L.H. Germer. Phys. Rev. **30**, 6, 705 (1927).

- [22] С.А. Комолов, О.Ф. Панченко, Л.К. Панченко. ФТТ **38**, 10, 3172 (1996).
- [23] Д. Пайнс, Ф. Нозьер. Теория квантовых жидкостей. М. (1967). 384 с.
- [24] О.Ф. Панченко, Л.К. Панченко. РЭ **38**, 11, 2086 (1993).
- [25] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М. (1974). 752 с.
- [26] P.A. Wolff. Phys. Rev. **95**, 1, 56 (1954).
- [27] О.Ф. Панченко, В.М. Шаталов. ЖЭТФ **93**, 1(7), 222 (1987).
- [28] C.N. Berglund, W.E. Spicer. Phys. Rev. **A136**, 4, 1030 (1964).
- [29] М.В. Жарников, В.Д. Горобченко, И.Л. Серпученко. ЖЭТФ **92**, 1, 228 (1987).
- [30] M. Rösler, W. Brauer. Phys. Stat. Sol. (b) **104**, 1, 161 (1981); 2, 575 (1981).
- [31] M.S. Chung, T.E. Everhart. Phys. Rev. **B15**, 10, 4699 (1977).
- [32] V.V. Nemoshkalenko, A.E. Krasovskii, V.N. Antonov, V.I.N. Antonov, U. Fleck, H. Wonn, P. Ziesche. Phys. Stat. Sol (b) **120**, 1, 283 (1983).
- [33] А.Р. Шульман, В.В. Кораблев, Ю.А. Морозов. ФТТ **12**, 3, 758 (1970).
- [34] О.Ф. Панченко, Л.К. Панченко. ФТТ **35**, 11, 3164 (1993).
- [35] J.B. Pendry. Low Energy Electron Diffraction. London-N.Y. (1974). 407 p.