

07;10;11;12

Исследование возбужденных мягким рентгеновским излучением спектров медленных электронов

© А. Т. Козаков, А. В. Никольский

Научно-исследовательский институт физики Ростовский-на-Дону государственный университет, 344090 Ростов-на-Дону, Россия

(Поступило в Редакцию 31 октября 1995 г.)

Исследована форма спектров рентгеновской эмиссии электронов малых энергий ($E_{кин} = 0-30$ эВ) в зависимости от схемы подачи потенциалов на входную систему анализатора. Показано, что в определенных режимах съемки спектр состоит из электронов, идущих от образца. Показано, что спектр рентгеновской эмиссии электронов для чистой поверхности серебра имеет тонкую структуру, которая исчезает при осаждении на поверхность слоя адсорбата из углерода и кислорода. Спектр при этом приобретает "каскадную" форму. Сделано предположение о возможности интерпретации тонкой структуры спектра в рамках зонной теории.

В работах [1-4] было показано, что медленные электроны ($E_{кин} = 0-30$ эВ), возбужденные мягким (1-3 кэВ) рентгеновским излучением, получившие аббревиатуру РЭМЭ, несут информацию об электронном строении поверхностных слоев твердых тел и адсорбатах на них, а также об электрофизических свойствах реальных поверхностей.

По форме и энергетическим характеристикам, а также процессам, обуславливающим их возникновение [1-4], спектры РЭМЭ близки к спектрам истинно вторичных электронов (ИВЭ), возбужденных электронным ударом [5-8], и спектрам радиационной электронной эмиссии (РЭЭ) [9], что, возможно, свидетельствует о близкой информативности всех этих методов исследования твердых тел. Тем не менее в литературе имеются существенные разногласия относительно информации об образце, извлекаемой из спектров ИВЭ, да и сами спектры одного и того же образца, полученные разными исследователями в различных экспериментальных условиях плохо согласуются друг с другом [5-8]. Более того, установленная авторами [9] зависимость параметров спектров РЭЭ от электрических условий на поверхности образца отнесена ими к отличительному признаку этих спектров, хотя механизм этой зависимости остался необъясненным.

Ситуация со спектрами РЭМЭ еще сложнее в силу их малой исследованности и устоявшихся представлений об их неинформативности по целому ряду причин, детально обсужденных в [1-4].

Целью настоящей работы является оценка влияния экспериментальных условий (режим работы анализатора и входной системы) на параметры спектров РЭМЭ и возможности получения из спектров РЭМЭ информации об образце.

Исследования проводились на рентгеноэлектронном спектрометре [10] с анализатором типа сферический дефлектор, имеющим взаимное расположение образца и входной щели анализатора, как на рис. 1, *д*. Более детально входная система рентгеноэлектрон-

ного спектрометра описана в [1]. В силу широкого распространения аналогичных конструкций входных систем в рентгеноэлектронных спектрометрах, имеющих в научных лабораториях, эта работа может представлять интерес для широкого круга специалистов в области рентгеноэлектронной спектроскопии.

Для получения энергетических спектров фотоэлектронов в спектрометрах с анализатором типа сферический дефлектор обычно используется два режима съемки: режим с постоянным абсолютным разрешимым интервалом энергий ΔE и постоянной энергией пропускания анализатора E_0 (режим I) и режим с постоянным относительным энергетическим разрешением $\Delta E/E_0$ (режим II). Режим I реализуется подачей сканирующего потенциала на образец 3 (рис. 1) и входную систему (сетку 2) при постоянных потенциалах на электродах анализатора. Режим II — подачей сканирующего напряжения на электроды анализатора при неизменных потенциалах входной системы (сетки 2 и образца 3).

В обоих режимах работы входная щель анализатора 1, как правило, заземлена. При стандартных съемках спектров образец 3 и сетка 2 обычно электрически соединены друг с другом и имеют один и тот же потенциал (как правило, положительный) относительно заземленной входной щели анализатора (так называемое замедление электронов перед входом в анализатор). При съемке спектров РЭМЭ, имеющих околонулевую кинетическую энергию, возникает необходимость предварительного ускорения электронов перед входом в анализатор.

В связи с тем что режим I ранее был описан в работах [1-4], здесь мы более детально рассмотрим спектры, полученные в режиме II (при изменении потенциалов на обкладках анализатора). В случае, когда потенциалы образца 3 и сетки 2 равны между собой и равны потенциалу входной щели анализатора (заземленной), спектр РЭМЭ имеет вид одиночного "каскадного" максимума A_1 , расположенного вблизи нуля кинетических энергий (рис. 1, *а*). В этом пике

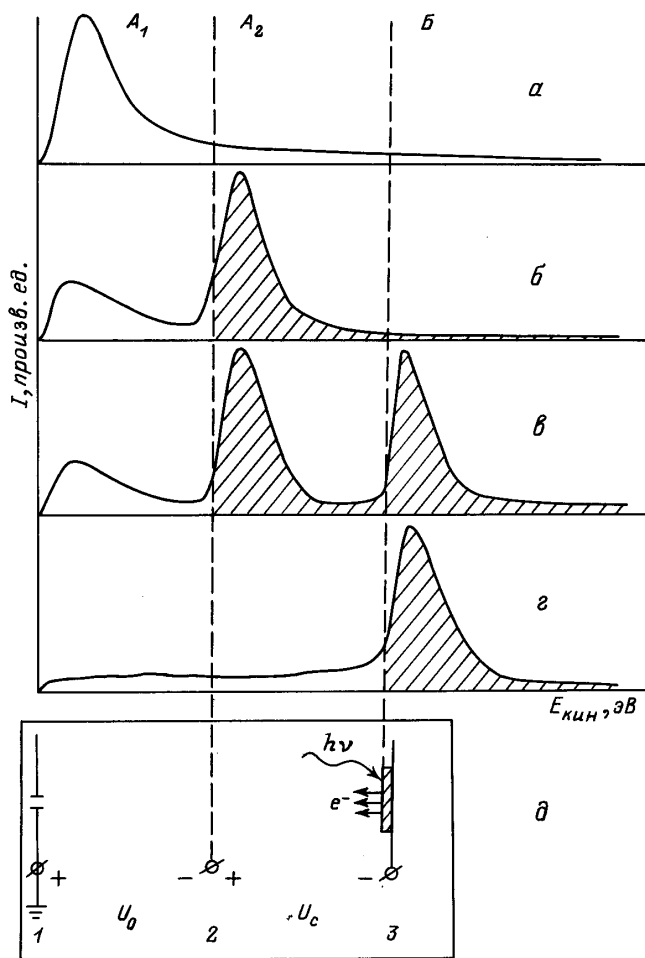


Рис. 1. Форма спектров РЭЭМЭ в зависимости от схемы подачи потенциалов на входную щель энергоанализатора 1, сетку 2 и образец 3. *а* — $U_0 = 0$; $U_c = 0$; *б* — $U_0 \neq 0$; $U_c = 0$; *в* — $U_0 \neq 0$; $U_c \neq 0$; *г* — $U_0 = 0$; $U_c \neq 0$.

представлены электроны, идущие от образца, сетки, стенок камеры образца, входной щели и других заземленных частей спектрометра.

При подаче на электрически соединенные образец и сетку некоторого ускоряющего (отрицательного относительно входной щели) потенциала U_0 электронный спектр приобретает вид, показанный на рис. 1, *б*. Теперь электроны, идущие от образца и сетки, энергетически отделены от электронов, идущих от заземленных частей спектрометра (пик A_1), и формируют пик A_2 , отстоящий от пика A_1 на расстоянии $\cong U_0$ в сторону больших кинетических энергий.

Для того чтобы выделить из пика A_2 электроны, идущие от образца, необходимо, как предложено в [1–4], приложить некоторую разность потенциалов U_c между образцом и сеткой. В этом случае спектр преобразуется к виду, представленному на рис. 1, *в*, и имеет уже три пика (A_1 , A_2 и B). Расстояние между пиками A_1 и A_2 , как и в случае 1, *б*, равно $\cong U_0$, а расстояние между пиками A_2 и B определяется

величиной U_c . Согласно [1–4], расстояние между пиками A_2 и B нелинейно увеличивается при росте U_c для малых значений U_c (1–5 В) и становится практически равным U_c при достаточно больших его значениях ($U_c > 10$ В).

И наконец, можно получить спектр РЭЭМЭ из образца, приложив некоторую разность потенциалов U_c между образцом и сеткой, электрически соединенной с заземленной входной щелью анализатора (т.е. $U_0 = 0$). В этом случае спектр РЭЭМЭ состоит из одиночного максимума B , расположенного на расстоянии $\cong U_c$ от нуля кинетической энергии, и монотонного "хвоста" со стороны малых кинетических энергий (рис. 1, *г*).

Все вышеуказанные изменения вида спектров РЭЭМЭ при соответствующих изменениях потенциалов на сетке и образце характерны для обоих режимов (I и II) съемки этих спектров. Исключение составляет принципиальная невозможность в режиме I получить вид спектра, представленный на рис. 1, *а*. Поскольку сама методика получения спектра в режиме I связана с подачей сканирующего потенциала на образец, а анализатор настроен на постоянную энергию $E_0 \gg 0$, то в спектрах, полученных в этом режиме, всегда будет отсутствовать пик A_1 , связанный с электронами, идущими от заземленной входной щели. Таким образом, спектры, получаемые в режиме I, будут содержать либо только пик A_2 , либо пики A_2 и B , либо только пик B , что показано на рис. 1, *б–г* штриховкой. В дальнейшем будем пользоваться записью $I_б$ или $I_в$ для обозначения режима съемки (I или II), отвечающего ему способа подачи потенциалов (*б* или *в*) и вида спектра (рис. 1, *б* или *в* соответственно).

Из всего вышесказанного следует, что максимальная информация об образце может быть заключена в пике B , получаемом при съемке спектров в режимах $I_б$, $II_в$, $I_г$ и $II_г$. Более того, ниже мы покажем, что в определенных режимах съемки пик B практически целиком представлен электронами от образца.

Прежде всего остановимся более детально на критерии, позволяющем установить происхождение электронов и выделить информацию, относящуюся к образцу. При вылете электронов из образца в его эмиттирующем слое накапливается положительный заряд, препятствующий эмиссии из образца электронов с околонулевыми энергиями. Нейтрализация этого положительного заряда возможна либо за счет электрического тока в цепи держатель–образец через объем образца, либо притоком электронов через вакуумные промежутки (от окошка рентгеновской трубки и других частей спектрометра) [11] непосредственно на поверхность образца. Чем меньше электрическое сопротивление цепи держатель–образец (в том числе сопротивление самого материала образца), тем больший компенсационный ток будет протекать в цепи держатель–образец. Электрическая изоляция образца от держателя приводит к резкому уменьшению этой компоненты компенсационного тока и

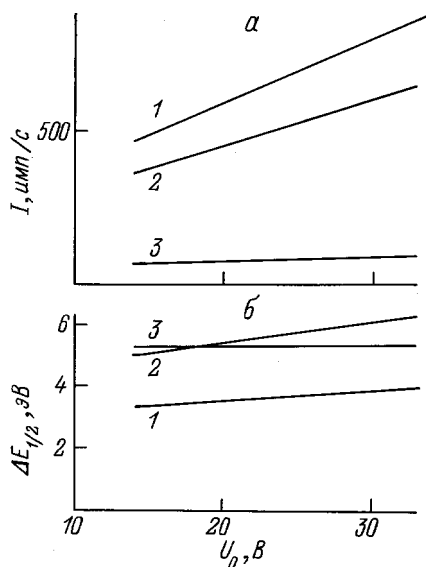


Рис. 2. Зависимость интенсивности пика *B* и ПШПВ $\Delta E_{1/2}$ от U_0 . 1 — контакт по поверхности образца, 2 — контакт через объем образца, 3 — образец изолирован.

к существенному росту положительного заряда в поверхностном слое образца, что должно приводить к уменьшению эмиссии.

В качестве образца была взята пластина из нержавеющей стали $20 \times 15 \times 0.5$ мм. По данным РФЭС исследований слой окисла на поверхности образца не превышал $20\text{--}30 \text{ \AA}$. Для более полной оценки влияния электрических параметров цепи держатель–образец на спектры РЭМЭ все исследования выполнялись при трех различных конструкциях контакта образца с держателем. В первом случае контакт образца с держателем осуществляется через поверхность, облучаемую рентгеном, так что компенсационный ток протекал в основном по поверхности образца [11]. Во втором случае контакт с держателем был через нижнюю поверхность образца, так что компенсационный ток протекал через объем образца. В третьем случае образец изолировался от держателя с помощью фторопластовых изоляторов. Основными параметрами, характеризующими спектры РЭМЭ, были выбраны полная ширина на половине высоты (ПШПВ) $\Delta E_{1/2}$ и интегральная интенсивность пика *I* (площадь под кривой $I(E_{кин})$).

В ходе работы исследованы зависимости параметров спектров РЭМЭ $\Delta E_{1/2}$ и *I* от энергии настройки анализатора E_0 для режимов *Iб–г* и от потенциала сетки U_0 для режимов *Па–г*. Изменения величин E_0 и U_0 были выбраны из соображений минимизации аппаратных искажений ($\Delta E_{апп}$) и лежали в интервале $\approx 10\text{--}36$ эВ. В этих пределах изменения E_0 и U_0 абсолютный разрешимый интервал энергий анализатора был мал ($\Delta E_{апп} \approx 0.1\text{--}0.3$ эВ) в сравнении с ПШПВ пиков РЭМЭ ($\Delta E_{1/2} \approx 3\text{--}5$ эВ). Было установлено, что в режиме *Па* вклад электро-

нов из образца в A_1 -пик не превышает нескольких процентов, а в режиме *Пб* и *Иб* этот вклад составляет от 70 до 50% интегральной интенсивности пика A_2 . Таким образом, экспериментально была подтверждена невысокая информативность спектров РЭМЭ, полученных в режимах *Иб* и *Па, б*. Существенно лучше ситуация при съемке в режимах *Ив, г* и *Пв, г*. На рис. 2, *a* и *б* приведены экспериментальные зависимости $I(U_0)$ и $\Delta E_{1/2}(U_0)$ для пика *B*, полученные при съемке в режиме *Пв*. Экспериментальные зависимости $\Delta E_{1/2}(U_0)$ и $I(E_0)$ для пика *B*, полученные в режиме *Ив*, представлены на рис. 3, *a, б*. Обе совокупности зависимостей получены при постоянной разности потенциалов $U_c = 14.0$ В между сеткой и образцом. Видно (рис. 2), что рост напряжения между сеткой и входной щелью сопровождается линейным ростом как интенсивности *I*, так и $\Delta E_{1/2}$ пика *B*. Совершенно идентичное поведение параметров $\Delta E_{1/2}$ и *I* при росте энергии настройки анализатора E_0 характерно для спектров, полученных в режиме *Ив* (рис. 3, *a, б*). Однако абсолютные значения как интенсивности *I*, так и ПШПВ $\Delta E_{1/2}$ пика *B*, полученные при съемке в режиме *Пв*, в ≈ 1.5 раз выше значений *I* и $\Delta E_{1/2}$, полученных при съемке в режиме *Ив*.

Линейные зависимости *I* и ПШПВ $\Delta E_{1/2}$ пика *B* от $U_0(E_0)$ характерны для всех видов контактов (рис. 2 и 3). Для обоих режимов съемки спектров РЭМЭ наибольшая интенсивность *I* и наименьшая ПШПВ $\Delta E_{1/2}$ пика *B* получаются в случае протекания компенсирующего тока по облучаемой рентгеном поверхности образца. При протекании компенсационного тока через объем образца интенсивность *I* пика *B* уменьшается на $\approx 20\%$, а его ПШПВ возрастает в ≈ 1.5 раз (на ≈ 2.0 эВ). При электрической изоляции образца от держателя интенсивность пика *B* уменьшается на порядок и практически не зависит от ускоряющих напряжений $U_0(E_0)$. ПШПВ $\Delta E_{1/2}$ пика *B*

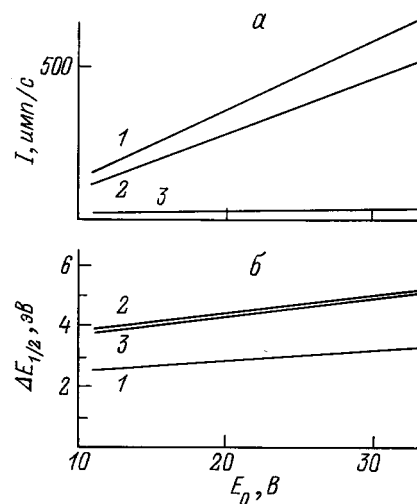


Рис. 3. Зависимость интенсивности пика *B* и ПШПВ $\Delta E_{1/2}$ от E_0 . 1–3 — то же, что и на рис. 2.

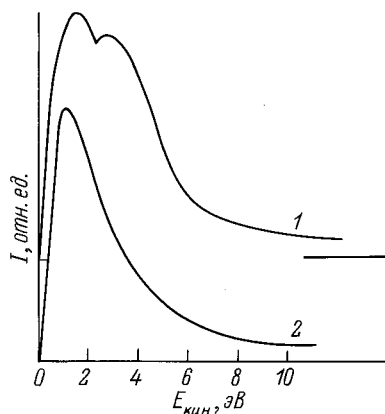


Рис. 4. Спектры РЭЭМЭ, полученные с поверхности свеженапыленной чистой пленки серебра (1) и той же пленки, покрытой слоем адсорбата из кислорода и углерода (2).

для изолированного образца также практически не зависит от прикладываемых к образцу напряжений. Уменьшение интенсивности в режимах I_6 и II_6 на порядок для случая изолированного от держателя образца означает, что в этих режимах пик B формируется практически полностью электронами от образца. Аналогично показано нами, что при съемке в режиме II_2 спектр РЭЭМЭ формируется электронами от образца.

Понять разницу в ПШПВ для случая, когда потенциал подается непосредственно на поверхность и через объем, можно, если учесть, что при способах регистрации спектров РЭЭМЭ, описанных выше, имеется определенное распределение потенциала от входа в анализатор до держателя через образец. При отсутствии рельефа потенциала в образце на глубинах, равных толщине формирования спектра РЭЭМЭ, ПШПВ должна определяться физическими процессами, происходящими при формировании спектров РЭЭМЭ, а положение нижнего края спектра — потенциалом, прикладываемым к образцу. При наличии особенности в образце (неоднородность материала: например, оксидный слой на поверхности и т. д.) может возникать рельеф потенциала. Если особенности этого рельефа будут иметь место в излучающем слое, то они окажут влияние на форму и ПШПВ спектра РЭЭМЭ.

Меньшая величина ПШПВ спектра РЭЭМЭ при подаче ускоряющего потенциала непосредственно на поверхность образца свидетельствует о том, что потенциальный рельеф на поверхности оказывает существенно меньшее влияние на ПШПВ электронного спектра, чем потенциальный рельеф по глубине образца. Как показано нами [1–4], спектр РЭЭМЭ формируется в слоях толщиной порядка длины свободного пробега электронов в данном материале. С другой стороны, слой окисла по рентгеноэлектронным данным для этого образца не превышает 20–

30 Å. Таким образом, в рассматриваемом случае для металлического образца при контакте излучающей поверхности с держателем (на который подается ускоряющий потенциал) через толщу образца даже при очень малых толщинах неоднородности (адсорбат, окисел и т. п.) рельеф потенциала оказывает влияние на ПШПВ спектра. Это надо иметь в виду при интерпретации спектров РЭЭМЭ. Рельеф потенциала в поверхностных слоях может быть также причиной уширения спектров истинно вторичных электронов ИВЭ и появления в них деталей, не относящихся к электронному строению поверхности [7]. Чувствительность спектров РЭЭ [9] к электрическим условиям на поверхности образца также получает на этой основе разумное объяснение.

С учетом вышеприведенных методических тонкостей были получены спектры РЭЭМЭ в режиме I_6 со свеженапыленной чистой пленки серебра и с этой же пленки, покрытой адсорбатом из кислорода и углерода. Режимы работы рентгеновской трубки $U_{\text{анод}} = 3 \text{ кВ}$, $I_{\text{анод}} = 2 \text{ мА}$, $E_0 = 22.2 \text{ эВ}$, $U_c = 14 \text{ В}$. Пик B в этом случае, как показано выше, сформирован электронами, вылетевшими из поверхностного слоя образца. Методом рентгеноэлектронной спектроскопии на поверхности свеженапыленной пленки обнаружены слабые следы кислорода и углерода, так что пленка была существенно чище, чем исследованная модельная пластинка. На поверхности пленки серебра после ее пребывания в течение двух суток на воздухе был обнаружен достаточно толстый слой адсорбата кислорода и углерода. Спектры РЭЭМЭ приведены на рис. 4. Форма спектра с чистой поверхности существенно отличается от "каскадного" распределения, в то время как спектр с поверхности, покрытой слоем адсорбатов, представляет собой типичное "каскадное" распределение. Таким образом, для спектров РЭЭМЭ наблюдаются такие же тенденции в изменении его формы при переходе от чистой поверхности к загрязненной адсорбатом, так и для спектра истинно вторичных электронов [5–8].

Следуя [5–8] при интерпретации тонкой структуры спектра РЭЭМЭ, можно говорить о проявлении в ней деталей зонного строения образца. Учитывая [1–4], а также [12], можно отметить, что для уверенной интерпретации полученного спектра РЭЭМЭ необходимы расчеты его формы на основе зонного строения с учетом сечений ионизации в околонулевой области энергий и транспортных эффектов, т. е. учета рассеяния электронов при их движении к границе раздела металл–адсорбат, металл–вакуум.

Выводы

1. Проанализировано влияние режимов съемки спектров РЭЭМЭ на их параметры. Показано, что при определенных режимах съемки можно выделить электроны, идущие только от образца.

2. Исследовано влияние рельефа потенциала по глубине образца на форму и ПШПВ спектров РЭЭМЭ.

3. С учетом [1–8] представленные в настоящей работе методические разработки и экспериментальные результаты означают первую попытку экспериментальной реализации нового типа электронной спектроскопии, основанной на свойствах и информативной способности спектров медленных электронов, возбужденных мягким рентгеновским излучением (РЭЭМЭ).

Список литературы

- [1] Козаков А.Т., Колесников В.В., Никольский А.В., Сахненко В.П. // ФТТ. 1994. Т. 36. Вып. 2. С. 317–329.
- [2] Козаков А.Т., Колесников В.В., Никольский А.В., Сахненко В.П. // ФММ. 1994. Т. 77. № 6. С. 109–117.
- [3] Козаков А.Т., Колесников В.В., Никольский А.В., Сахненко В.П. // ФММ. 1994. Т. 77. № 6. С. 118–127.
- [4] Козаков А.Т., Колесников В.В., Никольский А.В., Сахненко В.П. // Изв. вузов (Северо-Кавказский регион). Спец. вып. 1994. С. 93–98.
- [5] Артамонов О.М., Смирнов О.М., Терехов А.Н. // ФТТ. 1981. Т. 23. Вып. 5. С. 1558–1560.
- [6] Артамонов О.М., Смирнов О.М., Терехов А.Н. // ФТТ. 1982. Т. 11. Вып. 9. С. 2844–2846.
- [7] Willis R.F. // Phys. Rev. Lett. 1973. Vol. 34. N 11. P. 670–674.
- [8] Кораблев В.В., Кудитов Ю.А. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1989. Т. 49. № 9. С. 1775–1778.
- [9] Бобыкин Б.В., Любов С.К., Невинный Ю.А. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1992. № 9. С. 71–75.
- [10] Козаков А.Т., Никольский А.В., Рабинович М.М., Кузьменко Г.И. // Деп. в ВИНТИ. 1984. № 3761/84.
- [11] Ebel M.F., Ebel H. // Electron Spectr. 1974. Vol. 3. N 3. P. 1169–1180.
- [12] Ковалев В.П. Вторичные электроны. М.: Энергоатомиздат, 1987. 177 с.