



METHODS OF SURFACE ANALYSIS

Edited by

A.W. CZANDERNA

*Professor of Physics,
Clarkson College of Technology,
Potsdam, N. Y., U.S.A.*

VOLUME 1 of

Methods and Phenomena: Their Applications in Science and Technology



ELSEVIER SCIENTIFIC PUBLISHING COMPANY
Amsterdam Oxford New York 1975

МЕТОДЫ АНАЛИЗА ПОВЕРХНОСТЕЙ

Под редакцией
А. ЗАНДЕРНЫ

Перевод с английского
под редакцией
В. В. КОРАБЛЕВА и Н. Н. ПЕТРОВА



ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
МОСКВА 1979

Книга написана коллективом специалистов США и ФРГ и посвящена методам анализа поверхности твердого тела. Дается общая классификация этих методов и подробно излагаются такие методы, как спектрометрия рассеяния медленных ионов, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, электронная оже-спектроскопия, вторично-ионная масс-спектрометрия и полевая масс-спектрометрия.

Предназначена для широкого круга научных работников — физиков и химиков, металловедов и материаловедов, инженеров и технологов, а также для преподавателей вузов и студентов соответствующих специальностей.

Редакция литературы по физике

1704060000

М $\frac{20403-062}{041(01)-79}$ 62—79

© 1975 by Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam

© Перевод на русский язык, Мир, 1979

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРОВ ПЕРЕВОДА

Растущий от года к году интерес специалистов самого различного профиля к поверхности твердого тела не случаен. С одной стороны, именно за последние 10—15 лет уменьшение размеров приборов (микроэлектронные варианты осуществления различных устройств и микроминиатюризация) и усложнение их функционального назначения привели к тому, что существенно возросла роль границы твердое тело — вакуум (или плазма), а также усилилось внимание к проблемам физики резко неоднородных по составу и структуре границ раздела. С другой стороны, стало понятным, что целый ряд направлений науки и техники, на первый взгляд далеких от того, что происходит в тончайших (мономолекулярных) слоях на поверхности, тем не менее тесно связан с протекающими в них процессами. Это — и катализ, и коррозионные явления, и процессы при трении и смазке, и многое другое. По сути дела, область резкой неоднородности состава и структуры, или граница раздела, обладает специфическими, присущими лишь ей свойствами, для выяснения которых необходим свой арсенал средств.

Этим и объясняется пристальное внимание к различным методам анализа поверхности, которые дополнили бы традиционные способы анализа объемных свойств материалов (типа рентгеновской техники, электронографии, оптической спектроскопии и др.) и дали бы возможность осуществлять «диагностику» именно поверхности. Под термином «диагностика» обычно подразумевается получение всесторонней информации об элементном составе поверхности и приповерхностного слоя материала, химических связях его атомных частиц, взаимном расположении этих частиц, а также об электронной структуре поверхности, которая может сильно отличаться от энергетического спектра электронов в объеме образца. Эта информация должна поступать из достаточно тонкой области материала (в общем случае порядка нескольких моноатомных слоев и даже менее).

Разработка новых методов, нацеленных на получение информации о тонком поверхностном слое материала, стала возможной благодаря достижениям физической электроники и ее крупного раздела — эмиссионной электроники [1]. Как уже давно известно, эмиссионные явления очень чувствительны к состоянию поверхности, и порою это обстоятельство играет отрицательную роль при создании и функционировании тех или иных

эмиттеров. Зато, идя обратно, путем анализа каждого вида эмиссии можно получать ту или иную информацию о свойствах поверхности. В настоящее время разработано большое число методов диагностики поверхности. Некоторые из них уже достаточно широко используются в различных областях науки и техники (например, вторично-ионная масс-спектрометрия (ВИМС), электронная оже-спектроскопия (ЭОС), спектрометрия резерфордовского рассеяния ионов, полевая электронная и полевая ионная микроскопия и др.) и оснащены поступающими в продажу установками, другие еще только начинают входить в практику, третьи — лишь предлагаются исследователями для обсуждения и оценки их потенциальных возможностей.

По методам анализа поверхностных свойств материалов и получения с их помощью данных ныне во всем мире публикуется огромное количество работ. Например, в специальном библиографическом указателе по физике поверхности и вакуума [2], издаваемом институтом Макса Планка в ФРГ, зарегистрировано более 3000 публикаций за 1976 г. и более 3600 публикаций за 1977 г., причем это далеко не вся научная продукция, появившаяся в этих направлениях. Работы по физике поверхности активно обсуждаются учеными многих стран. Состоялось уже несколько международных конференций по физике поверхности, а в июне 1978 г. в Амстердаме прошла первая европейская конференция на эту тему. Проведено множество представительных семинаров и школ, посвященных отдельным вопросам физики поверхности, методам ее исследования, а также разработке соответствующей аппаратуры.

В СССР подобного рода материалы наиболее широко представляются на конференции по эмиссионной электронике и частично публикуются в журнале «Известия АН СССР, серия физическая». Издан ряд обзорных работ, в которых речь идет, как правило, об отдельных наиболее разработанных методах.

К сожалению, в литературе до сих пор отсутствовали монографии, посвященные детальному сопоставлению различных методов анализа поверхности и систематизации их возможностей, преимуществ и недостатков. Это ставит в весьма трудное положение исследователей, решающих конкретные задачи, когда им нужно выбрать из многообразия развивающихся методик наиболее эффективную. На русском языке подобное обсуждение проведено в какой-то мере лишь для комплекса методов диагностики поверхности с помощью ионной бомбардировки материалов [3, 4] и при использовании вторично-эмиссионных измерений [5, 6] (см. также книгу [7]).

Удачной, на наш взгляд, попыткой восполнить этот пробел можно считать появление данной книги, являющейся первым

томом новой серии монографий «Методы и явления. Их применение в науке и технике», которая будет выпускаться издательством «Эльзевир» под общей редакцией С. Вольски и А. Зандерны. Предлагаемая читателю книга целиком посвящена методам элементного анализа поверхности и наиболее полно (хотя, конечно, и далеко не исчерпывающе) представляет современный набор методик, предназначенных для диагностики поверхности. Главы книги написаны крупными специалистами США (гл. 1—8, 10) и ФРГ (гл. 9) и, бесспорно, создают достаточно цельную картину состояния вопроса к моменту публикации тома за рубежом. Широко и детально обсуждаются такие перспективные и уже активно используемые методы, как фотоэлектронная спектроскопия (гл. 4), электронная оже-спектроскопия (гл. 5), вторично-ионная масс-спектрометрия (гл. 6), различные варианты полевой ионной микроскопии (гл. 8 и 9). Большой интерес представляет сравнительный анализ в гл. 7 данных, полученных двумя методами (ВИМС и ЭОС), взаимно дополняющими друг друга. Рассмотрены также результаты исследований по рассеянию медленных ионов (гл. 3) и по отражательно-абсорбционной ИК-спектроскопии (гл. 10), которые все чаще начинают привлекаться для решения практических задач. В гл. 1 обсужден вопрос о той роли, которую играет распыление ионами в анализе поверхностей, в частности, при определении профилей концентрации элементов в поверхностном слое материала. Материалы, содержащиеся в книге, очень ценны как для тех, кто впервые обращается к данному вопросу, так и для специалистов, а также, несомненно, пригодятся студентам при изучении различных научных и технических дисциплин.

Вместе с тем следует отметить, что несмотря на работу, проделанную редактором английского варианта книги А. Зандерной, главы книги оказались довольно разнородными по структуре, по подходу к изложению материала и глубине детализации, а кое-где имеется даже дублирование (ср., например, гл. 1 и 2). Не везде равноценна библиография, и она не во всех случаях достаточно полно отражает работы советских авторов. Поэтому мы предлагаем ознакомиться со спектрометрией резерфордского рассеяния быстрых ионов в применении к анализу профилей концентрации элементов в приповерхностном слое материалов, например, по работе [3] и — в применении к диагностике самой поверхности — по работе [8], а с методами, основанными на ядерных реакциях под действием заряженных частиц, — по работе [3]. Поскольку основной упор в книге сделан лишь на методы элементного анализа поверхности (хотя содержится и богатый материал, касающийся химии поверхностных реакций, в частности протекающих в сильных электрических

полях), в ней не нашел отражения ряд других проблем. Но, например, с широко используемой ныне для определения кристаллической структуры поверхности и ее покрытий методикой дифракции медленных электронов можно ознакомиться по книгам [5, 9] и работе [10]; для ознакомления со способами анализа электронной структуры чистой поверхности и абсорбированных на ней частиц можно рекомендовать работы [3, 14] (ионно-нейтрализационная спектроскопия) и [12] (полевая эмиссия); отдельные виды электронной спектроскопии (помимо метода ЭОС) рассматриваются в работах [5, 6, 13, 14] и др. В целом же данная книга заслуживает высокой оценки. В ней описаны многочисленные методы анализа поверхности и описаны хорошо. Особенно хотелось бы выделить здесь гл. 8, принадлежащую классику полевой микроскопии Э. Мюллеру и оказавшуюся одной из его последних публикаций.

При подготовке перевода книги встретились определенные трудности. Первая из них связана с уже упомянутым очень интенсивным потоком новой литературы, ежегодно публикуемой по обсуждаемой тематике, и с большим объемом накопившегося материала. Редакторам перевода пришлось дать небольшое количество подстрочных примечаний, где отмечаются очень немногие, избранные новые работы, а также важнейшие публикации советских авторов. Следует иметь в виду, что в последнее время появились статьи, не только более детально освещающие отдельные методы, описываемые в книге (часть их приводится в списках дополнительной литературы), но и анализирующие вопросы перспектив разработки этого раздела физики в целом, выработки количественных параметров для описания различных процессов на поверхности, создания стандартов, стандартных методик и эталонных материалов. Так, крайне актуальной тематике сопоставления данных, получаемых разными методами, и выработки наиболее эффективных их комплексов посвящена новая статья [15].

Вторая трудность связана с терминологией. Как это обычно бывает в новой области науки и техники, ряд явлений и методов не имеет еще общепринятого наименования. В связи с этим редакторы и переводчики (А. А. Майоров, Р. Л. Немченко) решили остановиться на том варианте терминов, который принят на кафедре физической электроники ЛПИ им. М. И. Калинина.

Переводчики и редакторы русского издания надеются, что перевод данной книги, охватывающей широкий круг актуальных вопросов, окажется полезным многочисленным читателям, работающим в самых разнообразных областях науки и техники.

*В. Кораблев
Н. Петров*

ЛИТЕРАТУРА

1. Добрецов Л. Н., Гомоюнова М. В. Эмиссионная электроника. — М.: Наука, 1966.
2. Surface and Vacuum Physics Index, vol. 1—13, Zentralstelle für Atomkernergie-Dokumentation, München, 1965—1978.
3. Петров Н. Н., Аброян И. А. Диагностика поверхности с помощью ионных пучков. — Л.: изд-во ЛГУ, 1977.
4. Диагностика поверхности ионными пучками: Сборник тезисов лекций Всесоюзного совещания-семинара. — Ужгород: УжГУ, 1977.
5. Шульман А. Р., Фридрихов С. А. Вторично эмиссионные методы исследования твердого тела. — М.: Наука, 1977.
6. Гомоюнова М. В. — ЖТФ, т. 46, 1976, с. 1137.
7. Новое в исследовании поверхности твердого тела./Под ред. Джаяя де-валя Т. и Ванселова Р. — М.: Мир, 1977.
8. Barret J. H., Nucl Instr. Meth, 149, 535 (1978).
9. Pendry J. B., Low Energy Electron Diffraction, Wiley-Interscience, New York, 1974.
10. Наумовец А. Г. — УФЖ, т. 23, 1978, с. 1585.
11. Hagstrum H. D., Journ. Vac. Sci Technol., 12, 7 (1975).
12. Gadzuk J. W., в книге: Electron. Struct. and React. Met. Surfaces, New York — London, 1976.
13. Electron Emission Spectroscopy, eds. W. De Keyser, L. Fiermans, G. Wanders Kelen, J. Vennik, D. Reidel, Dordrecht, 1973.
14. Park R. L., Surface Sci., 48, 80 (1975).
15. Powell C. J., Appl Surf. Sci., 1, 143 (1978).

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРОВ НОВОЙ СЕРИИ КНИГ «МЕТОДЫ И ЯВЛЕНИЯ»

Изданием данного тома открывается новая серия книг на тему «Методы и явления: их применение в науке и технике». Она будет посвящена детальному изложению: 1) теории и применения новых экспериментальных методов; 2) новых теоретических подходов к интерпретации, оценке и истолкованию экспериментальных проблем; 3) приложений, расширяющих область применения новых или известных экспериментальных методов и научных явлений и 4) важнейших технических достижений, связанных с неизвестными ранее применениями широко распространенных методов в новых областях. Каждый том будет, как правило, посвящаться всестороннему освещению одной из наиболее актуальных проблем. Основной упор будет делаться на новизну и уникальность с целью сориентировать читателя на передовой фронт активности в данной области. Тематика серии охватывает самые разнообразные научные дисциплины. Редакторами отдельных томов и авторами их глав выступят ведущие ученые конкретных направлений науки и техники. В то же время предусматривается достаточно детальное изложение для того, чтобы даже неспециалист в данной области мог получить полное представление о новом техническом направлении. Поскольку же изложение будет вестись с учетом новейших данных, излагаемый материал окажется ценным и для тех, кто уже давно занимается решением аналогичных задач.

«Методы анализа поверхностей» (том I данной серии) — это первая реализация целей, преследуемых издателями серии «Методы и явления». В данном томе ведущие ученые, работающие в области анализа поверхностей, обсуждают новейшие и наиболее важные пути штурма вековой проблемы определения состава поверхностей. Результатом их труда явилась книга очень интересная и очень ценная во многих отношениях.

Редакторами серии был установлен высокий уровень требований, предъявляемых ко всем ее книгам. Хорошей иллюстрацией этому может служить ее первый том. Мы убеждены, что принцип подчеркивания основных методов, явлений, методики или типа измерений с одновременным отбрасыванием всего второстепенного пока еще весьма плодотворен в мировой научной и технической литературе. Аналогичный подход будет выдержан

и в следующих томах серии, посвященных другим важным направлениям («Растровая электронная микроскопия», «Ультразвук: его применение в медицине и биологии» и др.). Мы будем признательны за любые предложения и замечания, относящиеся к намечаемой нами серии.

В заключение мы рады поблагодарить всех тех, кто помог нам в осуществлении нашей цели. Вся издательская деятельность и техническая помощь в подготовке серии и данного тома прошли через умелые руки миссис Л. Зандерна и миссис М. Доранди. Но особая наша благодарность, конечно, авторам, трудом которых создан этот том.

Март 1975 г.

*С. Вольски **
*А. Зандерна ***

* S. P. Wolsky, Director of Research, P. R. Mallory and Co., Inc., Burlington, Mass., U. S. A.

** A. W. Czanderna, Professor of Physics, Clarkson College of Technology, Potsdam, N. Y., U. S. A.

ВВЕДЕНИЕ

*А. Зандерна (A. W. Czanderna)**

Если не говорить о плазме, состоящей из заряженных компонентов, то в окружающем нас мире встречаются лишь три фазы — твердая, жидкая и газовая, причем ни одна из этих фаз не безгранична. Сейчас все шире признается, что граница двух фаз принципиально отличается по своим свойствам от каждой из них, и ее все чаще называют *поверхностной фазой*. К таким границам относятся поверхности раздела двух твердых фаз, твердой фазы и жидкости, твердой фазы и газа, двух жидкостей, жидкости и газа. Эти поверхности раздела изучают в физике поверхности с тем, чтобы можно было объяснить наблюдающиеся явления и построить теории, которые позволили бы предсказывать новые эффекты. В данной книге будут рассмотрены методы, которые можно применить для анализа поверхностей раздела между твердым телом и газом, а также между двумя твердыми фазами. Определение химического состава подобных поверхностей раздела будет способствовать дальнейшему продвижению в таких областях, как катализ, коррозия, адгезия, поверхностная диффузия, спекание, поверхностные состояния, зародышеобразование и конденсация, проводимость, анализ причин отказов и создание приборов для преобразования энергии.

В настоящее время очень интенсивно ведется экспериментальное изучение поверхности раздела между твердой и газовой фазами. В то же время теоретическое исследование такой границы затруднено. В науке обычно поступают так: выбирают модель, основанную на некоторой идеальной ситуации, и сравнивают поведение реальных систем с такой идеальной моделью. Но очевидно, что граница твердой поверхности — это не идеальная бесконечная плоскость. Рассматриваемая на атомном уровне граница представляет собой систему кристаллических граней, протяженность и ориентация которых (как и химический состав) определяются предварительной обработкой твердого образца. Обработка может заключаться в различных способах очистки, таких, как обезгаживание, химическое восстановление, сильный прогрев, ионная бомбардировка, нанесение тонких пленок, скол или десорбция полем. При этом на границе или в граничном

* Institute of Colloid and Surface Science, Clarkson College of Technology, Potsdam, N. Y., U. S. A.

слое могут в малых или больших количествах накапливаться остаточные вещества, сильно изменяя ее свойства. На границе могут быть и другие дефекты, такие, как отдельные атомы на поверхности, атомные вакансии, изломы, ступеньки, трещины, винтовые дислокации. По-видимому, почти все, что представляет какой-либо интерес с точки зрения практических приложений, происходит на поверхности или требует реакции на поверхности. Это уже давно известно. Чем же объяснить резкое повышение интереса к данной проблеме, наблюдающееся именно сейчас?

Уже многие годы исследователи поверхностных явлений ищут ответа на разные вопросы. Что такое поверхностная область? Где находится поверхность? Какова «толщина поверхности»? Является ли поверхность «реальной» или «чистой»? Какие вакуумные или тепловые условия необходимы для изучения различных поверхностей? Каков химический состав поверхности? Какое количество газа адсорбируется на поверхности и сколь быстро? Что представляет собой взаимодействие между адсорбированным атомом и поверхностью и как влияет это взаимодействие на химический состав и структуру поверхности? Какова природа сил, вызывающих адсорбцию? Каково распределение мест адсорбции? Какова равновесная топография поверхности? Ответ на самый важный вопрос: «Каков элементный состав поверхности?» — нельзя было получить буквально еще несколько лет тому назад!

Если бы наука о поверхности могла развиваться логически последовательно, то одним из первых направлений интенсивного изучения, несомненно, должен был бы стать анализ химического состава поверхности. К сожалению, из-за отсутствия необходимой аппаратуры и методики ход научного прогресса не всегда оказывается плавным. Например, с помощью электронной спектроскопии (одного из новых методов анализа поверхности, рассматриваемого в этой книге) было показано, что многие из казавшихся убедительными заключений о чистоте поверхности, сделанных в 60-х гг. на основе воспроизводимости картин ДМЭ, на самом деле ошибочны. И наоборот, оказалось, что поверхности, обработанные путем простого обезгаживания или химической очистки, которые многие специалисты интуитивно считали «грязными», являются «чистыми»! Поэтому экспериментальное определение состава поверхности раздела, позволяющее перейти от догадок к фактам, становится необходимой частью любого серьезного систематического экспериментального исследования поверхности твердого тела.

С 1968 г. внедрение в практику методов анализа состава поверхности пошло небывалыми темпами. Появилось много видов промышленной аппаратуры, приспособленной или специально

скоинструированной для этого. Однако разные приборы и методы основываются на разных физических принципах и процессах, так что возникает проблема выбора наиболее подходящего метода для решения той или иной конкретной задачи. Многие ученые убеждены, что для правильной интерпретации экспериментальных данных необходимо доскональное понимание метода, методики, прибора или аппаратуры и природы изучаемого объекта. В журнальных же статьях соответствующие экспериментальные подробности, которые были бы интересны для многих читателей, почти всегда опускаются. В книге «Методы анализа поверхностей» подробно излагаются наиболее широко распространенные методы определения элементного состава поверхностей и приводятся типичные примеры применения таких методов.

Методам определения состава поверхностей и идентификации примесей, связанных с поверхностью, в книге уделяется основное внимание. Во всех этих методах зондирование поверхности и анализ рассеянных или эмиттированных частиц проводится в вакууме. Рассматривается также вопрос о применении подобных методов анализа поверхности для получения профилей концентрации по глубине после различных стадий ионного травления или распыления. Таким путем можно определить состав поверхности раздела между двумя твердыми фазами: последовательно удаляют один атомный слой за другим, пока не достигнут нужной поверхности раздела, и затем зондируют ее, чтобы определить состав.

В первых двух главах дается общий обзор основных физических явлений. В первой главе речь идет о том влиянии, которое оказывает на результаты при *любом* методе анализа поверхности ионное травление. Здесь затрагиваются такие вопросы, как влияние скорости распыления, энергии бомбардирующих ионов, свойств самого твердого образца. Говорится также о влиянии ионного травления на полезный сигнал, создаваемый электронами, ионами или нейтральными частицами, и о зависимости получаемых результатов от остаточных газов в вакууме.

Во второй главе в общих чертах указываются важнейшие моменты, которые необходимо учитывать, приступая к исследованию поверхности. Каковы преимущества и недостатки разных методов и чем они обусловлены? Как сравнивать результаты, полученные разными методами, зная входной (зондирующий) и выходной (измеренный) сигналы? В какой мере возможности различных методов ограничиваются физическими принципами, лежащими в их основе? В этой главе, как и в последующих, затрагиваются и другие важные вопросы о зависимости результатов измерений от метода и изучаемого объекта. Например, все

образцы исследуются в вакууме. Но как зависят результаты исследования от геометрии образца, его типа (металл, изолятор, полупроводник, органическое вещество) и атомного номера? Можно ли на основании изотопного состава получить информацию о влиянии матрицы и ее структуре? Сколько времени требуется для сбора данных или снятия профиля концентрации по глубине? Каков уровень шумов, которым определяется порог чувствительности к примесям? Каково разрешение или элементная избирательность метода? Какова анализируемая глубина — один моноатомный слой, несколько монослоев или больше? Каково разрешение по глубине после ионного травления? Просто или сложно интерпретировать результаты? Позволяет ли данный метод изучать химические эффекты и влияние матрицы? Можно ли надеяться на то, что удастся выяснить определяющие физические процессы? Реально ли говорить о количественном анализе? Ответы на многие из этих вопросов, хотя и не на все и не для каждого метода (поскольку они еще не во всех случаях известны), имеются в гл. 2 и в следующих главах.

В последующих восьми главах подробно излагаются такие методы анализа, как рассеяние медленных ионов (РМИ), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС или ЭСХА), электронная оже-спектроскопия (ЭОС), вторично-ионная масс-спектрометрия (ВИМС), комбинация ЭОС и ВИМС, атомный зонд в полевом ионном микроскопе (АЗПИМ), полевая ионная масс-спектрометрия (ПИМС) и отражательно-адсорбционная ИК-спектроскопия. В этом перечне мы идем от методов, при которых для анализа не требуется удаления вещества (ЭОС, ЭСХА, РМИ), к таким методам, при которых удаление части вещества необходимо для масс-анализа (ВИМС, АЗПИМ, ПИМС). Две последние главы посвящены двум пока еще разрабатываемым методам идентификации примесей, адсорбированных на поверхности.

Редактор вполне отдаст себе отчет в том, что все время появляются новые методы анализа и некоторые из них могут стать более важными, чем рассмотренные в этой книге (круг методов, которые должны быть ею охвачены, был утвержден в начале 1973 г.). Но в главе, написанной проф. Лихтманом, превосходно охарактеризованы возможности и некоторых новых, находящихся еще на стадии разработки методов. Сейчас проводится много исследований, в которых поверхность одного и того же образца анализируется двумя или несколькими методами, например методами РМИ и ВИМС, ЭОС и ВИМС, ЭОС и ЭСХА и даже РМИ, ВИМС и ЭОС. Кроме того, молекулярные процессы на поверхности твердого тела исследуют, пользуясь комбинациями таких методов, как ЭОС и ДМЭ или РМИ и ДМЭ,

дополненными «одновременным» измерением контактной разности потенциалов, изучением термической десорбции и анализом остаточных газов. Разрабатываются комбинированные системы получения количественной информации ультрамикровиометрическими и ЭОС-методами. Возможности применения методов анализа поверхности в науке и технике безграничны — все зависит лишь от того, имеются ли квалифицированные исследователи, интересующиеся подобными вопросами, и найдут ли их проекты необходимую финансовую поддержку.

ГЛАВА 1

РАСПЫЛЕНИЕ ИОНАМИ И АНАЛИЗ ПОВЕРХНОСТИ

Г. Венер (G. K. Wehner)*

I. ВВЕДЕНИЕ

Для наблюдения дифракции медленных электронов (ДМЭ) необходимы монокристаллические мишени, которые были бы атомно-чистыми и в которых упорядоченная структура сохранялась бы до самой внешней атомной плоскости. Нагреванием такие особо чистые поверхности удается получить лишь у ограниченного числа материалов. Для многих других веществ удалить этим способом окислы, карбиды, нитриды или иные прочно связанные слои без плавления или испарения образца невозможно.

Фарнсуорт и др. [1] применили для очистки поверхностей твердых образцов при исследовании ДМЭ распыление *in situ* ионами аргона с энергией менее 500 эВ. Оказалось, что при этом необходимо устранять радиационные повреждения и удалять внедренные атомы аргона путем отжига образца при повышенной температуре.

При анализе состава поверхности или приповерхностного слоя, отличающегося от объема из-за своей близости к поверхности [2], обычно приходится удалять следы кислот и растворителей, использовавшихся для очистки, полировальных составов или других загрязнений, попавших из окружающей среды в ходе подготовки опыта. Оказалось, что и здесь распыление ионами¹⁾ — незаменимое средство. Кроме того, оно играет все более важную роль как метод послойного стравливания образцов *in situ* для определения их состава в зависимости от глубины (профиль концентрации по глубине).

В табл. I представлена сводка методов анализа состава с указанием физических явлений, лежащих в их основе. Названия методов, для которых имеется промышленное оборудование, подчеркнуты. Методы *анализа поверхности* (с разрешением по глубине менее 100 Å) очерчены жирными линиями ($h\nu \rightarrow e$, $e \rightarrow e$ и

* Electrical Engineering Department, University of Minnesota, Minneapolis, Minn., U. S. A.

¹⁾ Явление распыления ионами и его применения рассматриваются также в ряде книг и обзоров (см., например, [83—87]) — *Прим ред.*

Таблица 1

Методы анализа состава поверхности и физические явления, лежащие в их составе. Методы, для которых выпускается промышленное оборудование, подчеркнуты ¹⁾

		Возбуждение →			
		$h\nu$	e	Ионы	Поле
← Эмиссия	hν	<u>Рентгеновская эмиссионная спектроскопия (РЭС)</u>	<u>Рентгеновский микроанализ (РМ)</u> Спектроскопия порогового потенциала и потенциала отсечки (АРС-СПП и DАРS-СПО)	Спектроскопия фотонов при ионном возбуждении (SCANIR-СФИВ) Спектроскопия рентгеновских фотонов при ионном возбуждении (IEX СРФИВ)	
	e	<u>Электронная спектроскопия для химического анализа (ЕССА-ЭСХА)</u> <u>Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS-РФЭС)</u> <u>Фотоэлектронная спектроскопия в вакуумной ультрафиолетовой области (UPS-УФЭС)</u> Оже-спектроскопия при возбуждении фотонами	<u>Электронная Оже-спектроскопия (АЕС-ЭОС)</u> Ионизационная спектроскопия	Ионно нейтрализационная спектроскопия (INS-ИНС)	
	Ионы			<u>Ионный микроанализ или вторично-ионная масс-спектрометрия (SIMS ВИМС)</u> Масс-спектрометрия распыленных нейтральных атомов <u>Спектрометрия рассеянных медленных ионов (ISS-РМИ)</u> Спектрометрия реверфордовского рассеяния ионов (РРИ)	Полевая ионная масс-спектрометрия

¹⁾ Данная таблица в настоящее время уже не может претендовать на полноту охвата существующих методов (см также гл. 2). Названия методов приведены в соответствии с используемыми в советской литературе. Ряд наименований еще не являются общепотребительным — Прим. ред.

ионы \rightarrow ионы). Из них лишь спектрометрия резерфордовского рассеяния ионов H^+ или He^+ с энергией порядка МэВ является неразрушающей и позволяет определять состав как функцию глубины без распыления материала [3]. Ионный микроанализ, или вторично-ионная масс-спектрометрия (ВИМС) [4] и масс-спектрометрия распыленных нейтральных атомов [5, 6], основаны, конечно, на распылении ионами. Но если анализируется большая площадь поверхности ($> 0,1 \text{ см}^2$), то полный масс-спектр вторичных ионов в методе ВИМС может быть получен с удалением лишь $1/100$ моноатомного слоя [7]. Подобный «статический» вариант метода оказывается почти неразрушающим. В спектрометрии рассеянных медленных ионов (РМИ) [8] распыление поверхности также неизбежно. Предварительное распыление необходимо для удаления поверхностных молекул водорода и водородосодержащих соединений, которые препятствуют отражению «зондирующего» иона в результате однократного столкновения с более тяжелыми атомами мишени, на чем и основана интерпретация спектров РМИ.

Во всех случаях, когда анализ связан с распылением, необходима или желательна более детальная информация о процессе распыления и о возможной роли различных параметров. За последние 15 лет накоплено огромное количество данных о распылении моноатомных металлов. Данных же о распылении многокомпонентных материалов значительно меньше. Например, очень важное значение имеет вопрос о том, насколько сильно процесс распыления может изменить состав поверхности образца. При тех методах, при которых анализируется сама поверхность образца (ЭСХА, РМИ, ЭОС), в связи с распылением возможны ошибочные заключения, но это не относится к методу (ВИМС), при котором анализируются распыленные частицы (в условиях равновесия).

Мы кратко изложим то, что ныне известно о процессе распыления ионами, а затем более подробно остановимся на той специфической роли, которую данное явление играет в различных недавно разработанных методах анализа поверхности. При этом мы будем ссылаться лишь на самые последние публикации. В них читатель может легко найти ссылки на более раннюю, часто весьма объемистую литературу по отдельным частным вопросам.

II. ПРОЦЕСС РАСПЫЛЕНИЯ ИОНАМИ

A. Общие представления

В настоящее время твердо установлено, что распыление твердых материалов ионами инертных газов является результатом независимых парных столкновений, как если бы ион (или

«нейтрализованный ион», поскольку при приближении к поверхности металла ион нейтрализуется электронами металла до соударения) сталкивался с атомами газа. В такой трехмерной бильярдной игре все определяется массами партнеров по столкновению и отдельными эффективными сечениями (которые зависят от скорости иона и электронной структуры частиц). При скользящем падении иона распыленные вперед атомы могут быть выбиты с большой энергией в результате однократного столкновения. В случае же нормального падения иона вектор импульса должен при распылении изменить направление более чем на 90° , а для этого требуется большее число столкновений. Если масса иона меньше, чем у атома мишени, то он может рассеяться назад после одного столкновения. Если же соотношение масс обратное, то ион может отразиться назад лишь после многократных столкновений. При кинетических энергиях, превышающих 100 эВ, часть ионов начинает внедряться в решетку. Ионы Ag^+ с энергией 1 кэВ проникают в Cu на глубину порядка 10 Å. Полное эффективное сечение зависит от структуры и ориентации кристалла (эффект затенения). Если проекция узлов решетки на плоскость, перпендикулярную ионному пучку, располагаются очень плотно, то наблюдается большой коэффициент распыления, но малая скорость накопления ионов, и наоборот. Распыленный атом должен получить энергию, которая была бы больше энергии его связи с поверхностью. При распылении часто наблюдается эмиссия кластеров, но в основном распыленные частицы — это отдельные атомы [9]. Средняя энергия связи определяется теплотой сублимации. Многие атомы могут оказаться на местах с меньшим числом ближайших соседей, таких, как границы зерен и дислокации, или атом может сидеть поверх заполненной плоскости. Энергия связи таких выдвинутых атомов меньше, и они легче распыляются, чем частицы из заполненных плоскостей. Не очень четкий энергетический порог распыления говорит о том, что часто оно может являться результатом двухстадийного процесса, когда атом вначале перебрасывается первым ударом в более выдвинутое положение и лишь затем распыляется в результате следующего столкновения. В частности, вызванная или усиленная ионной бомбардировкой поверхностная миграция атомов играет важную роль в распылении металлов и сплавов.

Измерения коэффициента распыления и средней скорости распыленных атомов (которая намного выше, чем у атомов, термически испаряемых) показывают, что процесс этот весьма малоэффективен. Как правило, в кинетическую энергию распыленных частиц переходит не более 5% энергии первичных ионов. Остальные 95% частично уносятся отраженными ионами,

а в основном идут на нагревание мишени. Особым преимуществом распыления ионами как метода послойного травливания материала является то, что коэффициент распыления для различных элементов и их соединений лишь в редких случаях различается более чем в 10 раз. Например, скорость распыления вольфрама ионами Ag^+ лишь в 2—3 раза ниже, чем алюминия, тогда как скорости испарения этих металлов при $2000^\circ C$ различаются более чем на 9 порядков.

Ионная бомбардировка поверхности всегда сопровождается испусканием электронов. Различают потенциальную и кинетическую ионно-электронные эмиссии. Первая обусловлена оже-процессом (безизлучательным переходом), когда энергию, необходимую для выбивания другого электрона из твердого тела, обеспечивает нейтрализация падающего иона. Коэффициент ионно-электронной эмиссии γ для ионов Ag^+ (энергия ионизации 15,6 эВ) порядка 0,1 и до 1 кэВ почти не зависит от кинетической энергии ионов. Если скорости ионов превышают 10^5 м/с, то преобладающую роль начинает играть кинетическая эмиссия, и это может привести к значительно большим величинам γ [10]. Коэффициенты γ необходимо учитывать при распылении в плазме, если желательно точно выделить ток первичных ионов из измеряемого тока мишени. Эта величина играет также важную роль и при зарядке диэлектрических поверхностей¹⁾.

Для распыления можно либо воспользоваться ионным пучком, либо установить мишень вместо катода в аномальном тлеющем разряде постоянного тока (катодное распыление), либо поместить ее как сильно отрицательный зонд Лэнгмюра в созданную независимо газоразрядную плазму низкого давления («триодное» распыление). При распылении в плазме сильное электрическое поле вблизи мишени приводит к тому, что распыленные положительные ионы возвращаются обратно, а отрицательные ионы (и электроны) удаляются от образца. Распыление диэлектриков ионным пучком не вызывает затруднений, если нейтрализовать накапливающийся положительный заряд электронами от расположенного вблизи термоэлектронного катода. При распылении больших диэлектрических образцов в плазме приходится применять высокочастотный разряд.

В процессах распыления металлических монокристаллов много сходства с бильярдом, так как атомы выбиваются преимущественно в плотноупакованных направлениях кристалла. Образующиеся при этом картины выбивания или осадка на

¹⁾ Сведения об ионно-электронной эмиссии можно найти в обзоре [88]. -
Прим. ред.

экране были предметом многочисленных экспериментальных и теоретических исследований и весьма способствовали выяснению сути процесса распыления.

Более детально затронутые вопросы разбираются в обзоре [11]. Подробный теоретический анализ можно найти в работах Гаррисона и др. [12] и Зигмунда [13].

Б. Коэффициенты распыления

Основные факторы, которыми определяется коэффициент распыления (число атомов или молекул на один ион), — это кинетическая энергия, масса, электронная конфигурация и угол падения первичных ионов и атомная масса, электронная и кристаллическая структура, ориентация, энергия связи поверхностных атомов и шероховатость поверхности мишени. Температура образца играет лишь незначительную роль.

При распылении ионами Ne, Ag, Kг и Хе в условиях нормального падения их энергия должна по крайней мере в 4—5 раз превышать теплоту сублимации материала мишени. В случае ионов Ag эта пороговая энергия изменяется от 13 эВ для Al до 33 эВ для W. Выше этого порога коэффициент распыления растет вначале экспоненциально, затем линейно (с энергией), проходит через пологий максимум и далее уменьшается. Для более легких ионов максимум наблюдается при меньших энергиях ($H^+ — 2$ кэВ), чем для тяжелых ($Ag^+ \rightarrow Cu \sim 30$ кэВ), что объясняется большей глубиной проникновения легких ионов.

Коэффициент распыления периодически изменяется в зависимости от порядкового номера ионов и атомов мишени в периодической системе элементов Д. И. Менделеева. Ионы инертных газов, поведение которых наиболее близко к модели твердых бильярдных шаров, вызывают наибольшее распыление. По этой же причине благородные металлы Cu, Ag, Au имеют наибольшие коэффициенты распыления среди материалов, применяемых в вакуумной технике (Zn и Cd, следующие за Cu и Ag, имеют еще большие коэффициенты распыления из-за их меньшей теплоты сублимации, но эти материалы нежелательны в высоковакуумных системах). Скорость распыления в значительной мере определяется коэффициентом передачи энергии, пропорциональным $mM/(m + M)^2$. Из-за малости этой величины коэффициент распыления ионами H^+ и He^+ мишеней из тяжелых металлов очень мал. При резерфордском рассеянии таких ионов с мегаэлектронвольтовыми энергиями из-за малого коэффициента передачи энергии и большой глубины проникновения коэффициент распыления становится пренебрежимо малым. По этой же причине крайне неэффективно чисто

Таблица 2

Коэффициенты распыления (число атомов на один ион)
при бомбардировке ионами с энергией 500 эВ

	He	Ne	Ar	Kr	Xe
Be	0,2	0,4	0,5	0,5	0,4
C	0,07		0,12	0,13	0,17
Al	0,16	0,7	1,0	0,8	0,6
Si	0,13	0,5	0,5	0,5	0,4
Ti	0,07	0,4	0,5	0,5	0,4
V	0,06	0,5	0,65	0,6	0,6
Cr	0,17	1,0	1,2	1,4	1,5
Fe	0,15	0,9	1,1	1,1	1,0
Co	0,13	0,9	1,2	1,1	1,1
Ni	0,16	1,1	1,45	1,3	1,2
Cu	0,24	1,8	2,4	2,4	2,1
Ge	0,08	0,7	1,1	1,1	1,0
Y	0,05	0,5	0,7	0,7	0,5
Zr	0,02	0,4	0,7	0,6	0,6
Nb	0,03	0,3	0,6	0,6	0,5
Mo	0,03	0,5	0,8	0,9	0,9
Rb		0,6	1,2	1,3	1,2
Rh	0,06	0,7	1,3	1,4	1,4
Pd	0,13	1,2	2,1	2,2	2,2
Ag	0,2	1,8	3,1	3,3	3,3
Sm	0,05	0,7	0,8	1,1	1,3
Gd	0,03	0,5	0,8	1,1	1,2
Dy	0,03	0,6	0,9	1,2	1,3
Er	0,03	0,5	0,8		
Hf	0,01	0,3	0,7	0,8	
Ta	0,01	0,3	0,6	0,9	0,9
W	0,01	0,3	0,6	0,9	1,0
Re	0,01	0,4	0,9	1,3	
Os	0,01	0,4	0,9	1,3	1,3
Ir	0,01	0,4	1,0	1,4	1,6
Pt	0,03	0,6	1,4	1,8	1,9
Au	0,07	1,1	2,4	3,1	3,0
Th		0,3	0,6	1,0	1,1
U		0,5	0,9	1,3	

физическое¹⁾ распыление электронами, если их энергия не достигает величины порядка 1 МэВ. В различных методах анализа поверхности используется широкий набор энергий и видов ионов. Некоторые сведения о коэффициентах распыления

Таблица 3

Коэффициенты распыления (число атомов на один ион) при бомбардировке ионами с энергией 1 кэВ

	Ne	Ar	Kr	Xe
Fe	1,1	1,3	1,4	1,8
Ni	2,0	2,2	2,1	2,2
Cu	2,7	3,6	3,6	3,2
Mo	0,6	1,1	1,3	1,5
Ag	2,5	3,8	4,5	
Au		3,6		
Si		0,6		

Таблица 4

Коэффициенты распыления (число атомов на один ион) при бомбардировке ионами с энергией 10 кэВ

	Ne	Ar	Kr	Xe
Cu	3,2	6,6	8,0	10,0
Ag		8,8	15,0	16,0
Au	3,7	8,4	15,0	20,0
Fe		1,0		
Mo		2,2		
Ti		2,1		

поликристаллических металлов даны в табл. 2—4. Более подробные данные со ссылками на источники можно найти в различных обзорах по распылению ионами [10, 14, 15]²⁾. Отметим, что часто наблюдается существенный разброс значений коэффициентов, обусловленный, вероятнее всего, различиями

¹⁾ В отличие от химического, или реактивного, распыления, при котором существенны химические реакции. — *Прим. ред.*

²⁾ См. также [83]. — *Прим. ред.*

в шероховатости поверхности, наличием преимущественной ориентации кристаллитов в поликристаллическом образце или образованием инородных пленок на мишени в ходе ее распыления.

При давлении газа, равном 0,13 Па (10^{-3} мм рт.ст.), средняя длина свободного пробега атомов между столкновениями порядка 4 см. При еще меньших давлениях вероятность возвращения распыленных частиц на поверхность мишени из-за их рассеяния в газе становится ничтожно малой. При распылении в плазме расстояние, на котором происходит ускорение иона (толщина ионного слоя), обычно очень мало и столкновениями иона в пределах этого слоя также можно пренебречь. В этих условиях коэффициент распыления перестает зависеть от давления газа. При распылении ионным пучком, когда первичные ионы проходят намного большие расстояния, их кинетическая энергия может рассеиваться среди большего числа атомов и во многих направлениях. Соответственно этому при распылении ионным пучком давление газа может стать важным фактором, если оно превысит всего лишь 10^{-2} Па.

Значительно более жесткие требования предъявляются к остаточному давлению химически активных газов. Поскольку при давлении 10^{-4} Па число атомов, падающих на поверхность образца за 1 с, соответствует одному моноатомному слою, скорость роста поверхностного покрытия становится сравнимой со скоростью его распыления даже при скоростях распыления ~ 100 А/мин, которые часто используются при изучении профилей концентрации по глубине. Если коэффициент прилипания химически активных газов велик, то их давление должно быть не выше 10^{-6} Па. В «статическом» варианте метода ВИС, когда при измерении удаляется лишь $1/100$ монослоя, чтобы исключить возможность реакций с остаточными газами, необходимо поддерживать давление не выше 10^{-10} Па.

Выпускаемые промышленностью ионные источники для определения профилей концентрации обычно дают ионы Ag^+ с энергией 1—5 кэВ. В этой области энергий первичных частиц весьма мало надежных данных о коэффициентах распыления¹⁾. Для градуировки зависимости скорости распыления от времени в реальных рабочих условиях можно измерять профили концентрации тонкопленочных систем известной толщины. Согласно работам по определению профилей концентрации с использованием ЭОС, пучок ионов Ag^+ с плотностью 150 мкА/см² и энергией 2 кэВ обеспечивает скорость распыления нержавеющей стали, Та, SiO₂, Ta₂O₅ и т.д. в интервале

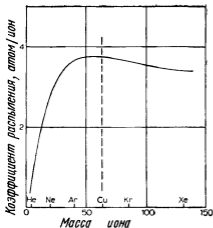
¹⁾ Для ряда элементов данные о величинах коэффициента распыления в этом диапазоне энергий приведены в работе [86]. — Прим. ред.

70—130 А/мин, Pt—230 А/мин, а Cu, Ag и Au—(300—400) А/мин. Такие скорости отвечают требованиям большинства задач подобного рода.

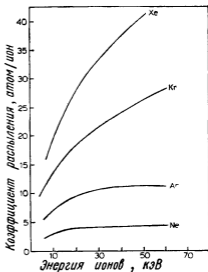
Иногда возникает вопрос, не следует ли для достижения более высоких скоростей распыления перейти к более тяжелым ионам инертных газов. Представленные на фиг. 1 данные Экснера [16] для ионов He, Ne, Ar, Kr и Xe с энергией 1 кэВ, падающих по нормали к поверхности, показывают, что для распыления меди и, вероятно, большинства материалов со средним атомным весом лучше всего подходят ионы аргона. При более же высоких энергиях или больших массах атомов мишени, как явствует из фиг. 2 [17], ионы Xe⁺ значительно более эффективны, чем ионы Ar⁺.

Экснер [16] опубликовал свои новые данные о влиянии угла падения ионов α на коэффициент распыления. В интервале энергий ионов 0,5—2 кэВ скорость распыления достигает максимума при углах падения ~ 60 — 70° (относительно нормали к поверхности). Относительная величина максимума равна 1,5—2,8 для тяжелых ионов (фиг. 3) и еще больше для трудно распыляемых металлов. Поскольку плотность тока ионного пучка уменьшается пропорционально $\cos \alpha$, скорость распыления (если такое увеличение имеет место) увеличивается намного меньше, чем сам коэффициент (выход) распыления. На фиг. 3 штриховой линией изображена зависимость $Y(\alpha)/Y(0) = 1/\cos \alpha$. Большая скорость распыления образца достигается лишь на тех участках экспериментальной кривой, на которых она проходит выше штриховой. Но отсюда не следует, что распыление мишени при нормальном падении пучка должно усиливаться с увеличением неровности ее поверхности. Справедливым оказывается обратное, поскольку атомы выбиваются преимущественно в направлении пучка и частицы с микросклонов направляются в основном в глубь мишени, а не от нее. При направлении пучка, близком к скользящему, из-за увеличения неровности поверхности, обусловленного распылением, коэффициент распыления может резко уменьшаться вследствие эффекта затенения. Если мишень не облучается одновременно несколькими ионными пучками в разных направлениях или не поворачивается во время бомбардировки, то для определения профилей концентрации наиболее целесообразно вести облучение в направлении, по возможности более близком к нормали, несмотря на то, что при этом более ярко выражены описываемые ниже эффекты «вбивания».

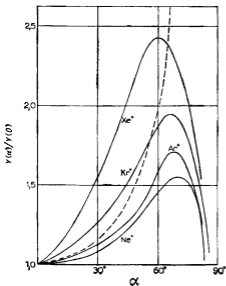
Относительно влияния структуры и ориентации кристаллов пока что данных мало, хотя эти факторы имеют весьма важное значение при травлении и определении профилей концентрации. В области средних энергий, от нескольких сот до



Фиг. 1. Коэффициент распыления меди при бомбардировке ионами инертных газов с энергией 1 кэВ, падающими по нормали к поверхности [16].



Фиг. 2. Зависимость коэффициента распыления золота от энергии для ионов различных инертных газов [17].



Фиг. 3. Зависимость коэффициента распыления меди при бомбардировке ее ионами различных инертных газов от угла их падения α .

Штриховая линия соответствует зависимости вида $1/\cos \alpha$ и разделяет области возрастания и уменьшения скорости распыления образца [18]. Угол α измеряется относительно нормали.

1000 эВ, различие в коэффициентах распыления разных граней монокристалла с малыми индексами Миллера редко превышает 50%. Установлено, что даже в таком предельном случае, как переход металла из поликристаллического в жидкое состояние (Sn, Al), изменение коэффициента распыления не превышает 50%. При больших энергиях ионов их каналирование в «открытых» кристаллографических направлениях приводит к более существенным изменениям. Например, при бомбардировке меди ионами Ag^+ с энергией 5 кэВ коэффициент распыления грани (111) приблизительно вдвое больше, чем грани (110).

Как упоминалось ранее, температура мишени слабо влияет на распыление металлов. При низких энергиях (менее 1 кэВ) коэффициент распыления несколько уменьшается с ростом температуры, поскольку наиболее слабо связанные поверхностные атомы (возникшие при предшествующих ионных столкновениях) «отжигаются» в положения с более прочной связью. При высоких энергиях (более 10 кэВ), если металлы нагреваются до температур, отличающихся от температуры плавления не более чем на 250 °С, на распыление в результате парных столкновений начинает накладываться «термическое» распыление, что приводит к увеличению кажущегося коэффициента распыления с увеличением температуры [18].

Еще раз подчеркнем, что сейчас очень мало надежных данных о коэффициенте распыления сплавов и соединений. Некоторые из последних данных для окислов, полученные Келли и Лэмом [19] при облучении ионами Kg^+ с энергией 10 кэВ, приведены в табл. 5. Эти авторы показали, что вопреки широко распространенному мнению окислы весьма малоэффективны как защитное покрытие для металлов. Тщательные исследования распыления двухфазных сплавов $Ag-Ni$ и $Ag-Co$, проведенные Дальгреном и Мак-Кленехеном [20], показали, что определяющее влияние на полный коэффициент распыления оказывает трудно распыляемый компонент, если он присутствует в количестве, превышающем 10% (объем.).

Скорость \dot{S} распыления материала в единицах $\text{Å}/\text{мин}$ можно рассчитать по формуле

$$\dot{S} = 0,06 Y J^+ A / \delta,$$

где Y — коэффициент распыления в единицах атом/ион, J^+ — плотность первичного тока ионов в единицах $\text{мкА}/\text{см}^2$, A — атомная или молекулярная масса в единицах г/моль и δ — плотность материала мишени в единицах г/см³.

При определении профилей концентрации обычно не столько нужно точно знать скорость распыления, сколько обеспе-

Таблица 5

Коэффициенты распыления окислов
и соответствующих металлов при бомбардировке
ионами Kr^+ с энергией 10 кэВ [19]

Окисел	Y (полное число атомов на ион) для окисла	Y (атом на ион) для металла
Al_2O_3	1,5	3,2
MgO	1,8	8,1
MoO_3	9,6	2,8
Nb_2O_5	3,4	1,8
SiO_2	3,6	2,1
SnO_2	15,3	6,5
Ta_2O_5	2,5	1,6
TiO_2	1,6	2,1
UO_2	3,8	2,4
V_2O_5	12,7	2,3
WO_3	9,2	2,6
ZrO_2	2,8	2,3

чить однородность послойного удаления материала. Такой однородности легче добиться, если анализируемая площадь значительно меньше распыляемой. При методе ЭОС (в отличие от ЭСХА) это достигается весьма просто: берут электронный луч с размерами, на два порядка меньшими размеров (обычно порядка миллиметра) распыляющего пучка ионов, и наводят его на центр распыляемого кратера. Желательно, чтобы ионный пучок давал кратер с плоским дном. При помощи колеблющегося или сканирующего ионного пучка можно получить кратер с любой нужной плоскостностью и однородностью дна¹⁾.

Если при использовании ЭОС кратер имеет конусообразную форму, то для обеспечения максимальной и воспроизводимой скорости распыления необходима очень тщательная центровка электронного и ионного пучков. Такую юстировку удобно проводить, пользуясь отклоняющими пластинами для ионного пучка и цилиндром Фарадея. Для проверки скорости травления можно время от времени измерять профиль концентрации

¹⁾ Вопросы, связанные с обеспечением оптимального процесса распыления при определении профилей, концентрации методами ЭОС, ВИМС и др., рассмотрены в работах [89—91]. — *Прим. ред*

для образца из Та, анодированного на известную глубину. При этом для дополнительного контроля за относительной скоростью распыления часто пользуются датчиком толщины пленки на основе кварцевого резонатора; его помещают возле мишени так, чтобы на него попадала часть распыляемого материала. На датчик попадают атомы, распыляемые из всего кратера, но лишь в определенном направлении. Такая методика не обеспечивает достаточно точных данных для пересчета времени распыления в толщину распыленного слоя, поскольку в измеряемую скорость распыления вносят вклад и стенки кратера, а угловое распределение выбиваемых атомов в различных материалах может быть разным.

В. Ионное травление

Распыление ионами — хорошо воспроизводимый и универсальный метод травления, применимый для любых материалов. Но многие особенности ионного травления даже в таком, казалось бы, простом случае, как травление моноатомных металлов, остаются необъяснимыми и непредсказуемыми.

При травлении направленным ионным пучком поверхность образца должна быть гладкой; в противном случае скорость травления микропоскоостей с разным наклоном будет различной.

Показано, что после ионного травления на мишенях из поликристаллических металлов в виде борозд или ямок выявляются границы зерен и дислокации (часто созданные самой ионной бомбардировкой). Кристаллиты с неодинаковой ориентацией травятся с разной скоростью, и на каждом зерне обнаруживается тонкий рельеф травления (фасетки), который характеризует ориентацию кристаллита.

По мере того как поверхность кристаллитов с высоким коэффициентом распыления опускается ниже поверхности всего образца, скорость их распыления уменьшается, так как все меньшее число атомов оказывается в состоянии покинуть поверхность. В результате устанавливается некая равновесная неровность поверхности. Монокристаллические и аморфные образцы травятся более равномерно. Различие в скорости распыления по-разному ориентированных кристаллитов или границ зерен является мешающим фактором при определении профилей концентрации из-за размытия границ раздела слоев, лежащих под поверхностью. Предельное разрешение по глубине при определении границы слоя сильно зависит от отношения среднего размера кристаллита к толщине слоя.

Ионная бомбардировка вызывает значительные радиационные повреждения и переход материала в аморфное состояние.

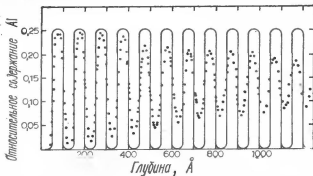
Однако четкие картины распыления¹⁾ были получены для монокристаллических металлов даже при комнатной температуре. Следовательно, их поверхность при ионном облучении сохраняет свою кристаллическую структуру (или, по крайней мере, сходство с ней). В случае такого металла, как W, температура рекристаллизации которого значительно выше комнатной, это кажется несколько удивительным. Ведь это означает, очевидно, что повреждения структуры, вызываемые ионным ударом, очень быстро отжигаются и следующий ион, попадающий в это место, вновь встречает до известной степени упорядоченную поверхность. В случае полупроводников или диэлектриков положение иное. Если облучение проводится при температуре, не превышающей характерной температуры отжига (равной при бомбардировке ионами Ag^+ 550 К для Ge и 700 К для Si [21]), то поверхностный слой становится и остается аморфным и картины распыления размываются. Интересно, что при ударе иона Ag^+ с энергией 1 кэВ смещается около 50 поверхностных атомов, а распыляются только 1,7 атомов на ион [22]. Такая же аморфизация должна, по-видимому, происходить и в металлах при температурах, намного меньших комнатной. Таким образом, охлаждение мишени до температуры жидкого азота, возможно, позволит обеспечить наиболее однородное, не зависящее от ориентации травление поликристаллических материалов.

Кроме таких своеобразных особенностей, как часто наблюдаемая конусная структура, даже на аморфных поверхностях после длительного распыления возникает волнистый рельеф в форме борозд и гребней [23] или так называемая структура «лимонной корки». Причины этого еще до конца не ясны. Ионное травление монокристаллов определяется сложными взаимосвязанными процессами образования и перемещения дислокаций, поверхностной миграции атомов и перехода поверхности в состояние с наименьшей свободной энергией. В последнее время много усилий было направлено на разработку теорий, которые позволяли бы предсказывать изменения топографии свободной от загрязнений поверхности аморфных твердых тел в процессе ионной бомбардировки [24—28]. Важную роль в подобных теориях играет зависимость скорости распыления

¹⁾ Имеется в виду отчетливо выраженная неизотропность углового распределения частиц, покидающих поверхность монокристалла в результате его распыления, которая обычно анализируется по виду осадка продуктов распыления на экране, расположенном над мишенью. При облучении монокристалла картина осадка имеет пятнистый характер («пятна Венеры»). По мере разрушения кристаллической структуры картина осадка становится более однородной, и для аморфного материала особенности на ней уже не выявляются. — *Прим ред.*

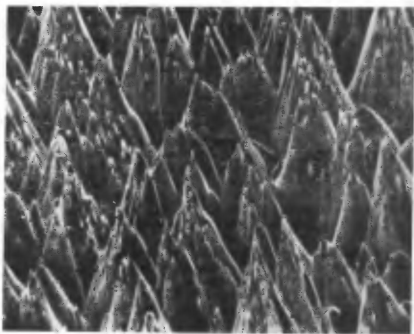
от угла падения ионов. Если пренебречь такими вторичными явлениями, как возвращение на мишень выбитых атомов, распыление атомами отдачи, вызванная ионной бомбардировкой направленная поверхностная миграция атомов и т. д., то плоские участки поверхности, параллельные направлению пучка или наклоненные под углом наибольшего распыления, должны быть стабильными и определять характерный рельеф аморфной поверхности. Предпринимались (с различной степенью успеха) попытки полирования ионным пучком [29—32]. Качество полировки, по-видимому, повышается в случае скользящего ионного пучка, вращающейся мишени и крайне низких энергий первичных ионов [33, 34]. При благоприятных условиях определение профилей концентрации можно провести с чрезвычайно высоким разрешением по глубине. Для примера на фиг. 4 представлен измеренный методом ЭОС профиль эпитаксиальной монокристаллической периодической тонкопленочной системы, состоящей из 25 слоев толщиной 50 Å каждый (туннельный прибор Есаки) [35].

Особенно большие неровности на поверхности могут возникать при распылении в том случае, если некий металл, присутствующий в очень малых количествах, трудно распыляется по сравнению с основным материалом. Например, весьма малые количества Mo, W или Cr и т. д. (< 0,1%) в Al, Au, Ag, Cu и т. д. могут привести к образованию конусов, которые делают распыление практически непригодным для определения профилей концентрации. На фиг. 5 показан рельеф поверхности Au, на которую во время распыления поступал очень слабый поток атомов Cr. Такие атомы могут поставляться на поверхность либо за счет объемных примесей, либо, при распылении чистого золота, из специального источника Cr [36]. Очевидно, что подобная поверхность обладает весьма малым коэффициентом распыления, и любая граница раздела размоется, ибо атомы, переходящие с конуса на конус, могут долгое время оставаться вблизи поверхности. Результаты анализа сильно зависят от углов падения на такую поверхность распыляющего ионного и зондирующего пучков. Особую роль при образовании конусов играет, по-видимому, поверхностная миграция атомов слабо распыляемых элементов. Можно предотвратить образование конусов, охлаждая образец во время распыления ниже критической температуры. Образование конусов вряд ли может существенно затруднить определение профилей тонких гладких пленок толщиной в несколько сот ангстрем. Однако то обстоятельство, что атомы некоторых элементов труднее распыляются из чужеродной подложки, чем из подложки своего собственного состава, может приводить при определении профилей концентрации к ошибочным результатам. Подробнее



Фиг. 4. Состав как функция глубины для периодической структуры GaAs— $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$.

Профиль концентрации получен методом ЭОС [35].



Фиг. 5. Снимок мишени из Au, на которую во время распыления было нанесено небольшое количество Cr.

Снимок сделан в растровом электронном микроскопе. Высота конусов — несколько микрометров.

данный вопрос будет рассмотрен ниже. Интересно, что очень сильно заостренные столбики образуются на поверхности органических материалов, таких, как тефлон, кровяные клетки и т. д., о чем свидетельствуют снимки, сделанные в растровом электронном микроскопе [37] после бомбардировки ионами или нейтральными атомами.

Г. Изменения состава поверхности, вызываемые ионной бомбардировкой

При бомбардировке поверхности монокристаллических металлов ионами инертных газов в условиях сверхвысокого вакуума все изменения состава поверхности сводятся к внедрению (имплантации) бомбардирующих частиц. Наиболее эффективно накопление инертного газа происходит в случае неровных поверхностей, поскольку в этих условиях оказывается возможным замуровывание атомов газа распыленными и вновь осаждающимися атомами материала мишени. Так как для ионов инертных газов с энергиями в несколько килоэлектронвольт, используемых при определении профилей концентрации, коэффициент распыления обычно больше единицы, а глубина их проникновения невелика, в процессе измерений в поверхностном слое могут накапливаться лишь небольшие количества газа. Присутствие любого инертного газа¹⁾ легко обнаруживается методами ЭОС или ЭСХА. Если оже-пики, характерные для данного газа, перекрываются с пиками анализируемого материала (что случается довольно редко), всегда можно перейти к другому инертному газу. При методе РМИ (рассеяние на 90°) обнаружение внедренных частиц возможно лишь с ионами более легкими, чем внедренные частицы.

При очистке ионной бомбардировкой поверхность любого металла, за исключением, пожалуй, золота, становится химически очень активной и характеризуется высокими значениями коэффициентов прилипания для атомов остаточных газов. Поэтому для поддержания поверхности в чистом состоянии после ионного облучения требуется, чтобы давление остаточных газов было весьма низким.

Более сложная ситуация возникает в случае многокомпонентных материалов. Даже если получить скол такого образца в сверхвысоковакуумной камере, то без применения ионной бомбардировки состав внешнего слоя поверхности скола во многих случаях будет отличаться от состава объема материала. Так, если образец скалывается вдоль границ зерен, то новая поверхность оказывается состоящей из существовавших

¹⁾ Гелий методом ЭОС не обнаруживается. — *Прим. ред.*

ранее граней зерен, состав которых часто отличается от объема. Но даже когда процесс скола происходит с разрушением зерен, для разных компонентов возникают свои термодинамические смещающие силы, стремящиеся привести поверхность в состояние с минимальной свободной энергией.

Значительно больший интерес представляет вопрос о том, каким образом на состав поверхности многокомпонентного образца влияет ионная бомбардировка. Это особенно важно в тех случаях, когда анализируется не распыляемый материал, как в ВИМС, а поверхность образца (ЭОС, ЭСХА, РМИ). Очевидно, что в отсутствие достаточно интенсивной объемной тепловой диффузии после достижения равновесного состояния материал, удаляемый при распылении многокомпонентной мишени ионами, должен иметь тот же состав, что и в объеме образца. Однако поверхность мишени при этом должна быть обеднена легко распыляемыми элементами.

Достаточно удалить очень небольшое количество соединения или однофазного сплава (лишь несколько десятков монокристаллических слоев), чтобы установился новый, неизменный в условиях постоянного распыления, состав поверхности, отличный от объемного. Для многофазных материалов, в которых компоненты выделены в отдельные кристаллиты, время достижения равновесного состояния может быть значительно больше, так как в этих условиях существенными становятся и изменения топографии поверхности. Например, легко распыляемые кристаллиты вытравливаются до тех пор, пока за счет их углубления скорость их распыления не уменьшится настолько, что состав распыляемого материала станет таким же, как и в объеме.

Любые изменения состава, обусловленные различием скоростей распыления разных компонентов однофазных сплавов или соединений, наиболее отчетливо проявляются в самых внешних слоях, из которых и выбивается большая часть атомов. Следовательно, наибольшее значение этот вопрос имеет при методе РМИ, при котором анализируется лишь самый внешний атомный слой поверхности. При методах ЭОС и ЭСХА информация о составе материала поступает из слоев толщиной от 4 до 20 Å в зависимости от энергии регистрируемых электронов. Это позволяет для большого числа элементов сравнивать между собой пики электронов, возникших на различных глубинах. При изучении объемного состава методами ВИМС или масс-спектрометрии тлеющего разряда, после того как достигнуто равновесное состояние, изменения поверхности особого значения не имеют.

Экспериментальные данные показывают, что, зная лишь объемные коэффициенты распыления различных компонентов, еще нельзя предсказать состав измененной поверхности. Кроме

энергии ионов и массы сталкивающихся частиц, здесь важное значение имеют диаграмма состояния материала, «поверхностная диаграмма состояния» [38], направленность связей и температура образца, определяющая поверхностную миграцию. На данном этапе общая картина явления настолько сложна, что приходится полагаться лишь на результаты экспериментальных исследований.

Имеется важное различие между ионной бомбардировкой в плазме и бомбардировкой ионным пучком. При распылении в плазме из-за наличия ионного слоя вблизи поверхности мишени существует сильное электрическое поле. Поэтому выбитые атомы, выходящие с мишени в виде положительных ионов, в плазме с большей вероятностью возвращаются обратно на поверхность отрицательно заряженной мишени, чем при распылении пучком; отрицательные же ионы ускоряются полем в направлении от образца. Это должно приводить к обогащению поверхности образца электроположительными атомами.

При облучении поверхности диэлектрических пленок изменения состава могут также возникать вследствие зарядки и вызванной ею диффузии атомов загрязнений. Интересные исследования этого явления были проведены недавно Мак-Коуханом и Кушнером [39]. Облучая ионами Ag^+ с энергией 500 эВ пленку SiO_2 толщиной 5000 Å на кремнии (поверхность пленки была покрыта атомами Na с поверхностной концентрацией $\sim 10^{14} \text{ см}^{-2}$), они установили, что положительный заряд, образующийся на поверхности такой пленки, вызывает перемещение большего числа атомов Na в виде положительных ионов к границе раздела $\text{SiO}_2 - \text{Si}$. Юз и др. [40] изучали пленку SiO_2 на Si (3000 Å), легированную Na (10^{15} см^{-2}). Профили концентрации, полученные методом ВИМС при использовании ионов O^+ и O^- , резко различались. Бомбардировка ионами O^+ вызывала смещение основной части атомов Na к границе раздела $\text{SiO}_2 - \text{Si}$. Аналогичная миграция ионов в диэлектрике может быть вызвана также и облучением поверхности образца рентгеновскими фотонами (в ЭСХА) и в еще большей степени — электронной бомбардировкой (в ЭОС) [39].

Пока что проведено довольно мало исследований дифференциального распыления и изменения состава поверхности при ионной бомбардировке. Между тем решение этой задачи заслуживает значительно большего внимания, если иметь в виду конечную цель — переход от полуколичественных методик анализа поверхности к полностью количественным измерениям. Андерсон [41], пользуясь методом спектроскопии оптического излучения, впервые показал, что для достижения равновесного независимого от облучения состояния поверхности может потребоваться удалить большое количество материала. При

распылении эвтектики Ag — Cu, состоящей из кристаллитов Ag и Cu, для достаточно глубокого вытравливания сильно распыляемых кристаллитов, так чтобы отношение Ag/Cu среди выбиваемых частиц было таким же, как и в объеме, ему пришлось удалить слой толщиной ~ 1 мкм.

Генрих и Фэн [42] исследовали методом ЭОС смесь крупинок MgO и Au (размер частиц < 50 Å) в условиях бомбардировки ее ионами аргона с энергией 500 эВ. Они установили, что амплитуда оже-пика золота, обусловленного электронами с энергией 69 эВ, уменьшилась в 20 раз, прежде чем установился неизменный состав поверхности. Время достижения этого устойчивого состояния было того же порядка, что и время, необходимое для распыления слоя толщиной ~ 50 Å.

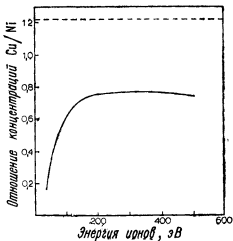
Палмберг¹⁾ скалывал монокристалл MgO в условиях сверхвысокого вакуума и там же методом ЭОС измерял отношение концентраций Mg/O до и после ионной бомбардировки. После облучения ионами Ag⁺ с энергией 1 кэВ не наблюдалось почти никаких изменений этого отношения.

Ценную информацию о дифференциальном распылении многокомпонентных материалов может давать не только анализ состава поверхности облучаемого образца, но и анализ продуктов распыления, напыляющихся на расположенную вблизи мишени подложку, после достижения равновесного состояния. Такой анализ можно проводить, не вскрывая камеру, если расположить мишень и подложку так, чтобы они образовали букву V, и слегка поворачивать их держатель. Требования к давлению остаточных газов при этом, конечно, более жесткие, а измерения состава напыленной пленки должны проводиться *in situ* сразу же после опыта с образцом. Если отношение амплитуд оже-пиков различных компонент для образца и пленки одинаково, то можно утверждать, что преимущественного распыления какого-либо из компонентов не происходит.

Работая по такой схеме и пользуясь методом ЭОС, мы наблюдали для образцов с разным соотношением титана и углерода лишь незначительное различие в скоростях распыления компонент. После достижения равновесного состояния поверхности отношение амплитуд оже-пиков Ti (422 эВ) и C (272 эВ) для двух типичных образцов было 0,92 и 1,12. Для напыленной пленки же это отношение равнялось 0,92 и 1,14.

В работе [43] исследовалась зависимость состава поверхности константана [55% Cu — 45% Ni] от энергии бомбардирующих ионов в условиях распыления в плазме. Наблюдения велись за оже-пиками, обусловленными электронами с энергией 920 эВ (Cu) и 716 эВ (Ni). Было показано (фиг. 6), что при

¹⁾ P. Palmberg, неопубликованные данные.



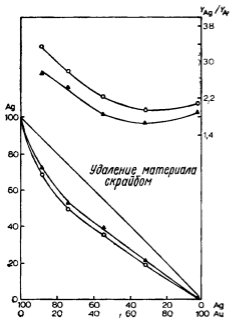
Фиг. 6. Состав поверхности мишени из сплава 55% Cu —45% Ni после бомбардировки ионами Ag^+ с разной энергией [43]. Штриховой линией отмечен состав в объеме

облучении ионами Ag^+ с энергией, превышающей 200 эВ, отношение Cu/Ni на поверхности образца быстро изменяется от 1,2 до 0,75, т. е. коэффициент распыления Cu из константана должен быть примерно в 1,6 раза больше, чем никеля. При меньших энергиях ионов поверхность образца еще более обедняется медью, и при облучении ее ионами с энергией 35 эВ равновесный поверхностный слой содержит лишь 14% меди (вместо 55%). В таких условиях отношение коэффициентов распыления меди и никеля оказывается более 7. Таким образом, в случае медленных ионов проблемы дифференциального распыления оказываются более острыми, чем в случае быстрых.

Шимицу и др. [44] проводили такие же измерения методом ЭОС при разных отношениях Cu/Ni . Из их данных следует, что при бомбардировке ионами Ag^+ с энергией 500 эВ коэффициент распыления меди должен быть в 1,9 раза больше, чем никеля.

Вообще говоря, сплав меди и никеля — это особый случай, поскольку в периодической системе элементов медь и никель стоят рядом. Обычно же не приходится ожидать, что отношение скоростей распыления различных компонентов будет оставаться одним и тем же независимо от их соотношения в сплаве. Условия распыления одного и того же атома могут очень сильно изменяться в зависимости от того, окружен ли он точно такими же атомами или атомами с иной массой или иной структурой электронных оболочек.

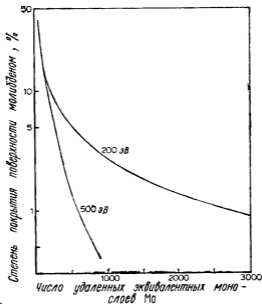
Недавно Фербер и Браун [45] провели методом ЭОС исследование однофазного сплава $Ag-Au$ при изменении его состава от чистого серебра до чистого золота. Было показано, что скалывание образца, а также удаление поверхностного слоя



Фиг. 7. Состав и отношение коэффициентов распыления поверхности сплавов Ag—Au после бомбардировки ионами Ag^+ с энергией 0,5 кэВ (кружки) и 2 кэВ (треугольники) [45].

алмазным или стальным скрайбом *in situ* приводят к одинаковому отношению оже-пиков Ag и Au во всем диапазоне изменения состава сплава. Поэтому можно с уверенностью полагать, что в данном частном случае состав приповерхностного слоя идентичен истинному составу объемного сплава. На фиг. 7 показаны изменения отношения Ag/Au после ионной бомбардировки (при энергиях 0,5 и 2 кэВ) и соответствующие отношения коэффициентов распыления этих элементов. Данное отношение равно ~ 3 для стороны образца, обогащенной серебром, и $\sim 1,8$ — для стороны, обогащенной золотом. Интересно, что имеется минимум при содержании в сплаве золота $\sim 60\%$. Это указывает на то, что серебро распыляется из сплава быстрее Au, если в сплаве его либо очень мало (правая часть фиг. 7), либо много (левая часть фиг. 7). В первом случае увеличение скорости распыления связано, вероятно, с отражением атомов серебра от окружающих их атомов Au. Во втором — с тем, что немногочисленные атомы Au, получив импульс, направленный в глубь мишени, практически не могут отразиться от более легких атомов серебра. В результате отношение коэффициентов распыления Ag/Au растет.

К сожалению, удаление слоев методом скрайбирования оказывается некорректным в случае многофазных сплавов, так как



Фиг. 8. Удаление 12 моноатомных слоев Mo с поверхности Al распылением ионами Ag^+ с энергией 200 и 500 эВ [46].

кристаллиты одного компонента могут легче сминаться поверх кристаллитов другого, чем наоборот.

Некоторые интересные особенности дифференциального распыления были недавно обнаружены нами при изучении методом ЭОС распыления тонких пленок молибдена с различных подложек [46]. Удаление молибдена с подложки из вольфрама происходит так же, как и с Mo. Но все меняется, если в качестве подложки взять золото или алюминий (особенно при облучении медленными ионами). Например, при нанесении на W пленки Mo толщиной в 12 моноатомных слоев в спектре оже-электронов остается лишь ник Mo, а W, очевидно, полностью экранирован пленкой, толщина которой больше глубины выхода оже-электронов W. Нанесение в тех же экспериментальных условиях такой же пленки на Al приводит к десятикратному уменьшению оже-сигнала Mo, что указывает на островковую структуру пленки. При облучении ионами аргона с энергией 200 эВ степень покрытия молибденом алюминия вначале возрастает вследствие расплывания многослойных островков. Удивительно, что оказывается очень трудным удалить последние следы Mo (фиг. 8): даже после распыления материала в количестве, эквивалентном 3000 моноатомных слоев Mo,

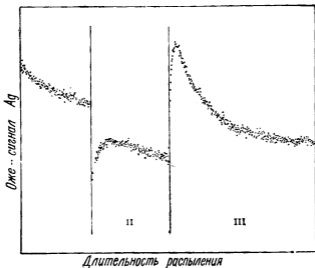
сохраняется оже-пик этого металла, составляющий почти 1% его величины для чистого Mo. Соответственно этому и коэффициент распыления молибдена с алюминия должен быть на три порядка меньше, чем с Mo. При энергии ионов 500 эВ та же амплитуда оже-пика (1%) достигается после удаления 600 эквивалентных моноатомных слоев. Таким образом, при переходе к более высоким энергиям ионов снова уменьшаются трудности с дифференциальным распылением.

Как уже отмечалось, на поверхностях, содержащих такие «трудно распыляемые» компоненты, образуется конусная структура. Вероятнее всего, это объясняется следующим: плохо распыляемые частицы, мигрируя по поверхности, попадают в «спокойные» места (как листья на дворе в ветреную погоду). Такими местами могут быть склоны ступенек или выступов на поверхности, ибо они облучаются потоком первичных частиц меньшей плотности и не так сильно возбуждаются. В этих местах трудно распыляемые атомы накапливаются, смешиваются с осевшими сюда же распыленными атомами мишени и образуют смесь, характеризующуюся сравнительно малым коэффициентом распыления. В пользу такого механизма свидетельствует тот факт, что охлаждение образца, препятствующее поверхностной миграции атомов или вообще прекращающее ее, задерживает образование конусов. Последние возникают в основном на царапинах (склонах), и методом сканирующего оже-микроскопа было показано, что вызывающие их образование примеси сконцентрированы в этих конусах.

Правда, такие крайние случаи, как Mo на Al, весьма редки и существенны при анализе поверхности лишь при очень малых степенях покрытия. При понижении температуры мишени и увеличении энергии ионов эффект дифференциального распыления ослабляется.

При измерении профилей концентрации во многих случаях интерес представляют не абсолютные количества тех или иных компонентов, а изменение их распределений по глубине при нагреве образца или коррозии или род элементов, скапливающихся на границе между разными слоями образца и т. д. При этом эффект дифференциального распыления играет большую роль.

Результаты экспериментальных исследований, проводимых методом ЭОС, показывают, что для некоторых соединений, таких, как TiC и MgO, эффект дифференциального распыления очень незначителен. Поверхности же таких соединений, как TiO₂, ZrO₂, Fe₂O₃, CuO и т. д., при ионном облучении обогащаются металлом [47]. Изменения состава поверхности наиболее отчетливо проявляются для образцов с неровной поверхностью (например, прессованных из порошков). Это обусловлено тем,



Фиг. 9. Вбивание атомов Ag в матрицу из Al.

↑
 что большая доля атомов, находящихся в углублениях, неоднократно сбивается и вновь оседает на стенках, прежде чем уходит с мишени, и потому даже очень небольшие различия в коэффициентах прилипания разных компонентов могут вызвать большие изменения состава поверхности. Недавно Туро и др. [48], проводившие исследования методом обратного рассеяния ионов He^+ с энергиями порядка мегаэлектронвольт, сообщили, что при бомбардировке пленки SiO_2 ионами Ag^+ с энергией 2 кэВ наблюдается преимущественное распыление кремния.

Помимо дифференциального распыления изменение состава поверхности образца может быть вызвано и явлением дифференциального «вбивания». Недавно мы наблюдали этот эффект при исследовании методом ЭОС образца из Al, содержащего небольшое количество серебра, введенного диффузией через поверхность. Вначале образец распылялся пучком ионов Ag^+ с энергией 500 эВ. Изменение амплитуды пика оже-электронов серебра в зависимости от глубины представлено на фиг. 9 (область I). Затем энергия ионов увеличивалась до 2 кэВ (область II). При этом наблюдалось резкое уменьшение сигнала Ag, который по мере распыления более или менее восстанавливался. После того, как энергия ионов вновь снижалась до 500 эВ (область III), наблюдался рост сигнала Ag выше его первоначальной величины. Все эти изменения проще всего объяснить следующим образом. При энергиях ионов 2 кэВ атомы серебра преимущественно вбиваются в объем образца на

глубину, превышающую толщину анализируемого слоя. Естественно, что в ходе ионного травления слой, обогащенный серебром, обнажается, но сигнал остается меньшим, чем при распылении ионами с энергией 500 эВ, из-за постоянно продолжающегося вбивания атомов Ag. При возвращении к энергии 500 эВ в результате распыления достигается слой, ранее обогащенный серебром, что и приводит к увеличению пика оже-электронов Ag выше его первоначальной величины. И лишь после удаления этого слоя сигнал возвращается к уровню, соответствующему облучению ионами с энергией 500 эВ. Этот эффект еще раз подтверждает справедливость приближения взаимодействия упругих шаров для описания распыления. Несомненно, что такое дифференциальное вбивание атомов может играть важную роль при определении профилей концентрации вблизи границы раздела. Например, распыление в комплексе с методами анализа поверхности для определения профилей концентрации имплантированных ионов в кремнии лишь в редких случаях может оказаться успешным, так как вбивание имплантированных частиц приводит к образованию более длинных хвостов в измеряемом распределении их по глубине, чем это имеется на самом деле. Например, для профиля концентрации пленки К на подложке из Si характерен длинный хвост К, который, казалось, уходит в Si все глубже и глубже. Такие ложные хвосты наиболее отчетливо наблюдаются при использовании высокочувствительных методов, например ВИМС. Условия для вбивания атомов более благоприятны, если атомы матрицы меньше по массе, чем частицы примеси, хотя это, конечно, и нельзя считать обязательным требованием. Так, Шульц и др. [49] изучали методом ВИМС бор, внедренный в образец из Si при энергии 20 кэВ, и установили, что при увеличении энергии ионов Ag^+ от 5 до 10, 30 и 50 кэВ глубина, на которой сигнал бора уменьшается до 10^{-3} своего максимального значения, увеличивается от 1600 до 1800, 2200 и 2700 Å.

Интересно, что эффект дифференциального распыления ослабевает с ростом энергии ионов, а эффект дифференциального вбивания, наоборот, усиливается. Неудача Стейба [50] при попытке наблюдать периодичность распределения К (с периодом 10 Å) в кристалле слюды явилась скорее всего результатом рассмотренного выше процесса вбивания атомов.

Д. Соотношение чисел распыленных ионов и нейтральных атомов

Заряд частицы, покидающей мишень, не имеет особого значения, если распыление используется для очистки поверхности или измерения профилей концентрации совместно с такими ме-

тодами, как ЭСХА, ЭОС или РМИ. Но при методе ВИМС, когда при помощи масс-спектрометра регистрируются лишь ионизованные частицы, рассматриваемое соотношение крайне важно. Давно известно, что чистые металлы при бомбардировке ионами инертных газов эмиттируют очень мало вторичных ионов. Как показали исследования полевой ионной эмиссии, проведенные Мюллером, ион вблизи чистой поверхности металла не может сохранить заряд, так как он нейтрализуется, захватывая электрон из поверхности¹⁾. Противоположный случай — ионные соединения, такие, как щелочно-галогидные соли, в которых распыляемые частицы в мишени существуют, в основном, в виде положительных и отрицательных ионов; в таком виде они и выбиваются из поверхности. Позже, когда в данном явлении удалось глубже разобраться, эти крайние случаи стали называть «кинетической» (чистые металлы) и «химической» ионизацией. Коэффициент вторичной ионной эмиссии для систем, в которых преобладает кинетическая ионизация, как правило, намного меньше, чем в случае химической ионизации. Это

Таблица 6

Коэффициенты γ (M^+) выбивания ионов металлов для чистых и окисленных поверхностей [51]

Металл	Чистая поверхность	Окисленная поверхность
Mg	0,0085	0,16
Al	0,02	2,0
V	0,0013	1,2
Cr	0,005	1,2
Fe	0,001	0,38
Ni	0,0003	0,02
Cu	0,0013	0,0045

хорошо иллюстрируется некоторыми данными для ионов Ag^+ с энергией 3 кэВ, опубликованными Бенингховеном и др. [51] и приведенными в табл. 6. Для окисленных металлов (химическая

¹⁾ Если удаление атомных частиц из твердого тела происходит в равновесных условиях, степень их ионизации описывается известным уравнением Саха — Лэнгмюра [92]. Если же равновесие устанавливаться не успевает, как это обычно имеет место при распылении и рассеянии, теоретические оценки зарядового состояния частиц сделать весьма трудно (см., например, [93, 94]). Разделение эмиссий на кинетическую и химическую носит чисто условный характер. — *Прим. ред.*

ионизация) коэффициент вторичной ионной эмиссии Al, V и Cr близок к единице, что на три-четыре порядка выше, чем для соответствующих чистых металлов. Очевидно, что разброс выхода ионов серьезно затрудняет количественные измерения. Примером явного искажения может служить определение профилей концентрации для системы Ta₂O₃ — Ta методом ВИМС: сигнал тока ионов Ta очень сильно уменьшается при переходе к чистому металлу. Еще более убедительно сложность положения иллюстрируется данными Бенингховена [52] о зависимости коэффициента вторичной ионной эмиссии окисленного вольфрама от энергии первичных ионов Ag⁺: при увеличении энергии от 150 эВ до 3 кэВ коэффициент эмиссии возрастал по экспоненциальному закону (с показателем экспоненты между 2 и 3).

В эмиссии положительных и отрицательных ионов имеются существенные различия. Присутствие химически активных элементов типа кислорода, содержащихся в объеме твердого тела, или введенных в систему как газ или первичные ионы, повышает выход положительных ионов [53, 54]. Присутствие цезия увеличивает выбивание отрицательных ионов, благодаря чему удается обеспечивать сравнительно большие коэффициенты эмиссии даже из чистого золота.

Различные гипотезы об основных механизмах кинетической и химической эмиссии ионов выдвигались Кастеном и Энеканом [55], Эвансом [4], Андерсоном [54], Шроером и др. [56], Жуа [57] и Блэзом [58]. Для кинетического процесса необходимо, чтобы частицы решетки выбивались в возбужденном метастабильном состоянии. Далее, на некотором расстоянии от поверхности они могут претерпеть автоионизацию в результате релаксации возбужденного состояния путем оже-переходов. При химической ионизации частицы эмиттируются уже в заряженном состоянии, поскольку вероятность их нейтрализации снижается из-за уменьшения числа свободных электронов при адсорбции таких газов, как кислород. В присутствии же Cs на поверхности эмиссия отрицательных ионов увеличивается либо из-за снижения работы выхода и, следовательно, увеличения плотности электронов вблизи поверхности, либо из-за поляризации поверхностного слоя (Cs⁺ — M⁻), приводящей к увеличению вероятности испускания непосредственно отрицательных ионов.

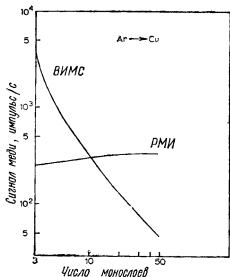
Явление оказывается настолько сложным, что, несмотря на многочисленные попытки, еще не удалось создать всеохватывающую теорию, которая позволяла бы рассчитывать коэффициенты эмиссии положительных и отрицательных ионов различных материалов,

III. НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКИ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДАХ АНАЛИЗА ПОВЕРХНОСТИ

А. Спектрометрия рассеянных медленных ионов

При таком методе поверхность облучают пучком ионов инертных газов и анализируют энергии ионов, рассеянных на некоторый заданный угол. Эта энергия, как при столкновении упругих шаров, определяется массами сталкивающихся частиц. Конструкция одного промышленного прибора подробно описана Хонигом и Гаррисоном [59]. В этом приборе регистрируются рассеянные на 90° ионы с энергией 0,5—3 кэВ при плотности тока первичных ионов 10 мкА/см^2 и диаметре пучка на мишени $\sim 1 \text{ мм}$. При работе с ионами He^+ за время записи всего спектра энергий распыляется от 0,1 до 1 моноатомного слоя. Интенсивность рассеянного пучка пропорциональна: а) дифференциальному сечению рассеяния в данный телесный угол, которое является функцией атомных номеров сталкивающихся частиц, энергии иона и угла рассеяния, б) величине $1 - P_n$, где P_n — вероятность нейтрализации, зависящая от скорости рассеянного иона, и в) геометрической величине, которая учитывает экранировку одного атома мишени другим. Нейтрализационный множитель $1 - P_n [\sim 10^{-3}]$ изучен плохо. Но при переходе от элемента к элементу он изменяется значительно меньше вероятности нейтрализации распыленных ионов. Это различие иллюстрируется данными фиг. 10. При удалении поверхностных загрязнений меди путем распыления сигнал Си в ВИМС уменьшается на несколько порядков, тогда как сигнал в РМИ почти не изменяется [60]. Остается лишь показать, что нейтрализация не зависит от матрицы. Дифференциальное сечение рассеяния для кислорода или углерода примерно в 10 раз меньше, чем для тяжелых атомов.

Несомненно, что среди всех методов, перечисленных в табл. 1, метод РМИ наиболее чувствителен к внешнему слою поверхности. В связи с этим нужно учитывать ряд затруднений, рассмотренных в разд. II, п. «Г», а также иметь в виду, что состав поверхностного слоя образца в сверхвысоком вакууме должен быть иным, нежели на воздухе или в иной среде, в которой его требуется определить. Помимо этого при методе РМИ всегда приходится распылять некоторое количество материала мишени, прежде чем появятся характерные пики, поскольку рассеивающие центры мишени экранируются адсорбированными газами типа углеводородов. При определении профилей концентрации ионное травление до такой степени разрушает поверхность, что зондирование лишь самого верхнего слоя атомов уже не дает каких-либо преимуществ.



Фиг. 10 Сигнал меди, полученный методами ВИМС и РМИ, при удалении поверхностных окислов путем распыления ионами аргона [60].

Ряд вторичных эффектов, сопровождающих ионную бомбардировку, часто приводит к усложнению интерпретации спектров РМИ и снижает чувствительность анализа. Последовательное рассеяние первичного иона двумя соседними атомами кристаллической решетки приводит к появлению ступеньки на высокоэнергетическом склоне пика. Опытами продемонстрировано, что на хорошо отожженной грани (110) монокристалла Ni, бомбардируемой ионами Ag^+ с энергией 1 кэВ под углом 45° , вначале происходит лишь многократное рассеяние [61]. Нужна доза не менее 10^{15} ион/см², чтобы в достаточной степени разрушить поверхность или создать такое количество дефектов, которое необходимо для появления пиков однократного рассеяния. При использовании в качестве первичных ионов He^+ оказывается сложным разделить близкие массы для атомов с массой, превышающей массу Si. Более высокое разрешение в этих условиях было получено при переходе к ионам Ne^+ . Если не применяется масс-сепаратор для выделения первичных частиц, то переход к новому виду ионов может сопровождаться загрязнением пучка ранее использовавшимися частицами («эффект памяти» вакуумной системы) и приводит к появлению перекрывающихся пиков. В случае ионов He^+ больших энергий размывается низкоэнергетический склон пиков рассеянных частиц. Это связано, по-видимому, с увеличением глубины проникновения ионов и сопровождающим его ростом потерь энергии. Двухзарядные ионы, если они присутствуют в пучке, попадают на мишень с удвоенной энергией. Захватив электрон на поверхности, они

могут рассеяться как однозарядные ионы, что приводит к появлению пиков с удвоенной энергией. В низкоэнергетической области спектра наблюдается широкий пик, обусловленный распыленными в заряженном состоянии частицами мишени. В связи с этим возможности обнаружения легких примесей при рассеянии ионов Ne^+ или более тяжелых ионов очень сильно ограничиваются. Проведенные недавно исследования адсорбции серы на монокристалле Ni показали, что весьма серьезным влиянием матрицы при применении РМИ может оказаться затенение одних атомов другими [62]. Этот эффект наиболее существен при малых углах рассеяния ($<30^\circ$). В то же время он может быть использован для получения информации о структуре поверхности [63].

Отношение Al/O или Si/O , измеренное для Al_2O_3 или SiO_2 методом рассеяния ионов He^+ с энергией 1,5 кэВ, хорошо согласуется с ожидаемой величиной, если принять во внимание различие соответствующих сечений рассеяния. Но в некоторых случаях, например в случае грани Se (0001) монокристалла CdSe, наблюдались заметные отклонения от ожидаемой величины сигнала. Отношение Cd/Se изменялось от 7 при энергии ионов 1,1 кэВ до 1 при 2,6 кэВ [59]. При исследовании методом РМИ порошков PbO ни разу не был зарегистрирован сигнал кислорода, так как атомы этого элемента, по-видимому, всегда, даже во время распыления, хорошо экранируются атомами Pb [59]. Высокая чувствительность РМИ к внешнему слою атомов была продемонстрирована на примере разных отношений пиков для противоположных граней полярных кристаллов CdSe [59], CdS [64] и ZnTe [65].

Хониг и Гаррисон [59] указывают на то, что прибор, выпускаемый промышленностью, можно существенно улучшить, если ввести в нем масс-сепарацию первичных частиц, ограничить анализируемую поверхность дном распыленного кратера (т. е. исключить влияние стенок кратера, образуемого при распылении) и предусмотреть возможность изменения угла рассеяния. Добавленный недавно в схему масс-анализатор (ЗМ), позволяющий проводить в том же приборе анализ методом ВИМС, должен облегчить интерпретацию результатов, полученных двумя методами. Пики в спектрах РМИ, как правило, значительно менее четкие, чем в любых других методах диагностики поверхности, и обычно имеется большой шумовой фон. Это, по-видимому, в принципе неизбежно при методе РМИ и объясняется тем, что рассеяние иона, которое мы рассматривали как столкновение бильярдных шаров, является результатом столкновений не с изолированными частицами, а с ансамблем атомов, и влиянием соседних частиц нельзя полностью пренебрегать [66, 67, 85].

Б. Вторично-ионная масс-спектрометрия

При таком методе энергии первичных ионов (инертных или химически активных газов) лежат в интервале от 1 до 20 кэВ [4]. Участок поверхности, с которого отбираются для масс-анализа распыленные атомы или молекулы, в обычных промышленных приборах типа ионного зонда может быть уменьшен до 1 мкм в диаметре при плотности тока пучка порядка 10^{-2} А/см². Другой крайний случай — анализатор Бенингховена [7], применившего «статический» вариант метода ВИМС; он работает при плотности тока ионов порядка 10^{-9} А/см², но при сравнительно большом полном токе пучка и при большой площади анализируемой области — порядка 0,1 см² [7].

Метод ВИМС намного чувствительнее всех других методов диагностики поверхности. Для многих элементов при «статическом» методе ВИМС, когда площадь анализируемой поверхности больше 0,1 см², порог чувствительности не превышает 10^{-6} моноатомного слоя, т. е. 10^{-14} г. Столь высокая чувствительность создает хорошие возможности для изучения профилей имплантированных ионов; правда, при этом часто наблюдаются ложные длинные хвосты, обусловленные неустраняемыми эффектами вбивания атомов, сопровождающими распыление.

Морабито и Льюис [68] указали на то обстоятельство, что для обеспечения нужного порога чувствительности к тому или иному элементу необходим определенный минимальный объем исследуемого материала. Например, чтобы определить концентрацию Al (отношение чисел ионов и нейтральных атомов $\sim 10^{-5}$), равную $10^{-3}\%$, с точностью 3% при диаметре участка, облучаемого ионами Ag⁺, равном 100 мкм, необходимо распылить слой материала толщиной 130 Å. Если же анализируется участок диаметром 2 мм, то тот же порог чувствительности может быть достигнут при удалении слоя толщиной лишь $1/3$ Å.

Что касается чувствительности метода по глубине, то известно, что при облучении ионами с энергией до 1 кэВ распыленные атомы выходят в основном из одного-двух поверхностных атомных слоев. При энергии ионов, равной 3 кэВ, среднюю глубину анализируемого слоя оценивают приблизительно в 10 Å, хотя автору и не удалось найти источник тех экспериментальных данных, на которых основана эта оценка¹⁾. Исследуя зависимость выхода ионов различных видов от времени, Бенингховен [7] показал, что интенсивность ионов элементов, находящихся на самой поверхности исходного образца, уменьшается со временем строго экспоненциально. Для элементов же, которые

¹⁾ См., например, [90] — Прим. ред.

могут выходить на поверхность в ходе распыления, наблюдается иная, неэкспоненциальная зависимость от времени.

Выше уже отмечалось, что при методе ВИМС анализируется распыленное вещество, а не поверхность образца, как при других методах. Поэтому возможны ошибки из-за дифференциального распыления, если не обеспечиваются равновесные условия. Кроме того, в случае многокомпонентных материалов, например соединений, угловое распределение выбиваемых частиц разного вида может быть неодинаковым и это также может приводить к ошибкам при анализе.

Как уже подробно говорилось выше, количественные измерения при методе ВИМС весьма затрудняются изменением в широких пределах отношения чисел ионов к нейтральным атомам среди вторичных частиц. При распылении чистого золота все частицы уходят с поверхности в виде нейтральных атомов, но даже минимальные следы, например, Na приводят к появлению большого сигнала ионов Na. Интерпретация данных ВИМС еще более усложняется тем, что спектр вторичных частиц содержит целый ряд молекулярных и многозарядных ионов. Колби и Эванс [69], например, дают следующий перечень возможных частиц: а) многозарядные ионы материала мишени (X^{2+} , X^{3+} и т. д.), б) многоатомные ионы (кластеры) материала мишени (X_2^+ , Y_2^+ , XY^+ , X_2Y^+ и т. д.), в) ионы комплексов первичных частиц и атомов мишени (HO^+ , H_2O^+ и т. д.), г) ионы гидридов (XH^+ , XH_2^+ и т. д.), д) ионы комплексов атомов инертных газов и материала мишени, такие, как XAg^+ . Достаточно квалифицированный исследователь, конечно, может извлечь из таких спектров ценную информацию о химических процессах на поверхности, связанных, например, с катализом, окислением *in situ* или адсорбцией [7]. Важным преимуществом ВИМС является также то, что этот метод позволяет обнаруживать присутствие водорода.

Еще одно осложнение, свойственное только методу ВИМС, связано с разбросом начальных энергий распыленных ионов. Энергетический спектр этих частиц весьма широк, а их средняя энергия на два-три порядка выше, чем при тепловом испарении. Разброс по энергиям влияет на прохождение частиц через масс-анализатор с секторным магнитным полем или квадрупольный фильтр масс и на форму линии этих устройств. Энергия атомарных ионов обычно больше, чем молекулярных, и этим пользуются для «упрощения» масс-спектра путем пропускания в масс-анализатор с помощью энергетического фильтра лишь ионов определенной энергии [70, 73].

Разрешение по глубине при определении профилей концентрации тем выше, чем ниже энергия первичных ионов. Чтобы

вести анализ в кратере с гладким дном, исключив влияние стенок, принимают следующие меры¹⁾: а) расфокусируют и диафрагмируют пучки первичных ионов так, чтобы у кратера было плоское дно и крутые стенки; б) отсеивают на входе в анализатор диафрагмами в фокальной плоскости анализируемого пучка те частицы, которые выходят не из дна кратера; в) развертывают первичный пучок в растр и предусматривают электронное стробирование детектирующей системы, обеспечивающее сбор лишь вторичных ионов, образующихся в средней части дна кратера.

При определении профилей концентрации желательнее, чтобы скорость распыления образца можно было устанавливать выше 50 А/мин. Для промышленных приборов были разработаны трехэлектродные ионные источники [71, 73], обеспечивающие хорошую телефокусировку при высокой плотности тока и требуемом (трапецеидальном) сечении пучка.

Важный шаг в направлении повышения отношения сигнала к шуму был сделан Шубертом и Трейси [72] и независимо от них Модем и др. [73]. Эти авторы установили, что, когда быстрые атомы или ионы, рассеиваемые или распыляемые из поверхности мишени, входят в квадрупольный анализатор, они могут выбивать с поверхностей, например, стержней квадрупольных третичные ионы. Такие ионы могут попадать на коллектор и вносить заметный вклад в фоновый сигнал. Подобный эффект особенно существен при больших энергиях бомбардирующих ионов. Для его устранения на входе квадрупольного анализатора устанавливают энергетический фильтр, отклоняющий ионы, который не пропускает в камеру квадрупольного анализатора нейтральные частицы и быстрые ионы.

Зарядка диэлектрических мишеней вряд ли может создавать серьезные трудности при методе ВИМС, поскольку и ионная бомбардировка, и выбивание вторичных электронов могут приводить лишь к повышению потенциала поверхности образца. С таким повышением потенциала легко бороться, предусмотрев источник нейтрализующих электронов в виде термоэлектронного эмиттера, расположенного вблизи мишени, или специальной электронной пушки с контролируемой энергией и интенсивностью электронного потока, дающей широкий электронный пучок.

В. Электронная спектроскопия для химического анализа и оже-спектроскопия

При таких методах анализа электронная бомбардировка или облучение рентгеновскими квантами служат лишь целям диаг-

¹⁾ См также [89, 90] — *Прим. ред.*

ностики. Очистка же поверхности и послышное стравливание осуществляются при помощи специального источника, создающего пучок ионов или плазму. Такое разделение функций дает при измерении профилей концентрации то важное практическое преимущество, что распыление образца можно в любое время прекратить для изучения особенностей состава поверхности на данном этапе. Кроме того, становится возможным получение дополнительной информации об изменениях состава поверхности, обусловленных эффектами дифференциального распыления или вбивания при ионной бомбардировке. Для этого проводится анализ поверхности после ее бомбардировки быстрыми или медленными ионами. Но если анализирующий и ионный пучки направлены под разными углами относительно поверхности, то возможен новый артефакт. В обычных оже-спектрометрах ионный пучок направлен почти по нормали к поверхности, а анализирующий электронный луч образует с нормалью угол 60° . Поэтому в случае неровной поверхности могут регистрироваться частицы, идущие с микросклонов поверхности, на которые попадает лишь малая доля ионного пучка и которые почти не распыляются.

Рентгеновское излучение трудно сфокусировать на очень малом участке поверхности образца, обеспечив при этом достаточно высокую интенсивность. Поэтому метод ЭСХА не нашел широкого применения при определении профилей концентрации, ибо для такого определения понадобились бы ионные пучки с однородной плотностью тока сравнительно большого сечения (диаметром более 1 см). В промышленных приборах ЭСХА диаметр анализируемой области лишь совсем недавно был снижен до 1 мм.

Только при методе ЭОС с его высокой чувствительностью и большим отношением сигнала к шуму можно получать полный спектр за 0,1 с и развертывать его «в реальном масштабе времени» на экране осциллографа. Кроме того, сочетая непрерывный оже-анализ с непрерывным распылением ионами, можно автоматически регистрировать кривые зависимости состава от длительности распыления, т. е. глубины. При методе же ЭСХА профили приходится получать путем чередующихся циклов стравливания и анализа, поскольку присутствие Ag при давлении 10^{-5} мм рт. ст. недопустимо для нормальной работы источника рентгеновских лучей. При исследовании диэлектрических образцов и тем и другим методом может происходить электростатическая зарядка поверхности. В ЭСХА это, в основном, появление положительного заряда, образующегося из-за ухода электронов, хотя на образец могут и попадать электроны, выбитые из окружающих мишень частей прибора, например с поверхности окна для ввода рентгеновского излучения. Хотя

метод ЭСХА высокого разрешения очень чувствителен даже к слабой зарядке или электрическому полю у поверхности, это затруднение можно устранить, направляя так же, как при методе ВИМС (п. «Б»), на мишень поток электронов или отводя заряд за счет поверхностной фотопроводимости на металлическую пленку, окружающую анализируемую область [74, 75]. При методе ЭОС зарядка поверхности может вызвать более серьезные трудности, так как, если коэффициент вторичной эмиссии меньше единицы, на поверхности возникает отрицательный заряд, нейтрализовать который труднее. Облучение положительными ионами в этом случае помогает мало, так как плотность электронных пучков обычно на порядки превышает плотность ионных. Даже если для увеличения вторичной эмиссии снижать энергию электронов и направлять их под очень малым углом к поверхности, часто не удается устранить зарядку таких материалов, как полимеры. Сама по себе зарядка поверхности не очень страшна, так как она приводит лишь к смещению всего оже-спектра по оси энергий на определенную величину. Но если поверхностный заряд нестабилен и флуктуирует, то применение метода уже невозможно.

Изменения состава или связей, возникающие при фотонном и электронном облучении, в равной степени существенны и в ЭСХА, и в ЭОС. Вызываемая фотонами и электронами десорбция различных частиц была предметом тщательных исследований [76]. Хорошо известен факт образования углеродных соединений в результате полимеризации при электронном или фотонном облучении, если давление углеводородов недостаточно низко. Другое весьма неприятное явление — образование микропор при электронном облучении щелочно-галогидных соединений [77—79]. Например, наблюдалось, что при 280°C KCl и NaCl теряют одну молекулу на каждый электрон с энергией 300 эВ. Диссоциация или развал молекул при электронном облучении происходит даже на поверхностях таких стойких диэлектриков, как SiO_2 или Al_2O_3 [79]. Мы были весьма удивлены, обнаружив, например, что в некоторых карбонатах (таких, как жемчуг или известняк) углерод совершенно не обнаруживается методом ЭОС, но в то же время отчетливо наблюдается при методе ЭСХА.

По отношению к подобным артефактам ЭСХА оказывается значительно более тонким методом, чем ЭОС. Дело не в том, что фотоны вызывают меньшие радиационные нарушения, чем электроны той же энергии, а в том, что мощность, выделяющаяся в анализируемой области при методе ЭСХА, на несколько порядков меньше, чем в ЭОС. По мере того как фокусировка электронного пучка при методе ЭОС улучшается, растет плотность тока электронов и плотность энергии в пучке, в резуль-

тате чего возникают серьезные проблемы, связанные с нагреванием и возможным изменением профилей концентрации вследствие диффузии. Ценную информацию об артефактах, вызываемых электронным пучком, часто можно получить, сравнивая кажущийся состав поверхности при включенном и выключенном ионном пучке и наблюдая на экране осциллографа оже-спектр после того, как анализирующий электронный пучок смещен на новый, еще не подвергавшийся облучению электронами участок.

IV. ПЕРСПЕКТИВЫ

Основная трудность при методе ВИМС, как было показано выше, а также во многих более ранних обзорах, связана с тем, что отношение чисел ионов и нейтральных атомов среди вторичных частиц изменяется в широких пределах в зависимости от природы определяемого материала и матрицы. Предпринимались многочисленные попытки найти решение этой задачи. При использовании в качестве первичных частиц ионов кислорода повышается эффективность «химической ионизации», а выход всех вторичных частиц увеличивается так, что при этом разброс его становится меньше. Но применение таких химически активных газов, как кислород, не всегда допустимо. Дело в том, что при этом не только уменьшается скорость распыления образца, но и становится невозможным обнаружение исходного кислорода в материале мишени.

На первый взгляд решить эту задачу проще всего так: детектировать и анализировать не ионы, а распыленные нейтральные частицы, ибо разброс коэффициентов распыления различных материалов значительно меньше, чем коэффициентов вторичной ионной эмиссии. Однако для высокочувствительных масс-анализаторов необходимы именно ионы, и, следовательно, нужно превратить распыленные атомы или молекулы в заряженные частицы уже после их выбывания из мишени. К сожалению, достигнуть этого весьма не просто, поскольку распыленные частицы выходят из мишени с очень большими скоростями и проходят через любой ионизационный объем (с плазмой или с электронным пучком) настолько быстро, что вероятность их ионизации ничтожно мала.

Для обеспечения достаточно эффективной ионизации распыленных атомов применяются два метода¹⁾. Первый из них, впервые описанный Кобурном и Кэем [80] и названный

¹⁾ Ионизация распыленных частиц в разряде использовалась ранее в работах В. И. Векслера и его сотрудников [85]. — Прим. ред.

«масс-спектрометрией тлеющего разряда», состоит в том, что материал подвергают ионному травлению в плазме тлеющего разряда при давлении $\sim 1-10$ Па, распыленные частицы замедляют в плазме за счет столкновений в газе (средняя длина свободного пробега при давлении 10 Па равна 0,4 мм) и ионизуют за счет механизма Пеннинга. Во втором методе, впервые описанном Экснером и Герхардом [81], для повышения эффективности ионизации в высокочастотном разряде низкого давления ($10^{-2}-10^{-1}$ Па) разряд переводят в режим циклотронного резонанса, налагая неоднородное магнитное поле, создаваемое двумя катушками Гельмгольца (10^{-3} Вб/м², частота 26 МГц) [82]. Разряд низкого давления дает то преимущество, что в этом случае предотвращается возврат распыленных частиц на мишень в результате рассеяния и отпадает необходимость дифференциальной откачки объема квадрупольного анализатора.

И тот и другой метод дают возможность существенно сблизить чувствительности по разным элементам и исключить эффекты влияния матрицы в ВИМС. Однако и в том и в другом случае для распыления мишень помещается непосредственно в газоразрядную плазму. При этом трудно добиться однородного травления по всей поверхности образца. Такое травление удается осуществить лишь на плоской мишени, смонтированной заподлицо с держателем. Слабое пространственное разрешение, ограничения, налагаемые на геометрическую форму образца, и т. д. делают весьма маловероятным широкое применение этих методов для повседневного лабораторного анализа поверхности или определения профилей.

В табл. 1 охвачены все возможные методы, и какие-либо принципиально новые методы анализа поверхности вряд ли появятся в будущем¹). При решении практических задач наиболее широко применяются пять методов: ЭСХА, ЭОС, ВИМС, РМИ и РРИ. Последний метод отличается от всех остальных тем, что является неразрушающим и не требует ионной бомбардировки для очистки образцов или для определения профилей концентрации. В ВИМС распыление необходимо по самой сути метода, в РМИ оно неизбежно. При методах ЭСХА и ЭОС распыление применяется для очистки поверхности, для удаления микрослоев *in situ* и для определения распределения вещества по глубине. Каждый из перечисленных методов имеет свои преимущества и недостатки. Поэтому общая тенденция в диагностике поверхности — сочетание разных методов при анализе одной и той же области поверхности. Это часто позволяет

¹) Это заключение носит слишком категоричный характер (см. примечание редактора к табл. 1). — *Прим ред.*

устранить недостатки, свойственные тому или иному методу в отдельности.

Распыление играет важную роль почти во всех методах диагностики поверхности. Наиболее важные задачи дальнейших исследований этого явления сводятся к установлению доли ионизированной компоненты в потоке вторичных атомных частиц (вопрос первостепенной важности при методе ВИМС) и роли эффектов дифференциального распыления и вбивания, которые вызывают изменения состава поверхности мишени.

Конечная цель при усовершенствовании любого из методов анализа поверхности — переход от качественного к полуколичественному и затем к количественному определению состава поверхности. Это наряду с более полной автоматизацией измерений и будет, по-видимому, предметом основных усилий в ближайшем будущем. По мере накопления знаний о физике поверхности все более важной задачей будет повышение пространственного разрешения (чтобы анализируемая площадь была размером менее 1 мкм) и получение информации о химических сдвигах или тонких изменениях энергии связи частиц. ЭОС в первом случае и ЭСХА — в последнем будут, вероятно, наиболее ценными аналитическими методами решения практических задач¹⁾.

БЛАГОДАРНОСТИ

Проф. Дж. Джуди очень помог мне в переработке рукописи с тем, чтобы она была более приемлемой для американских читателей. Свои познания в области распыления я приобрел благодаря неизменной поддержке в течение многих лет со стороны Office of Naval Research. Своим более близким знакомством с методами анализа поверхности, в частности с электронной спектроскопией, я обязан, в основном, поддержке в исследованиях и оборудовании, оказываемой мне NSF и NSF—RANN. Полезные беседы и споры с коллегами по фулбрайтовской стажировке др-ми Бетцем и Брауном помогли мне уяснить себе некоторые вопросы и привлекли мое внимание к ряду важных, но часто упускаемых из вида публикаций австрийских авторов.

ЛИТЕРАТУРА²⁾

- 1 Farnsworth H. E., Schlier R. E., George T. H., Burger R. M., Journ Appl. Phys., 29, 1150, 1195 (1958).
- 2 Hagstrum H. D., Science, 178, 275 (1972).

¹⁾ В настоящее время ЭОС обеспечивает анализ участков диаметром в несколько сот ангстрем. Для целей количественного анализа предпочтительнее использовать метод ЭСХА. — Прим. ред.

²⁾ Здесь и в следующих главах литература, помеченная звездочкой, добавлена при переводе. — Прим. ред.

- 3 Mackintosh W. D., в книге: *Characterization of Solid Surfaces*, eds. P. F. Kane, G. B. Larrabee, Plenum Press, New York, 1974.
- 4 Evans C. A., Jr., *Anal. Chem.*, **44** (13), 67A (1972).
- 5 Coburn J. W., Taglauer E., Kay E., *Journ Appl. Phys.*, **45**, 1779 (1974).
- 6 Oechsner H., Gerhard W., *Surface Sci.*, **44**, 480 (1974).
- 7 Benninghoven A., *Surface Sci.*, **35**, 427 (1973).
- 8 Suurmeijer E. P. Th., Boers A. L., *Surface Sci.*, **43**, 309 (1974).
- 9 Herzog R. F. K., Poschenrieder W. P., Satkiewicz F. K., *Radiat. Eff.*, **18**, 199 (1973).
- 10 Carter G., Colligon J. S., *Ion Bombardment of Solids*, Heinemann Educational Books, London, 1968.
- 11 Wehner G. K., Anderson G. S., в книге: *Handbook of Thin Film Technology*, eds. L. I. Maissel and R. Glang, McGraw-Hill, New York, 1970, Chap. 3. (Имеется перевод: *Технология тонких пленок*. Под ред. Л. Майссела и Р. Глэнга, т. 1. — М.: изд-во «Советское Радио», 1977, гл. 3)
- 12 Harrison D. E., Moore W. L., Holcombe H. T., *Radiat. Eff.*, **17**, 167 (1973).
- 13 Sigmund P., *Phys Rev.*, **184**, 383 (1969).
- 14 Behrisch R., *Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften*, Bd XXXV, Springer, Berlin, 1964, p. 297.
- 15 Maissel L. I., в книге [11], гл. 4.
- 16 Oechsner H., *Zs Phys.*, **261**, 37 (1973).
- 17 Rol P. K., Onderlinden D., Kistemaker J., в книге: *Proc Trans Third Int. Vac. Congr.*, Vol. 1, Pergamon, Oxford, 1966, p. 75.
- 18 Nelson R. S., *Phil. Mag.*, **11**, 291 (1965).
- 19 Kelly R., Lam N. Q., *Radiat. Eff.*, **19**, 39 (1973).
- 20 Dahlgren S. D., McClanahan E. D., *Journ. Appl. Phys.*, **43**, 1514 (1972).
- 21 Anderson G. S., Wehner G. K., *Surface Sci.*, **2**, 367 (1964).
- 22 Jacobson R. L., Wehner G. K., *Journ Appl Phys.*, **36**, 2674 (1965).
- 23 Wilson I. H., *Radiat. Eff.*, **18**, 95 (1973).
- 24 Witcomb W. J., *Journ Mater. Sci.*, **9**, 1227 (1974).
- 25 Carter G., Colligon J. S., Nobes M. J., *Journ. Mater. Sci.*, **6**, 115 (1971).
- 26 Barber D. J., Frank F. C., Moss M., Steeds J. W., Tsang I. S. T., *Journ. Mater. Sci.*, **8**, 1030 (1973).
- 27 Bayly A. R., *Journ Mater. Sci.*, **7**, 404 (1972).
- 28 Carter G., Colligon J. S., Nobes M. J., *Journ Mater Sci.*, **8**, 1473 (1973).
- 29 Spencer E. G., Schmidt P. H., *Journ. Vac. Sci. Technol.*, **8**, 52 (1971).
- 30 Schroeder J. B., Bashkun S., Nester J. F., *Appl. Opt.*, **5**, 1031 (1966).
- 31 Tsang I. S. T., Barber D. J., *Journ Mater. Sci.*, **7**, 687 (1972).
- 32 Davidse P. D., *Journ. Electrochem. Soc.*, **116**, 100 (1969).
- 33 Yasuda H., Nagai K., *Jap. Journ. Appl. Phys.*, **11**, 1713 (1972).
- 34 Guliano C. R., *Appl. Phys. Lett.*, **21**, 39 (1972).
- 35 Esaki L., *Science*, **183**, 1149 (1974).
- 36 Wehner G. K., Hajicek D. J., *Journ Appl. Phys.*, **42**, 1145 (1973).
- 37 Fulker M. J., Holland L., Hurley R. E., в книге: *Proc. Scanning Electron Micros.* Proc. IIT Research Institute, Chicago, Ill., April, 1973, Part III.
- 38 Overbury S. H., Bertrand P. A., Somorjai G. A., *Chem Rev.*, в печати.
- 39 McCaughan D. V., Kushner R. A., в книге [3], Chap. 22, p. 627.
- 40 Hughes H., Baxter R. D., Phillips B., *IEEE Trans Nucl. Sci.*, **NS19**, 256 (1972).
- 41 Anderson G. S., *Journ Appl. Phys.*, **40**, 2884 (1969).
- 42 Henrich V. E., Fan J. C. C., *Surface Sci.*, **42**, 139 (1974).
- 43 Tarnig M., Wehner G. K., *Journ Appl Phys.*, **42**, 2449 (1971).
- 44 Shimizu H., Ono M., Nakayama K., *Surfaces Sci.*, **36**, 817 (1973).
- 45 Färber W., Braun P., *Vak Tech.*, **23**, 239 (1974).
- 46 Tarnig M., Wehner G. K., *Journ Appl. Phys.*, **43**, 2268 (1972).
- 47 Yin L. I., Ghose S., Adler I., *Appl Spectrosc.*, **26**, 355 (1972).
- 48 Turos A., van der Weg W. F., Sigurd D., Mayer J. W., *Journ Appl. Phys.*, **45**, 2777 (1974).

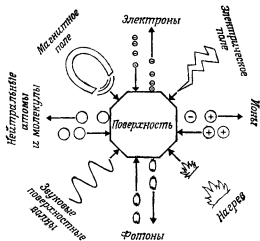
- 49 Schulz F., Wittmaack K., Maul J., Radiat. Eff., 18, 211 (1973).
- 50 Staib T., Radiat. Eff., 18, 217 (1973).
- 51 Benninghoven A., Mueller A., Phys Lett, 40A, 169 (1972).
- 52 Benninghoven A., Plog C., Treitz N., Int. Journ. Mass Spectrom Ion Phys., 13, 415 (1974)
- 53 Benninghoven A., Zs. Naturforsch., 22A, 841 (1967).
- 54 Anderson C. A., Anal. Chem., 45, 1421 (1973).
- 55 Castaing R., Hennequin J. F., в книге: Advances in Mass Spectrometry, ed. A. Quale, vol V, Institute of Petroleum, London, 1972, p. 419
- 56 Schroeder J. M., Rhodin T. N., Bradley R. C., Surface Sci., 34, 571 (1973).
- 57 Joyes P., в книге Ion Surface Interaction, Sputtering and Related Phenomena, eds R Behrisch et al, Gordon and Breach, London, 1973, p. 139.
- 58 Blaise G., в книге [57], с. 147.
- 59 Honig R. E., Harrison W. L., Thin Solid Films, 19, 43 (1973).
- 60 Grundner W., Heiland W., Taglauer E., Appl Phys., 4, 243 (1974)
- 61 Heiland W., Taglauer E., Radiat. Eff., 19, 1 (1973).
- 62 Taglauer E., Heiland W., Appl. Phys Lett., 24, 437 (1974).
- 63 Brongersma H. H., Mull P. M., Surface Sci., 35, 393 (1973).
- 64 Strehlow W. H., Smuth D. P., Appl Phys Lett., 13, 34 (1968)
- 65 Goff R. F., Smith D. P., Journ. Vac. Sci. Technol., 7, 72 (1970).
- 66 Karpuzova D. S., Yurasova V. E., Phys Status Solidi, 47, 41 (1971).
- 67 Mashkova E. S., Molchanov V. A., Radiat. Eff., 16, 143 (1972).
- 68 Morabito M., Lewis R. K., Anal. Chem., 45, 869 (1973).
- 69 Colby N., Evans C. A., Appl. Spectrosc., 27, 274 (1973).
- 70 Feldman C., Satkiewicz F., Journ Electrochem Soc., 120, 1111 (1973)
- 71 Wittmaack K., Nucl. Instrum. Methods., 118, 99 (1974).
- 72 Schubert R., Tracy J. C., Rev. Sci Instrum., 44, 487 (1973) (Имеется перевод: Приборы для науч. исслед., 1973, № 4, 128.)
- 73 Maul J., Schulz F., Wittmaack K., в книге: Advances in Mass Spectrometry, Vol. 6, Applied Science Publishers, England, 1973, p. 493.
- 74 Ebel M. F., Ebel H., Journ. Electron Spectrosc. Related Phenom., 3, 169 (1974).
- 75 Ebel M. F., Vak. Tech., 23, 33 (1974)
- 76 Madey T. E., Yates J. T., Jr., Journ. Vac. Sci Technol., 8, 525 (1971).
- 77 Steffen H., Niedermeyer R., Mayer H., Thin Films, 1, 223 (1968).
- 78 Townsend P. D., Kelly J. C., Phys. Lett., 26A, 138 (1968).
- 79 Chang C. C., в книге [3], с. 549.
- 80 Coburn J. W., Kay E., Appl. Phys Lett, 18, 435 (1971).
- 81 Oechsner H., Gerhard W., Phys Lett., 40A, 211 (1972).
- 82 Oechsner H., Plasma Phys., 16, 835 (1974).
- 83* Плишивцев Н. В. Катодное распыление. — М.: Атомиздат, 1968.
- 84* Арифов У. А. Взаимодействие атомных частиц с поверхностью твердого тела. — М.: Наука, 1968.
- 85* Векслер В. И. Вторичная эмиссия атомных частиц при бомбардировке металлов положительными ионами малых и средних энергий. — Ташкент: ФАН, 1970
- 86* Oechsner H., Appl. Phys., 8, 185 (1975).
- 87* Yurasova V. E., в книге Physics of Ionized Gases, ed B Navinsek, Ljubljana, 1976, p. 493.
- 88* Аброян И. А., Еремеев М. А., Петров Н. Н. — УФН, 92, 105 (1967)
- 89* Coburn J. W., Kay E., CRC Crit. Rev. Solid St. Sci., 3, 561 (1974)
- 90* Hoffmann S., Appl. Phys., 9, 59 (1976).
- 91* Mathieu H. J., McClure D. E., Landolt D., Thin Solid Films, 38, 281 (1976).
- 92* Ионов Н. И., Зандберг Э. Я. Поверхностная ионизация. — М.: Наука, 1969.
- 93* Черепин В. Т., Васильев М. А. Вторичная ионно-ионная эмиссия металлов и сплавов. — Киев: Наукова Думка, 1975.
- 94* Парилис Э. С. — В кн.: Диагностика поверхности ионными пучками. — Ужгород, 1977, с. 99.

МЕТОДЫ АНАЛИЗА ПОВЕРХНОСТИ
И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ*Д. Лихтман (D. Lichtman)**

I. ВВЕДЕНИЕ

Несколько лет назад, говоря о разных методах анализа поверхности, я вполне мог за приемлемое время охарактеризовать практически все существующие методы. Но в последние годы наблюдался настоящий взрыв интереса к исследованиям поверхности, сопровождавшийся резким увеличением числа исследователей в данной области. Это привело к столь же быстрой разработке новых методов анализа поверхности. Так, например, летом 1973 г. готовился отчет [1], в котором перечислялись все известные методы поверхностных измерений (их оказалось 56). Автор отчета сказал мне, что уже на следующий день после того, как отчет был напечатан, в литературе появилось сообщение о совершенно новом методе и составленный им перечень устарел. Поэтому ясно, что сейчас нечего и пытаться в небольшой обзорной статье охватить сколько-нибудь подробно все существующие методы анализа поверхности. Целью данной главы является сравнение разных методов, и я, учитывая столь быстрое развитие физики поверхности, постараюсь выбрать лишь наиболее распространенные из существующих, а также наиболее перспективные из новых, еще разрабатываемых методов. При этом я не буду углубляться в физические основы каждого метода и подробно излагать данные, полученные с их помощью, но ограничусь в этом отношении лишь ссылками на главнейшие работы и обзорные статьи. О методах я буду приводить лишь такие подробности, которые нужны читателю, чтобы он мог следить за изложением. Основное же внимание будет уделено тем вопросам, которые позволят ему, как я надеюсь, судить о пригодности методов для различных приложений. Именно, я сконцентрирую внимание на таких вопросах, как относительная сложность экспериментальной системы, ее экономичность, виды информации, которую может (или не может) дать рассматриваемый метод, материалы, пригодные для анализа этим методом, и потенциальные возможности каждого метода, по крайней мере как я их оцениваю в данный момент.

* Physics Department and Laboratory for Surface Studies, University of Wisconsin-Milwaukee, Milwaukee, Wisc., U. S. A.



Фиг. 1 Методы анализа поверхности

Указаны различные виды зондирующего действия на поверхность и выходящих с поверхности частиц, которые можно регистрировать.

Основная задача анализа поверхности такова: нужно установить качественный элементный состав поверхности, определить количество и природу адсорбированных на ней частиц и выяснить свойства поверхностных атомов или адсорбированных частиц. Под поверхностью, как правило, понимают часть объема материала толщиной $\sim 1-10$ атомных слоев, лежащую под поверхностным моноатомным слоем. Когда речь идет о методах анализа поверхности, обычно приводят таблицу или схему того или иного вида, показывающую различные виды зондирующего воздействия на образец при измерениях и различные формы, в которых поступает информация от изучаемого объекта. Такая диаграмма представлена на фиг. 1¹⁾. На ней показаны самые общие основы методов анализа поверхности. Как нетрудно видеть, мы рассматриваем восемь основных видов зондирующего воздействия на мишень, в результате которого возникают один или несколько из четырех видов частиц, несущих информацию о поверхности на соответствующий детектор. Для зондирования поверхности пригодны пучки частиц (электронов, ионов, фотонов, нейтральных атомов) и другие виды воздействий (нагревание, электрическое или магнитное поле, звуковые поверхностные волны). Все они (кроме магнитного поля) вызывают эмиссию вторичных частиц: электронов, ионов, фотонов или нейтральных атомов. Поэтому разные методы анализа поверхности

¹⁾ Хотя предлагаемая схема весьма наглядна и компактна, она не дает исчерпывающего представления о физических основах всех используемых методов диагностики поверхности (не включены способы, осуществление которых связано с ядерными реакциями, с позитронным облучением материалов и некоторые другие). — Прим. ред.

можно классифицировать в соответствии с видом зондирующего воздействия и типом эмиттируемых частиц. Анализ последних позволяет получать информацию четырех видов: природа частиц, их пространственное и энергетическое распределение и количество. Вся эта информация (с учетом, конечно, природы зондирующего пучка) или часть ее используется для того, чтобы установить, что происходит на поверхности во время измерений. Далее мы рассмотрим все виды зондирования поверхности и методы анализа частиц, покидающих поверхность и несущих информацию о ней.

II. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ПОВЕРХНОСТИ ПО ЗОНДИРУЮЩИМ ВОЗДЕЙСТВИЯМ И ДЕТЕКТИРУЕМЫМ ЧАСТИЦАМ

A. Тепловое воздействие, эмиссия нейтральных атомов

Я начну с метода, известного под названием «метод вспышки» и основанного на тепловом воздействии. Я начинаю с него потому, что считаю этот метод наиболее простым, во многих случаях я мог бы его рекомендовать начинающим заниматься анализом поверхности. Метод вспышки известен уже много лет и подробно описан в ряде превосходных статей [2—6]¹⁾. Принцип его таков. Адсорбция газов на материале характеризуется определенной энергией связи. Если средняя энергия теплового движения, соответствующая температуре подложки, меньше энергии связи, то адсорбированный газ удерживается на ее поверхности. При комнатной температуре это условие выполняется в основном для хемосорбированных частиц, а при низких температурах, таких, как температура жидкого азота, на поверхности удерживаются и физически адсорбированные частицы. Если же повышать температуру образца, то адсорбированные компоненты будут удаляться с его поверхности со скоростью, которая зависит от энергии связи, некоего частотного коэффициента, порядка процесса десорбции и скорости нагревания образца. Во всех случаях, кроме случая термической десорбции ионов [7], частицы покидают образец в нейтральном состоянии и, следовательно, для их регистрации необходимы методы детектирования нейтральных частиц. Если желательно определить только количество десорбированного материала, то, как правило, пользуются просто прибором для измерения давления, подобным ионизационному манометру. Если же нужно больше информации, например требуется установить химическую природу частиц, то в качестве измерительного прибора

¹⁾ См. также [116, 117] — *Прим. ред.*

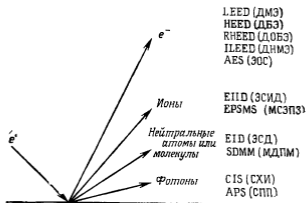
обычно применяют масс-спектрометр. Таким образом, для проведения анализа поверхности требуются лишь нагреваемая подложка, источник адсорбирующегося газа и ионизационный манометр. Такая система крайне проста, компактна и недорога. При наличии вакуумной установки подобную систему можно собрать за один день. Это отличный путь для начального знакомства с деталями и проблемами анализа поверхности при минимальных затратах труда и средств. В то же время нельзя сказать, что данный метод тривиален и пригоден лишь для ознакомительных целей. Применяв достаточно чувствительный масс-спектрометрический анализ, контролируемые соответствующим образом нагрев подложки и напуск газа, можно получить весьма интересные данные. Обширная литература, в которой описано применение метода вспышки, показывает его важное значение для исследований поверхности. Сам термин «метод вспышки» возник в связи с тем, что многие исследователи вызывают десорбцию быстрым нагреванием до яркого каления образца в виде проволоочки или тонкой ленточки. Очевидно, что такие опыты можно проводить также с образцами большой площади и в широком интервале скоростей нагревания образца. Однако указанным термином продолжают пользоваться в тех случаях, когда десорбция нейтральных частиц происходит в результате нагревания материала. Этот метод применяется также и в комбинации с другими методами как вторичный, поскольку он без особого труда может быть осуществлен в большинстве других установок для анализа поверхности. Поэтому в последние годы многие экспериментаторы, использующие иные методы, предусматривают в своих установках и возможность измерений методом вспышки.

В соответствующих условиях нагрев образца может приводить к эмиссии электронов (термоэлектронная эмиссия) и ионной эмиссии (поверхностная ионизация). Хотя эти явления весьма тщательно исследованы, они не нашли широкого применения в анализе поверхности и здесь не рассматриваются¹⁾.

Б. Зондирование электронами

Из четырех основных видов зондирующих потоков частиц (электроны, ионы, нейтральные частицы и фотоны) электронные пучки начали использоваться раньше и значительно шире других. Это объясняется тем, что электронные пучки с заданной

¹⁾ Комплексное определение характеристик термоэлектронной эмиссии и поверхностной ионизации дает возможность выявить неоднородность эмиссионных свойств, обнаружить и исследовать фазовые переходы в субмонослойных покрытиях, изучать эмиссионные и каталитические свойства отдельных фаз и кинетику их роста [118] — *Прим. ред.*



Фиг. 2. Методы, основанные на электронном облучении

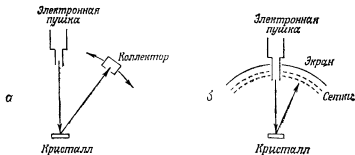
LEED (ДМЭ)—дифракция медленных электронов, HEED (ДБЭ)—дифракция быстрых электронов, RHEED (ДОБЭ)—дифракция отраженных быстрых электронов; ILEED (ДНМЭ)—дифракция неупруго отраженных медленных электронов; AES (ЭОС)—электронная оже-спектроскопия, EIID (ЭСИД)—электронно стимулированная ионная десорбция; EPSMS (МСЭПЗ)—масс-спектрометрия с электронным поверхностным зондом, EID (ЭСД)—электронно стимулированная десорбция SDMM (МДПМ)—микроскоп десорбции поверхностных молекул, CIS (СХИ)—спектроскопия характеристического излучения, APS (СПП)—спектроскопия пороговых потенциалов.

энергией и плотностью можно весьма просто получить. Тем, кто предполагает работать с пучками частиц, лучше всего начинать с электронного пучка, так как источники электронных пучков наиболее просты, их легко приобрести или изготовить, и они довольно дешевы.

Облучение поверхности электронами может вызывать эмиссию всех четырех видов вторичных частиц. Эти процессы представлены на фиг. 2, где указаны и принятые сокращенные обозначения некоторых методов. Из всех видов эмиттируемых частиц наиболее часто анализируются вторичные электроны, что обусловлено сравнительной простотой их регистрации. Далее мы рассмотрим некоторые из наиболее распространенных методов, использующих электронное зондирование.

1. Эмиссия электронов

Облучая поверхность электронным пучком и анализируя электроны, покидающие эту поверхность, можно определять число эмиттируемых электронов, их энергию и пространственное распределение. В некоторых случаях достаточно лишь одного из этих видов информации, в других необходимы два или все три. Если регистрируют только отраженные первичные частицы (задерживая все электроны, потерявшие энергию, при помощи тормозящих электродов) и рассматривают пространственное



Фиг. 3. Схема аппаратуры для анализа поверхности методом ДМЭ.
 а — измерение числа рассеянных электронов; б — наблюдение дифракционной картины.

распределение таких электронов, то мы имеем метод, называемый методом дифракции медленных электронов (LEED — ДМЭ) [8—12]¹⁾. Таким методом выявляют на поверхности периодическую структуру, которой и обусловлено возникновение пространственной дифракционной картины. Метод ДМЭ хорошо известен и используется уже почти 50 лет. Поскольку длина волны электронов должна быть сравнимой с ожидаемым периодом периодичности поверхности, их энергия ограничена интервалом от 20 до 200 эВ. Этим диапазоном энергий, считающимся для электронов очень низким, и определяется название метода. Схема эксперимента такого рода представлена на фиг. 3. Для опытов, в которых определяется лишь пространственное распределение рассеянных частиц, очевидно, не требуется сложная аппаратура. Самое главное здесь то, что траектории медленных электронов могут быть искажены даже очень слабыми магнитными полями. Поскольку же эти траектории имеют первостепенное значение, очень важно снизить до минимума магнитные поля вблизи установки. Таким образом, осуществление эксперимента по ДМЭ и получение дифракционной картины пятен — не очень сложная задача. Иное дело правильный анализ полученной картины; из весьма обширной литературы ясно, что провести такой анализ не просто.

В последние годы установлено, что получить надежную информацию, исходя лишь из пространственного распределения электронов, крайне трудно. Очень важно измерить с высокой точностью также число электронов, приходящих в область каждого пятна. Для этого необходимо использовать передвижной цилиндр Фарадея, что значительно усложняет систему. Однако измерение не только пространственного распределения, но и

¹⁾ Методика ДМЭ широко применяется в СССР [119, 120]. Отметим также монографию [121]. — Прим. ред.

числа отраженных частиц в каждом пятне как функции энергии первичных электронов открывает перспективы получения более богатой информации о пространственной периодичности изучаемой поверхностной структуры. Таким образом, простые эксперименты по ДМЭ легко выполнить, но они не дают совершенно определенной информации. В более сложных экспериментах определение всех трех параметров электронов (пространственного распределения, энергии и количества) значительно труднее, но зато дает более однозначные данные.

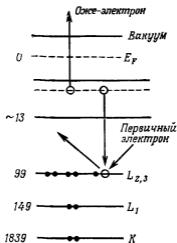
ДМЭ дает сведения о пространственном размещении атомов материала, но не позволяет судить об их химической природе. Необходимо также помнить, что зондирующий электронный пучок не только рассеивается, создавая дифракционную картину, но и взаимодействует с адсорбированными частицами, вызывая изменение этих компонентов.

Хотя большинство занимающихся дифракцией электронов использует для зондирования медленные частицы, могут быть осуществлены и эксперименты с электронами высоких энергий, т. е. с так называемой дифракцией быстрых электронов (HEED — ДБЭ) [13, 14]. Таким методом обычно исследуют тонкие пленки и наблюдают дифракционные картины, создаваемые проходящими сквозь пленку электронами. Ясно, что информация, даваемая таким методом, относится к объему, а не к поверхности образца. При исследовании поверхности как таковой метод ДБЭ широко не применяется.

Чувствительность электронов большой энергии к самой поверхности можно увеличить, облучая поверхность быстрыми электронами под скользящими углами. В этих условиях электроны отражаются от поверхностного слоя и рассеянные частицы регистрируются с той же стороны, с которой падает зондирующий пучок. Такой метод называют дифракцией отраженных быстрых электронов (RHEED — ДОБЭ), и он применяется для анализа поверхности [15, 16]¹⁾.

Выше речь шла об анализе электронов, которые рассеиваются без заметных потерь энергии. Поэтому ДМЭ иногда называют дифракцией упругоотраженных медленных электронов (ДУМЭ). Хорошо известно, что при взаимодействии электронов с твердым телом возможны и неупругие столкновения. Электроны могут также выходить из образца назад, испытав ряд неупругих и упругих столкновений. Можно исследовать пространственное распределение таких электронов, пропуская на коллектор системы лишь частицы, потерявшие определенную дискретную порцию энергии. Такой метод называют методом дифракции неупругоотраженных медленных электронов

¹⁾ См. также работы советских авторов [122]. — *Прим. ред.*



Фиг. 4. Диаграмма энергетических уровней, иллюстрирующая механизм эмиссии оже-электронов.

(LEED — ДНМЭ) [17]. Этот метод может дать дополнительную информацию о материале, но ясно, что извлечь ее намного труднее. Необходимо выделять электроны с определенной энергией, тщательно ее контролировать, а также придется иметь дело со значительно более слабыми сигналами. Метод нашёл очень ограниченное применение, по-видимому, из-за существенного усложнения экспериментальной установки.

Различные методы, о которых говорилось выше, в принципе дают сведения только о периодичности структуры материала. Если же структура не периодична (по крайней мере на протяжении 10—20 межатомных расстояний), то они не дают никакой информации о поверхности. При наличии периодичности объем информации может быть очень большим — это в значительной мере зависит от проведения точных количественных измерений численных величин в дополнение к определению пространственного распределения.

В описанных выше методах анализируются в основном упругорассеянные электроны. В то же время многочисленные опыты были посвящены изучению неупругорассеянных и вторичных электронов. Как правило, все они связаны с энергетическим анализом эмиттированных электронов. Один из самых известных недавно разработанных методов — электронная оже-спектроскопия (AES — ЭОС) [18—23] ¹⁾. Принцип этого метода поясняется схемой энергетических уровней, представленной на фиг. 4. Электрон, падающий на мишень с достаточно высокой энергией, может выбить электрон внутренней оболочки атома. Из

¹⁾ См. также [123, 124]. — Прим. ред.

этого возбужденного состояния атом может вернуться в основное одним из нескольких возможных путей. Так, на вакантный уровень во внутренней оболочке может перейти электрон с более высокого энергетического уровня. Освободившаяся при этом энергия может быть испущена в виде фотона обычного характеристического рентгеновского излучения. Но эта энергия может быть передана и другому электрону в атоме, который тогда сможет покинуть атом и образец. Кинетическая энергия такого электрона определяется исключительно разностью энергий, показанной на фиг. 4. Такой электрон и называют оже-электроном. Анализ по энергиям этих частиц (называемый ЭОС) позволяет определить химическую природу атомов точно так же, как и анализ характеристического рентгеновского излучения. Для реализации метода необходимо создать пучок электронов с энергиями, достаточными для возбуждения уровней изучаемых атомов (это, как правило, энергии в интервале от 1000 до 3000 эВ). Получение таких пучков — задача несложная. Вторая сторона проблемы — анализ по энергиям оже-электронов. Устройства для энергетического анализа электронов хорошо известны и также весьма просты¹⁾. Сложность метода заключается в том, что приходится измерять малое число оже-электронов на фоне большого тока вторичной электронной эмиссии. Оже-электроны образуют лишь очень небольшой изгиб на кривой зависимости интенсивности вторичных электронов от их энергии. Положение резко изменилось после того, как для выделения этих малых приращений было предложено дифференцировать сигнал. Такая операция проводится с помощью сравнительно простых электронных устройств, а благодаря доступности синхронных детекторов она не представляет никаких проблем на практике. Без особого труда можно собрать или приобрести готовый блок, который позволит отличить оже-сигнал материала мишени от сигнала адсорбированных частиц, образующих $\sim 1\%$ моноатомного слоя.

Итак, метод ЭОС дает информацию о химической природе изучаемых компонентов. Для получения наибольшего числа оже-электронов, как правило, используют первичные пучки с энергией 2,5 кэВ. Такие пучки проникают в материал на значительную глубину. Однако для оже-электронов, образующихся в объеме образца, весьма велика вероятность неупругих столкновений на пути к поверхности, и поэтому они не дают вклада в наблюдаемый в спектре оже-пик. Практически могут быть зарегистрированы лишь оже-электроны, образовавшиеся на глубине не более 10—30 Å. Эта глубина детектирования будет, очевидно, зависеть от материала изучаемого образца, но почти всегда ле-

¹⁾ См. [125]. — Прим. ред.

жит в этом интервале от 3 до 10 атомных слоев. Вклад электронов из различных слоев уменьшается экспоненциально с их глубиной, так что сигнал очень сильно зависит от поверхностного моноатомного слоя. Если анализируется рентгеновское излучение, то сигнал формируется на больших глубинах, так как длина свободного пробега рентгеновских квантов намного больше, чем глубина проникновения первичного пучка. Благодаря своей чувствительности к поверхности оже-спектроскопия стала самым распространенным методом анализа поверхности.

Если нужно лишь получить пики для простой идентификации химической природы атомов, то экспериментальная система довольно проста. Если же требуется дополнительная информация, такая, как элементный состав или химическое состояние детектируемого атома, то необходимо усовершенствовать измерительную систему. Для получения количественных данных, т. е. возможности связать амплитуду оже-пика или его интегральную площадь с количеством данного материала, необходима очень точная калибровка, а также тщательная и контролируемая работа анализатора. Если хотят определить, получен ли сигнал от изолированного атома или от атома, входящего в состав более сложной молекулы, то требуется высокое разрешение. Например, энергетические уровни кислорода будут несколько различаться для атомного состояния, молекулярного состояния или для кислорода в составе различных молекул, таких, как окись углерода, двуокись кремния и т. д. Эти небольшие изменения могут приводить к появлению оже-электронов с несколько иными энергиями и пиков иной формы. Хорошо разрешенные пики могут быть проанализированы с привлечением информации о калибровочных измерениях для получения сведений о структуре молекул на изучаемой поверхности. Ясно, что такого рода сведения представляют значительно большую ценность при изучении поверхностей и взаимодействия с ними адсорбированных частиц. Электронная оже-спектроскопия (ЭОС) — необычайно перспективный метод исследования поверхности, и она, несомненно, будет продолжать развиваться в течение многих лет¹⁾. В общем можно сказать, что ЭОС обеспечивает главным образом химическую идентификацию исследуемой поверхности, а при значительных усилиях дает и сведения о количестве материала, а также иногда допускает идентификацию молекул.

Электроны вызывают самые разнообразные переходы как в атомах облучаемого материала, так и в адсорбированных частицах. Поэтому анализ энергий вторичных электронов может дать сведения о взаимодействии первичной частицы с материа-

¹⁾ См. гл. 5 и 7 данной книги. — *Прим. ред.*

лом и о его электронных состояниях. Поскольку источники электронных пучков столь легко изготовить, было бы очень интересно использовать их для наблюдения за всеми протекающими процессами. Примером такого подхода служит метод ЭОС, самый распространенный в настоящее время. Некоторые другие методы такого рода описаны в литературе [24—26].

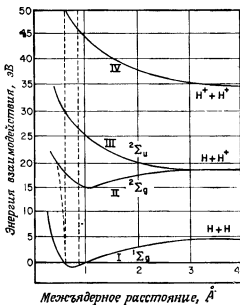
Пожалуй, следует отметить один комбинированный метод. Сетки, используемые в стандартных системах ДМЭ, могут служить энергоанализатором. Таким образом, добавив к стандартному прибору ДМЭ дополнительно электронную схему, можно проводить на одном и том же образце измерения и методом ДМЭ, и методом ЭОС. Такая комбинированная система дает сведения как о химической природе частиц, так и о периодической структуре на поверхности мишени. Прибор такого типа представляется чрезвычайно ценным, и может сложиться впечатление, что он должен стать одной из наиболее широко используемых систем. К сожалению, применение набора сеток прибора ДМЭ в качестве энергоанализатора приводит к уменьшению отношения сигнала к шуму, в связи с чем для получения оже-спектра требуется много времени. Другие виды анализаторов, например цилиндрическое зеркало, позволяют проводить измерения в 100—1000 раз быстрее. Это весьма существенно, так что многие предпочитают более «быстрые» анализаторы. Но если время позволяет, то может быть использована и не слишком сложная комбинированная система, позволяющая проводить измерения ЭОС и ДМЭ в одном приборе.

2. Эмиссия ионов

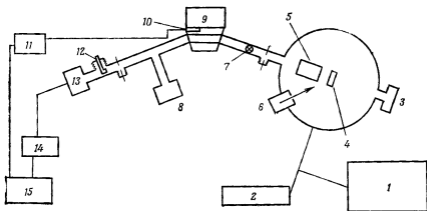
Электроны могут испытывать неупругие столкновения с атомами или молекулами, переводя их в различные возбужденные или ионизованные состояния. Так как отношение масс электронов и атомов очень мало, обмен кинетической энергией оказывается минимальным. Сечение же возбуждения электронных переходов довольно велико и происходит в диапазоне энергий от нуля до 50 эВ. Следовательно, бомбардировка атомов или молекул электронами с энергиями от 75 до 100 эВ будет вызывать почти все возможные электронные переходы. Если на поверхности образца адсорбируются атомы или молекулы, то бомбардирующие электроны будут взаимодействовать и с ними, вызывая различные электронные переходы. Если адсорбированный компонент переходит в возбужденное или ионизованное состояние, он еще будет оставаться связанным с поверхностью. Но если адсорбированная молекула перейдет в диссоциативное состояние, то ее фрагменты, вообще говоря, будут обладать достаточной избыточной кинетической энергией для того, чтобы

Фиг. 5. Кривые потенциальной энергии для молекулы водорода.

Штриховыми линиями отмечена область перехода Франка—Кондона. Кривые III и IV описывают состояния, ведущие к распаду молекулы. Хотя эти кривые относятся к водороду в газовой фазе, адсорбированные молекулы имеют подобную же структуру энергетических уровней.



покинуть поверхность. При диссоциативной ионизации осколок молекулы может быть десорбирован и в виде иона. На диаграмме, приведенной на фиг. 5, показаны энергетические состояния молекулы водорода в газовой фазе, которые подобны аналогичным состояниям адсорбированных частиц. Можно видеть, что некоторые из диссоциативных состояний ведут к десорбции компонентов. Следовательно, рассматриваемый процесс во многом подобен наблюдающемуся при обычном возбуждении в газовой фазе. В данном случае возникают ионизованные осколки адсорбированных частиц, тогда как при взаимодействии в газовой фазе в виде ионов появляются и осколки, и исходные молекулы. Можно либо измерять полное число десорбирующихся ионов, либо направлять их в масс-спектрометр для определения как их природы, так и количества. Таким образом, поверхность облучают электронным пучком с энергией около 100 эВ и анализируют по массе десорбирующиеся ионы. Такой метод называют методом электронно-стимулированной ионной десорбции (EIPD—ЭСИД) или иногда масс-спектроскопией поверхности с электронным зондом (EPSMS—МСПЭЗ). Если имеется масс-спектрометр, то добавить к нему часть прибора с электронным пучком не вызывает затруднений. Блок-схема типичной установки представлена на фиг. 6. Чтобы использовать этот метод с максимальной эффективностью, необходимо применять очень малые плотности тока зондирующего пучка:



Фиг. 6. Схема установки для анализа поверхности методом электронно-стимулированной десорбции.

1—система сверхвысоковакуумной откачки, 2—резервуар с газом; 3—масс-спектрометр с фокусировкой на 180° ; 4—образец; 5—ионизационная камера с фокусирующей линзой; 6—электронная пушка; 7—вакуумная заслонка; 8—ионный насос; 9—электромагнит, 10—холодный датчик; 11—гауссметр; 12—подвижный цилиндр Фарадея, 13—электронный умножитель; 14—электрометр; 15—двухкоординатный самописец.

~ 1 мкА/см² и меньше. Так как вероятность десорбции обычно порядка 10^{-8} ионов на электрон, необходимо использовать чувствительный масс-спектрометр с электронным умножителем в качестве детектора.

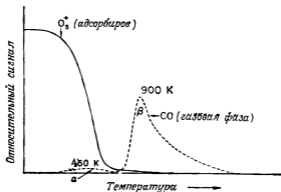
Рассматриваемый метод возник в результате попыток десорбировать компоненты основного материала образца. Так как средняя энергия связи атомов в твердом теле порядка 15—25 эВ, предполагалось, что их можно выбить путем облучения образца электронами с энергией около 100 эВ. Очевидно, что первичный электрон не может разорвать все связи, удерживающие атом в твердом теле, в результате лишь электронных переходов. Если же использовать электроны высоких энергий, достаточных для смещения атома в результате передачи ему кинетической энергии, то были бы необходимы энергии электронов по крайней мере в сотни килоэлектронвольт. Такие электроны перемещали бы атомы глубже в объем материала и, следовательно, те не смогли бы покинуть образец. Следовательно, медленные электроны могут вызвать десорбцию лишь адсорбированных частиц. Наблюдаемый ионный сигнал исходит из самого внешнего адсорбированного монослоя. Таким образом, получаемые данные относятся лишь к адсорбированным компонентам; это один из немногих методов, при котором зондируется лишь адсорбированный мономолекулярный слой. В связи с этим наблюдаемые сигналы весьма просты по форме и хорошо отражают

поведение адсорбированных компонентов. Существует весьма обширная литература, где детально описаны многочисленные эксперименты [27—32].

У данного метода имеются два основных недостатка. Во-первых, не все адсорбированные частицы дают вклад в электронно-стимулированную десорбцию ионов. Еще неясно, почему некоторые адсорбированные компоненты приводят к появлению интенсивных сигналов (например, некоторые из состояний адсорбированного СО и кислород), тогда как другие (например, адсорбированный азот) при электронном облучении не дают десорбированных ионов. Второй недостаток заключается в том, что метод не дает сведений непосредственно об основном материале. Но он весьма прост и может давать весьма ценную информацию о процессах адсорбции и десорбции.

Интересным развитием метода ЭСИД является применение сканирующего электронного пучка [33]. В этом случае сфокусированный пучок разворачивается на поверхности в растр, аналогичный телевизионному. Десорбирующиеся ионы направляются в масс-спектрометр, детектируется сигнал выбранных частиц, и им амплитудно модулируется яркость луча осциллографа, который перемещается по экрану синхронно со сканируемым пучком. Таким образом на экране осциллографа получают картину пространственного распределения различных адсорбированных компонентов. Метод позволяет «видеть» поверхностный мономолекулярный слой по крайней мере с грубым пространственным разрешением. Как ни интересен такой метод, достигнутый в этом направлении прогресс весьма незначителен. Основная трудность заключается в том, что получаемый ионный сигнал очень мал и необходимо обращать большое внимание на структуру анализируемого участка и максимально увеличивать усиление электронной схемы для получения заметного выходного сигнала. В этом направлении предпринимаются определенные усилия, и оказалось возможным получить некоторую полезную информацию о пространственном распределении ряда адсорбированных частиц. Кроме того, метод позволит непосредственно наблюдать поверхностную миграцию тех адсорбированных компонентов, которые дают сигналы при электронно-стимулированной десорбции ионов.

Одновременно с рассматриваемым методом может быть применен и метод вспышки. Если имеются два масс-спектрометра (или один, допускающий быстрое переключение), то одновременно могут быть получены сведения как о газовой, так и о поверхностной фазах. Так, на фиг. 7 представлены данные, полученные для окиси углерода СО, адсорбированной на молибдене [34]. Можно видеть, что сигнал O^+ при облучении поверхности электронами образуется в основном из слабо связанного α -



Фиг. 7. Ионный сигнал O_2^+ адсорбированной окиси углерода CO и сигнал CO^+ из газовой фазы в зависимости от температуры поверхности при ее изменении от 300 до 1300 К со скоростью 45 К/с.

Кривые показывают, как выглядят данные, полученные с использованием одновременно двух методов (ЭСИД и метода вспышки).

состояния адсорбированной CO . Комбинированным методом можно будет выяснить некоторые процессы, протекающие на поверхности, и возможные виды компонентов в адсорбированном мономолекулярном слое.

3. Эмиссия нейтральных частиц

Электроны, переводящие адсорбированные молекулы в состояние диссоциации, наряду с десорбцией ионов, несомненно, должны вызывать и десорбцию нейтральных фрагментов. Следовательно, для получения информации об адсорбированном мономолекулярном слое можно изучать и десорбирующиеся нейтральные частицы, определяя их природу и количество. К настоящему времени с помощью этого метода достигнуто немного. Основная проблема здесь сводится к следующему. Ионы, десорбирующиеся с поверхности, могут быть с помощью соответствующих электрических полей направлены непосредственно на детектор, и при этом можно добиться весьма высокой эффективности их сбора. Нейтральные же десорбирующиеся частицы будут покидать поверхность, двигаясь во всех направлениях. Только часть их будет проходить через вспомогательную ионизационную камеру, и лишь некоторая доля этого потока может быть ионизована в ней. Отношение эффективностей сбора десорбирующихся нейтральных частиц и ионов обычно не превышает 10^{-2} — 10^{-4} . Так как и сам сигнал десорбирующихся ионов мал, сигнал нейтральных частиц зачастую оказывается ниже порога чувствительности. Кроме того, электронный пучок,

который ионизирует десорбирующиеся частицы, будет ионизировать и остаточные газы, очень часто совпадающие с адсорбированными частицами. Следовательно, приходится регистрировать малые количества десорбированных компонентов на фоне частиц с тем же отношением m/e . Метод анализа десорбированных под действием электронного пучка нейтральных частиц (электронно-стимулированная десорбция, ЭСД) в принципе может дать очень ценную информацию о поверхностном мономолекулярном слое. Но задача регистрации крайне слабых сигналов в приборе, где должен поддерживаться сверхвысокий вакуум, чрезвычайно сложна. Привлечение импульсных методов и синхронных усилителей должно привести к некоторому прогрессу в этой области.

Отметим еще один метод, в котором используется эмиссия нейтральных частиц, хотя он и не совсем соответствует теме данного раздела. Авторы работы, в которой он описан, называют свой прибор «молекулярным микроскопом» [35]. В этом приборе нейтральные атомы или молекулы покидают поверхность в результате термического испарения. Малая диафрагма выделяет частицы с небольшого участка поверхности и пропускает их на детектор, где они и регистрируются. Сканируя поверхность диафрагмой, можно получить картину пространственного распределения скорости испарения молекул с поверхности. В настоящее время исследуются возможности работы при других способах вызывать десорбцию нейтральных частиц. Это совсем еще новое направление, и оно может привести к разработке еще одного метода определения пространственного распределения поверхностных частиц.

4. Эмиссия фотонов

Задача регистрации фотонов связана с двумя основными трудностями. Во-первых, для фотонов, поскольку они нейтральны, остаются те же проблемы, что и для десорбирующихся нейтральных атомов: они выходят с поверхности во всех направлениях, и, как правило, лишь малая доля их может быть выделена и зарегистрирована. Вторая проблема связана с уровнем шумов. Если испускаемые фотоны лежат в видимой или ближней УФ-части спектра, то требуется очень тщательно сконструированная система, чтобы рассеянный свет от накаливаемых нитей и других источников не создавал больших шумов. Можно, конечно, регистрировать фотоны рентгеновского диапазона. Но для их создания необходимы зондирующие электроны более высоких энергий, которые будут проникать в твердое тело столь глубоко, что рентгеновское излучение не будет давать информации о поверхности. Кроме того, первичный электронный пучок

создает интенсивный фоновый сигнал, обусловленный тормозным излучением. Тем не менее были разработаны различные приборы, такие, как электронный микронзонд [36], спектрометр характеристического излучения [36] и спектрометр для регистрации порогового потенциала [37]. Эти приборы довольно сложны и дают информацию относительно области, значительно более толстой, чем мономолекулярный слой. Хотя создание зондирующего электронного пучка весьма простая задача, детектирование и анализ излучаемых фотонов оказываются очень сложными. Как метод анализа поверхности такой метод, без сомнения, не найдет широкого применения, ибо он, вообще говоря, не пригоден для анализа поверхности, ограниченной мономолекулярным слоем.

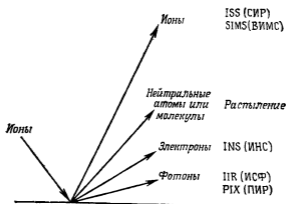
В. Зондирование ионами¹⁾

При разработке каждого конкретного метода, конечно, учитываются предполагаемые технические характеристики и вид информации, которую можно будет получить, но важное значение имеет и уровень сложности эксперимента. Поэтому, хотя метод зондирования поверхности ионными пучками в принципе мог бы явиться очень ценным методом ее исследования, из-за значительных трудностей создания соответствующим образом контролируемого ионного пучка (по сравнению с электронным) ионные пучки в настоящее время гораздо реже применяются. Как и электронные пучки, пучки ионов могут вызывать эмиссию всех четырех типов частиц (фиг. 8). Как при электронном облучении чаще всего регистрируют вторичные электроны, так и при ионном облучении детектируются главным образом эмиттируемые ионы. Основное отличие метода облучения ионами от метода электронного облучения заключается в том, что в первом случае может происходить значительный обмен кинетической энергией, так как масса ионов сравнима с массой атомов мишени. Это может приводить к значительному распылению, а следовательно, и к большим изменениям поверхности во время измерений. Поэтому при использовании ионных пучков необходимо обращать особое внимание на то, чтобы исследуемая поверхность не оказалась разрушенной, прежде чем будут получены сведения об ее состоянии.

1. Эмиссия ионов

Как и при анализе электронов, в этом случае можно измерять число, энергетическое и пространственное распределение

¹⁾ Комплекс методов диагностики поверхности с помощью ионных пучков рассмотрен в монографии [126]. См также материалы Всесоюзного совещания-семинара на специальную тему [127]. — *Прим. ред.*



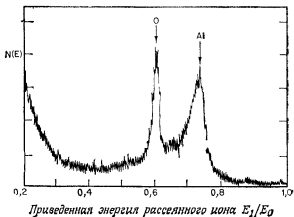
Фиг. 8 Методы, основанные на ионном облучении

эмиттируемых ионов. Кроме того, в случае эмиссии ионов существует дополнительная возможность масс-анализа, которая, естественно, отсутствует в случае электронов. Так, зондирующий ионный пучок может приводить к образованию отраженных первичных ионов и вторичных положительных и отрицательных ионов материала мишени. Поскольку при этом образуются положительные и отрицательные ионы с разным отношением массы к заряду, а также много отраженных первичных частиц, измерение лишь полного числа вторичных ионов не дает определенной информации. Таким образом, в этой группе методов измерения числа частиц всегда сопровождаются измерением по крайней мере еще одной из других характеристик. Хотя из пространственного распределения эмиттируемых ионов и можно извлечь некоторую информацию¹⁾, это направление почти не привлекло внимания исследователей. Большая сложность проведения такого эксперимента вместе с ограниченностью объема сведений о поверхности, которые могут быть из него получены, воспрепятствовали сколько-нибудь серьезным разработкам в этом направлении. Поэтому при «ионном зондировании» поверхностей определяют число ионов и одновременно их анализируют по энергии или массе (или то и другое).

Основной метод, использующий анализ по энергиям, называют спектрометрией ионного рассеяния (ISS — СИР) [38—40]²⁾. Предполагают, что бомбардирующий ион претерпе-

¹⁾ Анализ распределения вторичных ионов по углам вылета играет важную роль при работе с монокристаллами [127] — *Прим. ред.*

²⁾ См. гл. 3 и примечания в ней. В советской литературе чаще используется термин «спектрометрия рассеяния медленных ионов» (РМИ). — *Прим. ред.*



Фиг. 9. Спектр, полученный при анализе по энергиям рассеянных первичных ионов (данные фирмы ЗМ).

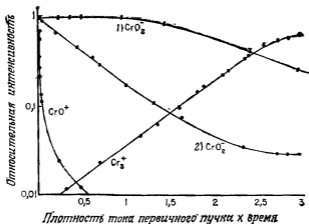
Образец окиси алюминия бомбардировался ионами He с энергией 1500 эВ. График иллюстрирует характер результатов, даваемых сравнительно новым методом РМИ.

дает простое парное столкновение с атомом мишени и теряет энергию в результате простого обмена кинетической энергией. Исходя из этого, можно рассчитать энергию рассеянного первичного иона как функцию массы рассеивающего атома и угла рассеяния. При фиксированном значении последнего (его часто выбирают равным 90°) отношение энергии отраженной первичной частицы к ее начальной энергии оказывается простой функцией отношения масс рассеивающего атома и бомбардирующего иона. Следовательно, эксперимент сводится к облучению поверхности первичным пучком с энергией порядка нескольких килоэлектронвольт и энергоанализу отраженных первичных частиц. Таким образом получают спектр, аналогичный изображенному на фиг. 9. Интересно отметить, что наблюдаемые пики размещаются при энергиях, очень близких к предсказываемым на основе приближения простых парных столкновений. Если первичный пучок проник в глубь образца, вероятность того, что ион испытает в объеме материала простое парное столкновение и затем выйдет обратно без дополнительной потери энергии, очень мала. Следовательно, такой метод очень чувствителен к поверхности и получаемый сигнал должен быть связан почти исключительно с поверхностным моноатомным слоем, а вклад второго или третьего слоя, по-видимому, предельно мал. Важное достоинство этого метода заключается в простоте аппаратуры и высокой чувствительности к моноатомному поверхностному слою атомов. Сложность же его применения связана в основном с проблемой создания контролируемого ионного пучка в условиях, когда вблизи образца поддерживается высокий вакуум,

обычно необходимый для многих поверхностных экспериментов. Как можно видеть из фиг. 9, разрешение прибора, достигаемое при разумном отношении сигнала к шуму, невелико, так что в настоящее время метод применяется лишь для простых поверхностей. Разрешение существующих приборов недостаточно, чтобы определить состояние атома материала, на котором происходит рассеяние. Это означает, что, например, при рассеянии на атомах кислорода невозможно выяснить, являются ли они адсорбированными частицами, частью поверхностного окисла, адсорбированной молекулы CO и т. д.. Кроме того, бомбардировка ионами с энергией порядка нескольких килоэлектронвольт вызывает значительное физическое разрушение образца. Таким образом, чтобы провести аккуратный эксперимент по анализу поверхности, необходимо взять зондирующий пучок с возможно более низкой плотностью тока, а тогда, очевидно, потребуется очень высокая чувствительность при детектировании частиц. При всех своих указанных недостатках данный метод позволяет проводить элементную идентификацию поверхностных компонентов, обходясь весьма простым экспериментальным оборудованием.

Несмотря на то что при ионном облучении поверхность разрушается, сам процесс распыления может быть использован для достижения определенных целей. Так, можно попытаться провести анализ поверхности, используя минимально возможную плотность зондирующего пучка. После того как спектр получен, можно увеличить плотность ионного тока и удалить путем распыления один или более атомных слоев. Затем можно вновь снизить плотность пучка до уровня, необходимого для анализа, и получить спектр, характеризующий состав новой поверхности. Чередую такие операции, можно получить профиль концентрации, аналогичный, например, изображенному на фиг. 10. Калибровочные опыты показывают, что при таком подходе обеспечивается удивительно хорошее разрешение по глубине. Таким образом, данный метод позволяет определять состав поверхности и снимать профили концентрации по глубине с одним источником зондирующих ионов и весьма простым анализатором.

Если вместо анализа по энергиям отраженных первичных частиц проводить масс-анализ распыленных ионов, то мы получим метод, который обычно именуют вторично-ионной масс-спектрометрией (SIMS — ВИМС) [41—45]. В этом методе блок зондирующей пушки остается таким же, как и в спектрометрии ионного рассеяния, и лишь энергоанализатор заменяется соответствующим масс-спектрометром. В таком эксперименте можно определить число и вид как положительных, так и отрицательных ионов, выбитых из поверхности. Можно указать ряд существенных отличий данного метода от спектроскопии ион-



Фиг. 10. Изменение интенсивностей вторичных ионов при распылении различных слоев оксидов на поверхности хрома [45].

Кривая 2 отвечает дозе окисления около 100 лэнгмюров, а все другие кривые — дозе 1200 лэнгмюров (1 лэнгмюр = 1 мм. рт. ст. \cdot с). Кривые иллюстрируют возможность изучения профилей концентрации — одного из ценных новых видов информации, даваемой приборами для анализа поверхности.

ного рассеяния. Во-первых, намного больше разных видов вторичных ионов. Во-вторых, значительно выше разрешение анализатора. Большое число пиков вторичных ионов значительно усложняет спектр, но в то же время несет более детальную информацию о химических процессах на поверхности. Эта сторона метода подробно исследована и описана в гл. 5 и 6. Данный метод требует несколько более сложной, чем при методе РМИ, регистрирующей системы, но зато дает больше информации о составе поверхности. Как и метод рассеяния ионов, данный метод весьма чувствителен к поверхности (гл. 5), ибо лишь очень немногие ионы, попавшие в процессе распыления внутрь образца, могут пройти сквозь слой материала и попасть в анализатор. Очевидно, что подобное устройство также может быть с успехом применено для снятия профилей концентрации. Оба метода допускают объединение с методами вспышки или электронно-стимулированной десорбции. Можно также развертывать сфокусированный ионный пучок в растр на поверхности образца и получать картину распределения компонентов по поверхности. Конечно, все это приведет к значительному усложнению аппаратуры.

Информация, даваемая этими двумя методами, в известной мере сходна с информацией, которую дает электронная спектроскопия (ЭОС). У каждого из них имеются определенные преимущества и недостатки, которые были отмечены в своем

месте. В данный момент ЭОС применяется шире, чем РМИ или ВИМС, но это объясняется в основном тем, что большинство исследователей лучше знакомы с методами получения и регистрации электронных пучков. Я полагаю, что по мере совершенствования техники контролируемых ионных пучков методы, связанные с ионным облучением, получат более широкое распространение. Это относится в первую очередь к методу ВИМС, так как широкий набор образующихся при таком методе вторичных ионов может дать ценную информацию о молекулярных процессах. Кроме того, благодаря наличию ионного пучка без дополнительных усилий можно проводить измерение профилей концентрации и очистку поверхности распылением. Добавлю также, что обнаружение водорода, невозможное при методе ЭОС, оказывается возможным при методе ВИМС.

2. Эмиссия нейтральных частиц

Ионная бомбардировка поверхности приводит также к заметной десорбции нейтральных атомов и осколков молекул. Эти компоненты, очевидно, можно анализировать точно так же, как это делается с ионами в РМИ и ВИМС для получения аналогичной информации. Однако в этом случае, как и при анализе нейтральных частиц, десорбированных электронным ударом, сложность эксперимента значительно возрастает. Отношение сигнала к шуму, получаемое при десорбции ионов, само по себе мало. Если теперь попытаться ионизовать малую долю десорбирующихся нейтральных частиц, а затем их анализировать, то ясно, что это очень сложная задача. Поэтому методы анализа поверхности, использующие облучение ионами и регистрацию нейтральных частиц, не нашли широкого применения. Большинство работ в этой области связано с исследованием самого процесса распыления и не относится непосредственно к анализу поверхности в том смысле, в котором ведется данное обсуждение¹⁾.

3. Эмиссия электронов

Хотя ионные пучки и вызывают эмиссию электронов из поверхности, такой метод почти не применяется. Это объясняется главным образом тем, что для возбуждения вторичных электронов проще использовать электронные пучки. Однако необходимо упомянуть важные работы Хэгструма [46, 47], посвященные методу, который он назвал ионно-нейтрализационной

¹⁾ Разработаны методы диагностики поверхности с применением распыления в газовом разряде (см. гл. 1 и 6 данной книги, а также работы [126, 127]). — *Прим. ред.*

спектроскопией. При таком методе поверхность облучают медленными ионами. Когда ион приближается к поверхности, он нейтрализуется и передает электрону поверхности энергию, которая может оказаться достаточной для того, чтобы он вышел в вакуум. Анализ по энергиям эмиттированных таким образом электронов может дать сведения об электронной структуре изучаемой поверхности. Экспериментальная аппаратура достаточно сложна, и метод применялся лишь в ограниченном числе случаев. Ранние работы Хэгструма имели важное значение, но сейчас выяснилось, что такую же информацию могут давать многие из новых видов спектроскопии, в которых регистрируются электроны при облучении образца электронами или фотонами. Поэтому я не думаю, что метод, при котором мишень бомбардируется ионами, а детектируются электроны, будет активно разрабатываться в будущем¹⁾.

4. Эмиссия фотонов

При методе, в котором регистрируются выбиваемые ионами фотоны, основное направление — детектирование и анализ рентгеновских лучей [48]. Естественно, были предприняты попытки использовать анализ рентгеновских лучей в приборах типа ионного микрозонда. В них сведения о составе получаются путем анализа рентгеновских лучей, а не масс-анализа вторичных ионов. В этом случае толщина слоя материала, дающего вклад в сигнал, намного больше, чем при масс-анализе вторичных ионов. Поэтому метод ионного микрозонда с анализом рентгеновских лучей (ИМХА — ИМАР) не столь чувствителен к поверхности, как другие методы. Кроме того, осуществление такого анализа более сложно и обходится дороже, чем измерение масс-спектра вторичных ионов. К тому же, несмотря на высокое разрешение, получаемая информация относится к атомным компонентам и в отличие от ВИМС метод не дает сведений о молекулярной структуре. Таким образом, система ИМАР весьма сложна, дорога и дает довольно ограниченную информацию о поверхности; это направление получило очень ограниченное распространение.

Недавно были предприняты попытки использовать для анализа поверхности рентгеновское излучение, создаваемое протонами (РІХ — ПІР) [49, 50]²⁾. Данный метод имеет некоторые

¹⁾ С такой пессимистической оценкой данного направления нельзя согласиться. Методика ионно-нейтрализационной спектроскопии по Хэгструму себя хорошо зарекомендовала (см. [128, 129], а также обзоры в [126, 127]). Кроме того, разработана и внедряется ионная оже-спектроскопия, существенно отличающаяся от аналогичной методики при электронном облучении [130] — *Прим. ред.*

²⁾ См также монографию [131]. — *Прим. ред.*

преимущества по сравнению с другими устройствами, где рентгеновские кванты возникают в результате ионного облучения. Во-первых, протоны меньше разрушают материал, чем более тяжелые бомбардирующие атомные частицы. Во-вторых, о сечениях рассеяния и неупругих столкновений протонов известно, по-видимому, больше, чем для большинства реакций, что обусловлено значительными достижениями в области ядерной физики. Поэтому можно использовать известные количественные данные, что значительно помогает в анализе полученных результатов. Основной же недостаток метода заключается в том, что глубина проникновения протонов в образец велика и, следовательно, рентгеновское излучение возникает в большом объеме материала. Таким образом, метод весьма полезен для объемного анализа, но имеет в известной степени ограниченные возможности для получения информации о самой поверхности. Так как в некоторых областях физических исследований имеются обширные возможности для генерации и контроля протонных пучков, я полагаю, что определенные усилия будут направлены на дальнейшее развитие такого метода, как ПИР, но мне кажется, что он будет применяться для анализа объема, а не поверхности. Попытки использовать пучки низкоэнергетических протонов, которые проникали бы на меньшую глубину и, следовательно, были бы более чувствительны к поверхности, несомненно повысили бы ценность этого метода для всей области исследований поверхности. Но нужно учитывать, что создание пучков протонов и анализ рентгеновского излучения требуют весьма громоздкой и дорогостоящей установки. Наиболее вероятно, что исследователи, разрабатывающие это направление, будут использовать ускорители протонных пучков, уже имеющиеся в их лабораториях.

Г. Зондирование фотонами

Возможность применения фотонов в качестве зондирующего пучка для изучения поверхности, несомненно, весьма интересна. Дело в том, что, во-первых, у фотонов пренебрежимо малый импульс по сравнению с импульсом изучаемых частиц и, следовательно, они лишь минимально возмущают поверхность, а, во-вторых, это нейтральные частицы, и поэтому существенно упрощается задача поддержания оптимальных электрического и магнитного полей вблизи мишени. Кроме того, при работе с фотонами значительно меньше трудностей, связанных с зарядкой изучаемой поверхности. Очевидно, что должны существовать и какие-то отрицательные стороны, иначе фотонное облучение стало бы основным методом в поверхностных исследованиях. Действительно, трудно создать достаточно интенсивный пучок



Фиг. 11. Методы, основанные на облучении фотонами.

фотонов в нужном спектральном интервале и, как правило, малы сечения реакций. Поэтому при анализе одного-двух поверхностных моноатомных слоев получают очень слабые сигналы. Но последние достижения в области генерации фотонов (лазеры и т. д.) и создание чувствительных методов регистрации вызвали интенсификацию исследований, направленных на разработку методов анализа поверхности с использованием фотонных зондов. Некоторые из разрабатываемых направлений представлены на фиг. 11. В разных диапазонах длин волн возникают совершенно разные проблемы, которые и будут рассмотрены ниже.

1. Эмиссия фотонов

Как и при других видах зондирующих пучков, больше всего развиваются те методы, в которых регистрируется тот же тип выходящих частиц, что и в облучающем пучке. Таким образом, наибольшее внимание уделялось методу, при котором поверхность облучается фотонами и анализируется отраженный фотонный сигнал. Опыты с использованием фотонов обычно можно разделить на четыре группы в соответствии с четырьмя диапазонами длин волн: инфракрасное (ИК), видимое, ультрафиолетовое (УФ) и рентгеновское излучение. Фотоны разных диапазонов несут информацию о разных аспектах поверхности. ИК-фотоны могут взаимодействовать с поверхностным мономолекулярным слоем, поскольку они способны возбуждать колебательные состояния. Метод сводится просто к облучению поверхности фотонами с варьируемой длиной волны, регистрации отраженного сигнала и наблюдению за полосами поглощения. Проблемы развития этого метода описаны в литературе и не-

давно были весьма удачно решены [51—55]¹⁾, в связи с чем сейчас проводится ряд исследований, основанных на нем. Сведения о колебательных состояниях позволяют получить определенную информацию о молекулярной структуре адсорбированного мономолекулярного слоя.

Метод, использующий ИК-поглощение для получения информации о структуре молекул, хорошо развит и широко применяется. Трудности его использования для изучения контролируемых поверхностных пленок связаны с очень низким уровнем полезных сигналов, обусловленным малостью сечения процесса и малым количеством атомов в мономолекулярном слое. Еще одна особенность, характерная для этого метода, состоит в том, что его можно использовать лишь для адсорбированных компонентов, чувствительных к ИК-излучению. Последние достижения в этой области позволяют уже сейчас получать с помощью рассматриваемого метода данные об определенных адсорбированных частицах на сравнительно небольших, тщательно приготовленных образцах. Я полагаю, что здесь можно ожидать дальнейшего развития, так как рассматриваемый метод — один из немногих, которые могут давать информацию о молекулярной структуре адсорбированных частиц. ИК-монохроматоры в принципе просты, но довольно дороги. Таким образом, общая сложность и дороговизна установок этого типа, несомненно, окажется препятствием на пути их широкого использования.

В области видимого света для анализа поверхности используются главным образом два метода: комбинационное рассеяние света и эллипсометрия²⁾. В последнем случае на поверхность направляется луч хорошо контролируемого света и анализируется изменение поляризации, фазы и т. д. при его отражении. Сведения о состоянии поверхности извлекаются из измеряемого при этом кажущегося показателя преломления. Основная трудность здесь состоит в том, что один или два мономолекулярных слоя материала дают крайне слабый эффект, выражающийся в очень малых изменениях фазы и направления поляризации в световом луче. В работах [56, 57] делались попытки применить этот метод для исследования поверхности, но очевидно, что извлекать полезную информацию очень сложно. Вряд ли в этом направлении будут предприниматься значительные усилия.

Комбинационное рассеяние — хорошо известный метод, в котором свет взаимодействует с материалом, вызывая все возможные допустимые переходы. При рассеянии фотоны теряют или преобретают квант энергии в зависимости от соответствующего

¹⁾ Один из вариантов ИК-спектроскопии описан в гл. 10 этой книги. — *Прим. ред.*

²⁾ См. [132]. — *Прим. ред.*

перехода. Анализ изменения частоты эмиттированных фотонов позволяет определить энергию переходов и, следовательно, дает сведения об изучаемом материале. Очевидно, что это — мощный метод, который не получил быстрого развития лишь из-за отсутствия необходимых источников монохроматического света большой интенсивности. С появлением лазеров этот метод привлек к себе большое внимание и сейчас все шире применяется экспериментаторами [58—62]. Хотя основное оборудование, необходимое при таком методе, становится относительно несложным, оно еще весьма дорого, и это препятствует широкому распространению метода. Большинство ранних работ, в которых использовалось комбинационное рассеяние лазерного излучения, связано с анализом объема материала. Теперь делаются попытки применить этот метод и для диагностики поверхности. Здесь тоже необходимо решать проблему, связанную с очень малым числом рассеивающих атомов в мономолекулярном слое, а следовательно, и крайне малым отношением сигнала к шуму. Если окажется возможным использовать этот метод для анализа поверхностного моноатомного слоя, то это может привести к большому сдвигу в области диагностики поверхности. Сейчас над тем, чтобы приспособить данный метод для анализа поверхности, работают многие исследователи, и я полагаю, что в ближайшем будущем следует ожидать определенных успехов. Трудности повышения отношения сигнала к шуму очень велики, и сейчас еще неясно, будут ли результаты минимальными или же возможно весьма значительное развитие метода.

В области УФ-излучения проделано много опытов по измерению рассеянных фотонов, в основном относящихся к полосам поглощения. Здесь сложность состоит в том, что УФ-излучение, как правило, проникает в материал на значительную глубину и, следовательно, информация относится к объему, а не к поверхности. Можно поставить опыты так, чтобы исследовалась приповерхностная область, но вряд ли можно будет регистрировать фотоны при ультрафиолетовом облучении, исследовать поверхностный моноатомный слой. Кроме того, если пучки фотонов инфракрасной и видимой области спектра легко генерируются и контролируются, то в УФ-области эта задача на порядок сложнее. На этом вопросе мы подробнее остановимся ниже.

2. Эмиссия электронов

Процесс эмиссии электронов при облучении образца фотонами — это, очевидно, хорошо известный фотоэффект (фотоэлектронная эмиссия). Он изучался в течение многих десятилетий, причем главным образом использовались фотоны УФ- и

коротковолновой видимой областей спектра. Метод в принципе весьма прост: определяются число и энергия эмиттируемых электронов как функция длины волны падающего излучения. В последние годы с появлением сложных электронных анализаторов с высоким разрешением по энергии такой метод стал весьма широко применяться. Чтобы получить больше информации об исследуемом материале и особенно сведения для химической идентификации, стали применять также фотоны высоких энергий рентгеновского диапазона. Такой метод получил наименование рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS — РФЭС) [63—65]. Он применяется как для определения электронной структуры поверхности твердого тела, так и для химической идентификации поверхностных компонентов. В последнем случае метод обычно называют электронной спектроскопией для химического анализа (ESCA — ЭСХА) [66—70]. В этом варианте метод весьма близок к ЭОС с высоким разрешением, отличаясь от него лишь тем, что вместо электронов поверхность зондируется рентгеновскими фотонами. Благодаря наличию электронных энергоанализаторов с высоким разрешением сейчас снова интенсифицировалось изучение самого фотоэффекта, поскольку теперь может быть получена существенная информация о поверхности. Зондирование фотонами вместо электронов имеет свои преимущества и недостатки, которые рассмотрены в начале этого раздела. Из последних публикаций известно, что в ближайшие годы разработке методов анализа поверхности, основанных на облучении фотонами и регистрации электронов, будет уделяться много внимания.

3. Эмиссия нейтральных частиц

Много усилий было затрачено на то, чтобы выяснить, возможна ли истинная фотодесорбция, т. е. может ли падающий фотон в результате квантовомеханического процесса вызвать десорбцию адсорбированного атома или молекулы [71—75]. Теперь возможность истинной фотодесорбции, по-видимому, доказана [76]. Такой процесс, по-видимому, происходит лишь при длинах волн меньше 3000 \AA , и, следовательно, речь может идти лишь о пучках УФ-фотонов. То, что для проведения успешных измерений в этой области потребовалось много времени, объясняется большими трудностями генерации излучения в диапазоне длин волн ниже $3000\text{—}2000 \text{ \AA}$ и трудностями работы в этой области спектра. Эти трудности не позволяют проводить широкие исследования в данной области. Рост активности исследователей, наметившийся в последние годы, связан с использованием электронных накопительных колец в качестве источника синхротронного излучения. Они позволили получить

превосходные пучки фотонов с энергией, перекрывающей всю УФ-часть спектра, но, так как во всем мире лишь несколько таких ускорителей, доступ к ним для ученых, желающих проводить подобные эксперименты, весьма ограничен. Вторая проблема связана с тем, что в большинстве опытов использовались чистые поверхности металлов. Сейчас же установлено, что фотодесорбция происходит в основном лишь с поверхностями полупроводников, а сечение этого процесса для металлов очень мало или равно нулю [76]. В свете этого работающие в данной области должны более детально исследовать процесс фотодесорбции. Сведения об этом явлении имеют как теоретическое, так и практическое значение. Однако значительные трудности создания пучка фотонов, ограниченное число материалов, пригодных для исследований, и в известной степени ограниченная информация, которая может быть получена о поверхности, по-видимому, не будут способствовать существенному развитию работ в этом направлении. В то же время практическая необходимость в сведениях о процессе фотодесорбции будет, вероятно, стимулировать по крайней мере некоторые попытки продолжить исследования для получения количественных результатов. Очевидно, что метод лишь приближается к этапу количественных исследований, и возможно, что какие-нибудь неожиданные новые результаты вызовут значительный рост интереса к развитию этого направления.

4. Эмиссия ионов

Сейчас, по-видимому, не известен физический механизм, который мог бы быть ответственным за выход ионов при облучении образца фотонами в любой (от ИК- до рентгеновской) части спектра. Сначала думали, что фотоны взаимодействуют с адсорбированными молекулами так же, как зондирующие электроны. Поскольку последние вызывают появление десорбирующихся ионов, ожидалось, что такой же эффект можно будет наблюдать и для фотонов сравнимых энергий. Это попытались осуществить, но десорбирующихся ионов не обнаружили. Так как теперь мы понимаем, что фотодесорбция происходит в результате поглощения фотона в материале и последующей десорбции, вызванной вторичным процессом, обнаружить фотостимулированную десорбцию ионов больше не ожидают. Поэтому я не думаю, чтобы в данном направлении велась дальнейшая работа.

Д. Зондирование нейтральными частицами

Последний из видов частиц, который будет рассмотрен, — это нейтральные атомы или молекулы. Методы с применением зондирующих пучков нейтральных частиц распространены зна-

чительно меньше, чем использующие другие типы частиц. Это обусловлено сравнительно большой сложностью получения и контроля потоков нейтральных частиц и небольшим объемом информации, получаемой в конкретных опытах. Не следует думать, что эксперименты с пучками нейтральных частиц бесполезны или малоинформативны, но сложность их проведения и ограниченность получаемых при этом данных привели к тому, что в этом направлении работают лишь немногие ученые. Большим недостатком такого зондирующего пучка частиц является, очевидно, то, что он в отличие от других зондирующих пучков не допускает контроля за энергией. Исследование зависимости от энергии бомбардирующих частиц фактически невозможно, что сильно ограничивает возможности метода.

1. Эмиссия нейтральных частиц

Здесь тоже основное внимание уделяется методу, при котором анализируются покидающие мишень частицы того же типа, что и частицы зондирующего пучка¹⁾. Итак, усилия в этой области связаны с методом регистрации нейтральных частиц при облучении образца также нейтральными частицами. Анализируют поток рассеянных нейтральных частиц, определяя прежде всего их число и пространственное распределение в зависимости от природы рассеивающей поверхности [77—80].

Таким методом можно проводить те или иные эксперименты, хотя очевидно, что создавать и детектировать пучки нейтральных атомов или молекул значительно труднее, чем, например, регистрировать ионы при облучении электронами. Но нейтральные частицы в большинстве случаев имеют очень низкую энергию (например, тепловую) и, следовательно, вызывают минимальные разрушения (если вызывают их вообще) исследуемой поверхности. Одним из направлений исследования явилось применение этого метода для изучения поверхностных химических реакций с использованием облучающего пучка частиц-компонентов изучаемой реакции.

Я полагаю, что значительная сложность реализации этого метода и небольшая область применений ограничат его использование для целей анализа поверхности. В то же время ясно, что существуют конкретные ситуации, когда именно этот метод может быть использован для получения полезной информации о поверхности и поверхностных реакциях. Поэтому я думаю, что

¹⁾ Утверждение автора главы о том, что наиболее целесообразным для целей диагностики поверхности является использование такого же вида частиц, что и первичные, спорно и вряд ли продуктивно. — *Прим. ред.*

в данном направлении по-прежнему будет работать небольшая группа ученых, использующих этот способ анализа поверхности.

2. Эмиссия ионов

Энергия обычных молекулярных пучков (порядка тепловой энергии) недостаточна для образования десорбирующихся ионов. В принципе можно было бы усовершенствовать данный метод, применив нейтральные частицы высоких энергий. Но такой подход был бы весьма сложным, и трудно сказать, какие преимущества он мог бы иметь по сравнению с ионным зондированием при той же энергии ионов. Итак, вероятность развития этого направления близка к нулю.

3. Эмиссия электронов

Все сказанное относительно эмиссии ионов справедливо и в данном случае.

4. Эмиссия фотонов¹⁾

В принципе можно было бы при помощи пучков нейтральных частиц с не очень малой энергией вызывать эмиссию фотонов в результате неупругих столкновений на поверхности. И вновь трудности эксперимента были бы весьма велики, и кажется маловероятным, чтобы какие-либо значительные усилия были бы направлены в эту сторону. Конечно, если использовать облучение очень быстрыми частицами, то будет возможно испускание большого числа фотонов, но и в этом случае трудно найти преимущества по сравнению с облучением ионными пучками; создание же пучков быстрых нейтральных атомов и молекул, безусловно, более сложно.

III. ВОЗДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО И МАГНИТНОГО ПОЛЕЙ

Оставив вопрос о зондировании поверхностей пучками частиц, рассмотрим теперь другие методы, в общем существенно отличающиеся от описанных выше с экспериментальной точки зрения. Обратившись сначала к воздействию электрического и магнитного полей, мы остановимся главным образом на случае постоянных или по крайней мере медленно меняющихся (в отличие от электромагнитного излучения) полей. Так как рассматриваемые в этом разделе методы существенно различаются, будет легче излагать детали каждого из них при рассмотрении соответствующего подхода.

¹⁾ См. также книгу [134]. — *Прим ред.*

А. Регистрация изменений электрического и магнитного полей

Я буду вести обсуждение в том же стиле, что и раньше, хотя вскоре станет ясно, что данные методы во многом отличны от тех, в которых регистрируются вторичные частицы при облучении образца пучками. Во-первых, в случае создания магнитных полей наиболее простой в принципе опыт сводится к измерению магнитного насыщения в зависимости от адсорбированных частиц. Возьмем, например, очень тонкую пленку магнитного материала, скажем никеля. Если на ней адсорбируется такой газ, как водород, то он может взаимодействовать с электронами поверхностных атомов никеля, изменяя тем самым полную намагниченность, и этот эффект, вообще говоря, может быть зарегистрирован. Такой подход опробован и описан в литературе [81, 82]. Метод, заключающийся в создании магнитного поля и измерении изменения намагниченности материала, несомненно, относительно прост. Ограничения метода связаны с необходимостью использовать образец из магнитного материала крайне малой толщины, такой, чтобы изменения поверхностного мономолекулярного слоя вызывали измеримые изменения полной намагниченности. В любых реальных пленочных образцах эти изменения будут очень малыми, и, следовательно, важным становится вопрос об отношении сигнала к шуму. Это и сузило круг применений этого метода весьма небольшим числом экспериментов. Для тех специфических границ раздела образец — газ, которые удовлетворяют требованиям этого метода, и особенно для тех ученых, которые занимаются фундаментальными механизмами магнетизма, данный метод сохранит свою притягательную силу. Это несомненно, так как, хотя число экспериментов, где он может быть использован, и ограничено, чрезвычайная простота метода весьма привлекательна.

Более широкий круг экспериментов становится возможным, если в области изучаемой поверхности создавать электрическое поле. В этом случае мы рассматриваем изучаемую поверхность как одну из сторон двухэлектродной системы. Например, можно взять конденсатор и измерять изменение его емкости по мере адсорбции или десорбции газа на поверхности. Очевидно, и этот эксперимент в принципе очень прост. Но ясно и то, что, для того чтобы получить измеримые изменения емкости, вызванные адсорбированным мономолекулярным слоем, необходимо изготовить особый конденсатор и иметь возможность регистрировать очень малые изменения его емкости. Еще одно ограничение связано с малым количеством информации, которая может быть получена с помощью данного метода. Более полезной модификацией такого рода измерений оказывается регистрация

изменения работы выхода методом контактной разности потенциалов. И в этом случае также применяется диодная структура, в которой обычно определяют изменения контактной разности потенциалов, когда на изучаемой поверхности происходит адсорбция или десорбция конкретного газа. Очевидно, что используемое экспериментальное оборудование здесь сравнительно несложно, а метод, несомненно, применим для поверхностей разнообразных материалов и адсорбируемых газов. Поэтому на развитие и применение этого метода были затрачены немалые усилия [83—87]. Вероятно, основным недостатком, препятствующим более широкому распространению этого подхода, является то, что определяются лишь усредненные изменения контактной разности потенциалов. Сложность интерпретации наблюдаемых изменений, связанная со специфическим взаимодействием адсорбат — поверхность, весьма значительна. Так как во многих случаях газы адсорбируются в несколько различных состояний, каждое из которых может создавать различный, а возможно, и противоположный по знаку электрический заряд, точно измеренные изменения часто можно интерпретировать по-разному. Но поскольку требования к эксперименту весьма просты, мне кажется, что попытки использовать этот метод будут продолжены. Очень может быть, что он будет развиваться как вспомогательный совместно с другими методами анализа поверхности, подобно тому, как используется многими исследователями метод вспышки.

Здесь же следует упомянуть методы ЯМР и ЭПР. В этом случае обычно создают постоянное магнитное поле и анализируют ослабление проходящего высокочастотного сигнала. Частота, отвечающая поглощению сигнала, будет соответствовать частоте магнитного резонанса электронов или ядер изучаемых атомов в заданном магнитном поле. Для получения приемлемого отношения сигнала к шуму необходимо взаимодействие со значительным числом атомов, так что метод применяется главным образом для объемного анализа. В последние годы определенные усилия были направлены на применение как ЭПР [88—92], так и ЯМР [93—95] для анализа поверхности. Здесь помимо очень сложного и дорогого экспериментального прибора (прежде всего магнит и высокочастотное оборудование) требуется обеспечить достаточно высокое отношение сигнала к шуму. Поскольку в этом направлении были достигнуты известные успехи, следует полагать, что методы будут продолжать совершенствоваться. Дело в том, что, несмотря на дороговизну и сложность установки, получаемые результаты могут дать уникальную информацию об электронной конфигурации адсорбированных частиц, представляющую значительный интерес. Как явствует из литературы, здесь даже изготовление

образца является сложной задачей. Я полагаю, что некоторое число исследователей будет продолжать работу этим методом, так как в конкретных случаях, допускающих анализ данным методом, получаемая информация чрезвычайно полезна.

Б. Эмиссия электронов

Пожалуй, самые точные методы анализа поверхности — это полевая эмиссионная микроскопия (FEM — ПЭМ) и полевая ионная микроскопия (FIM — ПИМ). В основе этих методов лежит создание у поверхности электрических полей достаточно высокой напряженности, таких, чтобы электроны могли за счет туннельного эффекта проходить сквозь потенциальный барьер у поверхности. Поскольку вероятность этого процесса зависит от состояния поверхности в том месте, где проходит электрон, число туннелирующих частиц будет меняться от точки к точке (свойства поверхности неоднородны), так что может быть получена важная информация о пространственных изменениях этих свойств с разрешением, приближающимся к размеру отдельных поверхностных атомов. Кроме пространственного распределения, которое дает «картину» изучаемой поверхности, измерение числа туннелирующих электронов может дать количественные сведения о детальной конфигурации потенциала у поверхности. Метод основательно разработан, и в литературе можно найти обширную информацию как о ПЭМ [96—101], так и о ПИМ [102—107] (см. также гл. 8 и 9).

В ПЭМ создаются электрические поля, вызывающие туннелирование электронов из поверхности. Измеряется число этих электронов. Кроме того, они могут ускоряться и направляться на люминесцентный экран, создавая на нем картину распределения работы выхода по поверхности. В ПИМ направление поля изменяется, и оно вызывает туннелирование электронов из атомов газа в поверхностный слой, создавая таким образом положительные ионы. Эти ионы ускоряются, попадают на люминесцентный экран и также создают изображение изменения поверхностного потенциала. Основной проблемой, характерной для этого метода, является необходимость для получения измеримых сигналов создания электрических полей напряженностью в миллионы вольт на сантиметр. Ясно, что проведение такого рода экспериментов с обычной плоской поверхностью практически невозможно. Чтобы получить такие поля, приходится брать очень тонкие острия, т. е. образцы в виде конуса с радиусом кончика порядка нескольких сотен ангстрем. Следовательно, метод применим лишь для материалов, которым можно придать такую форму и которые способны выдержать без разрушения электрические поля необходимой величины. По этой

причине большинство опытов, выполненных до сих пор, проведено с тугоплавкими металлами. Необходимость придания образцу особой формы способствует, однако, получению наиболее хорошо контролируемой чистой поверхности. Поэтому методами ПЭМ и ПИМ получают наиболее детальную информацию об атомной структуре изучаемой поверхности. Путем создания сильного поля удается также поддерживать поверхность в наиболее чистых (насколько это вообще возможно) условиях (см., однако, гл. 8). Метод ПИМ позволяет даже наблюдать положение отдельных атомов.

Одна из модификаций этого метода, названная атомным зондом [108, 109], позволяет получить изображение поверхности, выбрать определенную интересующий исследователя атом, приложить избыточное импульсное электрическое поле, достаточное для испарения этого атома, и затем с помощью время-пролетного масс-спектрометра определить его массу. По мере дальнейших исследований, предпринятых с целью выяснения физических основ метода, была значительно расширена возможность использования для изготовления образцов других типов материалов (гл. 9). Тщательно проведенные опыты способны дать детальную информацию не только о поверхности самого материала, но и об адсорбции газов, поверхностной миграции и т. д.

Хотя очевидно, что эти методы имеют большое значение для анализа поверхности, они не нашли очень широкого применения. Причины этого разнообразны. Во-первых, ограничены типы материалов, которые можно изучать этими методами. Во-вторых, приходится экстраполировать данные, полученные для специфических остроконечных образцов, к условиям обычных, больших, сравнительно гладких структур. Кроме того, используемые острия очень тонки и, для того чтобы они не слишком быстро разрушались, опыты приходится проводить в тщательно контролируемых сверхвысоковакуумных условиях. Это означает, что хотя сами приборы и довольно просты, необходимо использовать самые совершенные способы создания сверхвысокого вакуума. В случае ПИМ, кроме этого, для получения оптимальных результатов необходимо работать при температурах жидкого гелия или водорода. Поэтому приборы не требуют особо сложных или дорогих компонентов, но должны монтироваться и эксплуатироваться весьма заботливо. Необходимость использования жидкого гелия также нетривиальна и требует специального оборудования. Факторы, рассмотренные выше, и ответственны за ограниченное применение этих методов. Однако возможность получать чистейшую, хорошо контролируемую поверхность и «видеть» ее детали с разрешением порядка анг-

стрем делает эти методы уникальными с точки зрения исследований поверхности. Несомненно, будут приложены дальнейшие усилия в направлении использования ПИМ и ПЭМ для все большего числа материалов, а полученные результаты определенно внесут свой ценный вклад в физику поверхности.

К этой же группе методов нужно, по-видимому, отнести и сравнительно новый метод, названный спектроскопией неупругого туннелирования электронов (IETS — СНТЭ) [110—112]. В нем используется туннелирование электронов сквозь систему металл — окисел металла — металл, приготовленную в виде сэндвича. В качестве материалов в этом сэндвиче можно использовать металлический алюминий, его окисел и свинец. Если на поверхности окиси алюминия находится адсорбат, а между двумя металлическими электродами создана разность потенциалов, то электроны, туннелируя через сэндвич, могут испытывать неупругие столкновения с адсорбатом, переводя его в соответствующие разрешенные возбужденные колебательные состояния. Если регистрировать зависимость тока от напряжения, то можно обнаружить ступеньки в тех местах, где неупругие столкновения начинают происходить. Такая информация позволяет определять молекулярную структуру адсорбата так же, как и при методе адсорбционной ИК-спектроскопии. Это необычайно интересный новый метод, который, очевидно, весьма перспективен. Но он не может сразу же найти самое широкое применение, так как прежде необходимо научиться готовить соответствующие сэндвичи с окисными слоями толщиной порядка 25 Å. Необходимо иметь возможность наносить на слой окисла интересующий исследователя адсорбат и покрывать его соответствующей металлической пленкой. Кроме того, при измерениях необходимо поддерживать один металл в сверхпроводящем состоянии, так что и здесь требуется температура жидкого гелия. Эти требования к эксперименту показывают, что метод не найдет широкого применения, но, конечно, будет многими исследователями использоваться для изучения определенных систем.

В общем, по-видимому, ясно, что методы с воздействием полями, как правило, пригодны для изучения лишь ограниченного круга конкретных материалов, но для них дают много ценной информации.

В этой же группе методов анализа поверхности можно упомянуть и измерение изменения электропроводности тонких пленок при адсорбции на них или десорбции различных газов. Предпосылкой для разработки этого метода является то, что адсорбированные частицы взаимодействуют с электронами проводимости на поверхности, изменяя тем самым число носителей заряда и приводя к изменению измеряемых сопротивления или

проводимости пленки¹⁾). Очевидно, что для получения заметного эффекта пленка должна быть очень тонкой, т. е. по крайней мере не толще нескольких сотен ангстрем, а желательно еще тоньше. Этот метод совсем прост и связан лишь с одним главным затруднением — необходимостью создания контролируемой, хорошо известной пленки, толщина которой должна быть не больше 100—200 Å. Эта сложность оказалась не столь уж малой и привела к весьма ограниченному применению этого подхода, даже несмотря на его чрезвычайную простоту, стоимость и т. д. Такого же рода задачи возникали и при описанной ранее попытке измерить изменения магнитного насыщения, вызванные адсорбированными мономолекулярными пленками. Это также метод, который применим лишь для определенных материалов, для которых он был использован с известным успехом [113, 114]. Применение метода будет расширяться по мере совершенствования способов изготовления хорошо контролируемых, однородных и очень тонких пленок. Другая задача в такого рода опытах связана с необходимостью обеспечения высококачественных электрических контактов с пленкой, без чего невозможны надежные измерения проводимости, ибо наблюдаемые изменения этой величины, как правило, очень малы. Большая работа, проводимая в области микроэлектроники, позволяет надеяться на прогресс в этом направлении, и данная задача, несомненно, со временем будет решена.

IV. ВОЗДЕЙСТВИЕ ПОВЕРХНОСТНЫМИ ВОЛНАМИ

Совсем недавно был развит совершенно новый подход к исследованию поверхности, основанный на анализе десорбции под действием контролируемых поверхностных акустических волн. В высоковакуумной технике уже давно известно, что случайный удар по стенкам камеры, как правило, сопровождается скачком давления в системе. В настоящее время проведены специальные опыты, в которых генерировались звуковые волны и далее распространялись по поверхности образца [115]. В первых опытах использовались пьезоэлектрические материалы, в которых электрические колебания преобразовывались в поверхностные волны Рэлея. Было установлено, что этот процесс вызывает десорбцию адсорбированных компонентов.

А. Эмиссия нейтральных частиц

Сегодня этот метод сводится к наблюдению за десорбцией с поверхности нейтральных компонентов. Первые эксперименты

¹⁾ Анализ поверхности путем изучения поведения электронов проводимости активно разрабатывается [133]. — *Прим. ред.*

были выполнены с монокристаллом кварца, предварительные результаты были весьма обнадеживающими. Основное экспериментальное оборудование сравнительно просто. Главная трудность связана с необходимостью создания на изучаемой поверхности соответствующих гребенчатых (встречноштыревых) преобразующих элементов. Важным преимуществом такого метода является то, что он применим для многих диэлектрических материалов, которые изучены еще очень мало, поскольку большинство других методов в этом случае оказывается непригодными. Так как на образец можно нанести также тонкую пленку металла или полупроводника и передавать по ней поверхностные звуковые волны, измерения оказываются возможными для любых видов поверхностей. Измерения десорбции можно осуществлять без нагревания образца или бомбардировки частицами извне. В настоящее время основное преимущество метода и возлагаемые на него надежды связаны с его применимостью для многих видов поверхностей, еще мало изученных или не изученных совсем (большинство диэлектрических материалов и многие металлы и полупроводники, которые сложно исследовать с помощью других методов). Поскольку метод новый, трудно предвидеть все его возможные приложения, но следует ожидать, что усилия в деле дальнейших применений метода будут продолжены. Быстрому распространению метода, несомненно, будет препятствовать известная сложность в изготовлении преобразователей. Следует также указать, что при таком методе нужно поддерживать весьма низкий уровень мощности поверхностных звуковых волн, чтобы исключить такие факторы, как термический нагрев образца, его заметное механическое разрушение и т. д. Но тогда десорбируются очень малые количества газа, а чтобы можно было измерять малые изменения давления, необходим сверхвысокий вакуум. До сих пор наблюдали лишь десорбцию нейтральных частиц, и в данный момент я не думаю, что этот метод будет применен для изучения десорбции иных частиц.

V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Я попытался кратко охарактеризовать и сравнить между собой ряд методов анализа поверхности, в число которых, как я надеюсь, входят многие из освоенных в настоящее время, но, конечно, не все, которые уже использовались или еще только будут применяться. Детали экспериментов почти не обсуждались, ибо информацию о них можно найти в приведенной мною литературе или в следующих главах. Основной упор был сделан на сравнении преимуществ, недостатков и областей применимости различных методов, возможно, с весьма специфической

точки зрения. Я полагаю, что другие ученые, занимающиеся вопросами поверхности, с большим энтузиазмом высказались бы о некоторых других методах, которые я рассмотрел не столь подробно. По моим наблюдениям, существует почти столько же точек зрения на исследования в области диагностики поверхности, сколько исследователей занимается этим вопросом. Таким образом, все изложенное выше — мнение лишь одного человека. То, что некоторые методы были рассмотрены очень бегло или не затрагивались вообще, вовсе не означает их отрицательной оценки, а просто отражает то обстоятельство, что совершенно нереально в пределах ограниченного времени и объема выдать 100% информации. Мое общее впечатление, сильно подкрепляемое грандиозным ростом числа методов и исследователей, занимающихся анализом поверхности, сводится к тому, что эта область науки начинает сейчас разворачиваться примерно так же, как физика твердого тела 20—30 лет тому назад. Поэтому я склонен ожидать, что эта область науки будет развиваться и вширь, и вглубь и внесет свой вклад по крайней мере в не меньшее число разделов науки, чем физика твердого тела. Здесь наиболее обнадеживающим признаком является то, что в данной области начинают работать хорошие молодые (и старые) теоретики. Как я полагаю, взаимодействие теоретиков и экспериментаторов существенно ускорит исследование физики поверхностных явлений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dylla H F, Comparison of Techniques for Surface Measurements, M. I. T. Res Lab Electron Quart Progr Rep 110, July 15, 1973
2. Redhead P. A., Vacuum, 12, 203 (1962).
3. Schramm A, Vide, 103, 55 (1963).
4. Ehrlich G., Advan Catal., 14, 271 (1963).
5. Contour J. P., Prud'homme R., Bull. Soc. Chim Fr., 8, 2693 (1969).
6. Pétermann L. A., в книге Progres in Surface Science, ed. S G Davison, Vol. 3, Part 1, Pergamon, Oxford, 1972.
7. Lichtman D, Journ. Vac. Sci. Technol., 2, 91 (1965).
8. Estrup P. J., McRae E. G., Surface Sci., 25, 1 (1971).
9. Somorjai G A, Farrell H H, Advan. Chem. Phys., 20, 215 (1971)
10. Sickafus E. N., Bonzel H. P., Progr. Surface Membrane Sci, 4, 115 (1971).
11. May J. W., Advan Catal., 21, 151 (1970).
12. Robertson W D, Journ Vac Sci Technol, 8, 403 (1971).
13. Heidenreich R. D., Fundamentals of Transmission Electron Microscopy, Wiley, New York, 1964. (Имеется перевод: Хейденрайх Р. Основы просвечивающей электронной микроскопии. — М.: Мир, 1966.)
14. Hirsch P. B., Howie A., Nicholson R. B., Pashley D. W., Whelan M J., Electron Microscopy of Thin Crystals, Butterworth, Washington, 1965. (Имеется перевод Хирш П., Хови А., Николсон Р., Пэшли Д., Уэлан М. Электронная микроскопия тонких кристаллов — М.: Мир, 1968)
15. Bauer E., Techniques of Metals Research, Vol. II, Part 2, Wiley, New York, 1969, Chap. 15.

16. *Hojlund Nielsen P. E.*, Surface Sci., **35**, 194 (1973).
17. *Sheibner E. J., Tharp L. N.*, Surface Sci., **8**, 247 (1967).
18. *Harris L. A.*, Journ. Appl. Phys., **39**, 1419 (1968).
19. *Chang C. C.*, Surface Sci., **25**, 53 (1971).
20. *Taylor N. J.*, Bull. Acad. Phys. Soc., **16**, 1353 (1971).
21. *Palmberg P. W.*, Journ. Vac. Sci. Technol., **7**, 76 (1970).
22. *Weber R. E.*, Solid State Technol., **13**, 49 (1970).
23. *Connell G. L., Gupta Y. P.*, Mater. Res. Stand., **11** 8 (1971).
24. *Melles J. J., Davis L. E., Levenson L. L.*, Journ. Vac. Sci. Technol., **10**, 140 (1973).
25. *Mularie W. M., Peria W. T.*, Surface Sci., **26**, 125 (1971).
26. *Bishop H. E., Riviere J. C.*, Appl. Phys. Lett., **16**, 21 (1970).
27. *Lichtman D., McQuistan R. B.*, Progr. Nucl. Energy Ser., **4**(2), 95 (1965).
28. *Menzel D.*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **9**, 255 (1970).
29. *Madey T. E., Yates J. T.*, Journ. Vac. Sci. Technol., **8**, 525 (1971).
30. *Leck J. H., Stimpson B. P.*, Journ. Vac. Sci. Technol., **9**, 293 (1972).
31. *Redhead P. A.*, Appl. Phys. Lett., **4**, 166 (1964).
32. *Sandstrom D. R., Leck J. H., Donaldson E. E.*, Journ. Chem. Phys., **48**, 5683 (1968).
33. *Rork G. D., Consoliver R. E.*, Surface Sci., **10**, 291 (1968).
34. *Lichtman D., McQuistan R. B., Kirst T. R.*, Surface Sci., **5**, 120 (1966).
35. *Weaver J. C., King J. C.*, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S., **70**, 2781 (1973).
36. *Castaing R.*, Advan. Electron. Electron Phys., **13**, 317 (1960).
37. *Park R. L., Houston J. E.*, Journ. Vac. Sci. Technol., **10**, 176 (1973).
38. *Strehlow W. H., Smith D. P.*, Appl. Phys. Lett., **13**, 34 (1968).
39. *Smith D. P.*, Surface Sci., **25**, 171 (1971).
40. *Heiland W., Taglauer E.*, Journ. Vac. Sci. Technol., **9**, 620 (1972).
41. *Honig R. E.*, Journ. Appl. Phys., **29**, 549 (1958).
42. *Castaing R., Jouffrey R., Slodzian G.*, Compt. Rend., **251**, 1010 (1960).
43. *Рыбалко В. Ф., Колот В. Я., Фогель Я. М.* — ФТТ, **10**, 3176 (1968).
44. *Benninghoven A.*, Surface Sci., **28**, 541 (1971).
45. *Benninghoven A.*, Surface Sci., **35**, 427 (1973).
46. *Hagstrum H. D.*, Phys. Rev., **150**, 495 (1966).
47. *Hagstrum H. D., Becker G. E.*, Phys. Rev. B, **4**, 4187 (1971).
48. *White C. W., Simms D. L., Tolk N. H.*, Science, **177**, 481 (1972).
49. *Musker R. G., Bauer W.*, Appl. Phys. Lett., **20**, 411 (1972).
50. *Van Der Weg W. F., Kool W. H., Roosendaal H. E.*, Surface Sci., **35**, 413 (1973).
51. *Bradshaw A. M., Vierle O.*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **74**, 630 (1970).
52. *Tompkins H. G., Greenler R. E.*, Surface Sci., **28**, 194 (1971).
53. *Chesters M. A., Pritchard J.*, Surface Sci., **28**, 460 (1971).
54. *Yates J. T., Jr., King D. A.*, Surface Sci., **30**, 601 (1972).
55. *Yates J. T., Jr., Greenler R. G., Ratajczykowa I., King D. A.*, Surface Sci., **36**, 739 (1973).
56. *Stromber R. R., McCrashing F. L.*, в книге: Clean Surfaces: Their Preparation and Characterization for Interfacial Studies, ed. G. Goldfinger, Dekker, New York, 1970.
57. *Abeles F.*, Journ. Vac. Sci. Technol., **9**, 169 (1972).
58. *Flanigen E. M., Khatami H., Szymanski H. A.*, Advan. Chem. Ser., **101**, 201 (1971).
59. *Angell C. L.*, Journ. Phys. Chem., **77**, 222 (1973).
60. *Hendra P. J., Horner J. R., Loader E. J.*, Journ. Chem. Soc. A, (1971), 1766.
61. *Kagel R. O.*, Journ. Phys. Chem., **74**, 4518 (1970).
62. *Loader E. J.*, Advan. Catal., **22**, 41 (1971).
63. *Park R. L., Houston J. E.*, Journ. Vac. Sci. Technol., **10**, 176 (1973).
64. *Seigbahn K., Hammond D., Fellner-Feldegg H., Barnett E. F.*, Science, **176**, 245 (1972).

65. *Fadley C. S., Shirley D. A.*, Journ. Res. Nat. Bur. Stand. U. S., **A74**, 543 (1970).
66. *Ames D. L., Maier J. P., Watt F., Turner D. W.*, Discuss. Faraday Soc., **53**, 277 (1972).
67. *Brundle C. R., Roberts M. W.*, Surface Sci., **38**, 234 (1973).
68. *Delgass W. N., Hughes T. R., Fadley C. S.*, Satal Rev., **4**, 179 (1970).
69. *Hagstrom S.*, Vak. Tech., **22**, 183 (1973).
70. *Todd C. J.*, Vacuum, **23**, 195 (1973).
71. *Peavey J., Lichtman D.*, Surface Sci., **27**, 649 (1971).
72. *Adams R. O., Donaldson E. E.*, Journ. Chem. Phys., **42**, 770 (1965)
73. *Genequand P.*, Surface Sci., **25**, 643 (1971).
74. *Galron H.*, Vacuum, **22**, 229 (1972).
75. *McAllister J. W., White J. M.*, Journ. Chem. Phys., **58**, 1496 (1972).
76. *Fabel G. W., Cox S. M., Lichtman D.*, Surface Sci., **40**, 571 (1973).
77. *Smith J. N., Saltsburg H.*, в книге: Fundamentals of Gas-Surface Interactions, eds. H. Saltsburg et al., Academic Press, New York, 1967, pp. 370—391.
78. *Smith J. N., Saltsburg H.*, Journ. Chem. Phys., **40**, 3586 (1964).
79. *Weinberg W. H., Merrill R. P.*, Journ. Chem. Phys., **56**, 2881 (1972).
80. *Toennies J. P.*, Vak. Tech., **22**, 185 (1973).
81. *Den Beston I. E., Fox P. G., Setwood P. W.*, Journ. Phys. Chem., **66**, 450 (1962)
82. *Bauer H. J., Blechschmidt D., Von Hellermann M.*, Surface Sci., **30**, 701 (1972).
83. *Dorgelo G. J. H., Sachtler W. M. H.*, Naturwissensch., **46**, 576 (1959).
84. *Balestra C. L., Gatos H. C.*, Surface Sci., **28**, 563 (1971).
85. *Boggio J. E.*, Journ. Chem. Phys., **57**, 4738 (1972).
86. *Delchar T. A.*, Surface Sci., **27**, 11 (1971)
87. *Fehrs D. L., Stuckney R. E.*, Surface Sci., **17**, 298 (1969).
88. *Kokes R. J.*, в книге: Experimental Methods in Catalytic Research, ed. R. V. Anderson, Academic Press, New York, 1968. (Имеется перевод: Экспериментальные методы исследования катализа. Под ред. Р. Андерсона. — М.: Мир, 1972.)
89. *Kokes R. J.*, Journ. Phys. Chem., **66**, 99 (1962).
90. *Miller D. J., Haneman D.*, Phys. Rev. B, **3** (9), 2918 (1971).
91. *Clarkson R. B., Cirillo A.*, Journ. Vac. Sci. Technol., **9**, 1073 (1972).
92. *Lunsford J.*, Catal. Rev., **8**, 135 (1973).
93. *O'Reilly D. E., Leftin H. P., Hall W. K.*, Journ. Chem. Phys., **29**, 970 (1958).
94. *Fripiat J. J., Van der Meersche C., Touillaux R., Jelli A.*, Journ. Phys. Chem., **74**, 382 (1970).
95. *Freude D., Müller D., Schmiedel H.*, Surface Sci., **25**, 289 (1971).
96. *Müller E. W.*, Ergeb. Exakt Naturw., **27**, 290 (1953).
97. *Good R. H., Jr., Müller E. W.*, в книге: Handbuch der Physik, Bd. 21, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1956, p. 176
98. *Gomer R.*, Field Emission and Field Ionization, Harvard Univ. Press, Cambridge, Mass., 1961.
99. *Vanselow R.*, Appl. Phys., **2**, 229 (1973).
100. *Nieuwenhuys B. E., Meijer D. Th., Sachtler W. M.*, Surface Sci., **40**, 125 (1973).
101. *Vanselow R., Helwig R. D.*, Appl. Phys., **1**, 223 (1973).
102. *Muller E. W.*, Advan. Electron. Electron. Phys., **13**, 89 (1960). [Имеется перевод: УФН, **77**, 481 (1962).]
103. *Field Ion Microscopy*, eds J. J. Hren, S. Ranganathan, Plenum Press, New York, 1968 (Имеется перевод: Автоионная микроскопия. Под ред. Дж. Рена и С. Ранганатана. — М.: Мир, 1971.)

104. Müller E W., Tsong T. T., Field Ion Microscopy, Plenum Press, New York, 1968. (Имеется перевод: Мюллер Э., Цонг Т. Автоионная микроскопия (принципы и применения). — М.: Металлургия, 1972.)
105. Ayrault G., Ehrlich G., Journ. Chem. Phys., 59, 3417 (1973).
106. Schubert C. S., Page C. L., Ralph B., Electrochim. Acta, 18, 33 (1973).
107. Graham W. R., Hutchinson F., Reed D. A., Journ. Appl. Phys., 44, 5155 (1973).
108. Müller E W., Naturwissenschaften, 57, 222 (1970).
109. Brenner S S., McKinney J. T., Rev. Sci. Instr., 43, 1264 (1972). (Имеется перевод: ПНИ, 1972, № 9, с 30)
110. Lambe J., Jaklevic R. C., Phys. Rev., 165, 821 (1968).
111. Lewis B F., Mosesman M., Weinberg W. H., Surface Sci., 41, 142 (1974).
112. Lewis B F., Bowser W. M., Horn J L., Jr, Luu T., Weinberg W. H., Journ. Vac. Sci Technol., 11, 262 (1974).
113. Kawasaki K., Sugita T., Ebisawa S., Journ. Chem. Phys., 44, 2313 (1966).
114. Wissmann P., Thin Solid Films, 13, 189 (1972).
115. Krischer C., Lichtman D., Phys. Lett. A, 44, 99 (1973)
- 116*. Агеев В Н., Ионов Н И — Progr Surf Sci., v. 5, 1974, p. 1.
- 117*. Компаниец Т. Н. — ЖТФ, т. 46, 1976, с. 1361.
- 118* Зандберг Э. Я. — ЖТФ, т. 46, 1976, с. 1809
- 119* Дворянкин В. Ф., Митягин А Ю — Кристаллография, т. 12, 1967, с. 1112.
- 120*. Наумовец А Г. — УФЖ, т. 23, 1978, с. 1585.
- 121* Pendry J В Low Energy Electron Diffraction. — New York: Wiley Interscience, 1974
- 122*. Жукова Л. А., Гуревич М А. Электронография поверхностных слоев и пленок полупроводниковых материалов. — М.: Металлургия, 1971.
- 123* Митягин А. Ю., Черевачкий Н. Я., Дворянкин В Ф. — Изв. АН СССР/сер. неорг материалы, т 7, 1971, с 2121.
- 124* Кораблев В. В. Электронная оже-спектроскопия. — Л.: ЛПИ им. М. И. Калинина, 1973.
- 125* Козлов И. Г. Современные проблемы электронной спектроскопии. — М.: Атомиздат, 1978
- 125*. Афанасьев В. П., Явор С. Д. Электростатические энергоанализаторы для пучков заряженных частиц. — М.: Наука, 1978.
- 126*. Петров Н. Н., Аброян И. А. Диагностика поверхностей с помощью ионных пучков — Л.: ЛГУ, 1977.
- 127*. Диагностика поверхностей ионными пучками: Сборник тезисов лекций Всесоюзного совещания-семинара. — Ужгород: УжГУ, 1977.
- 128*. Hagstrum H. D В кн.: Techniques in Metals Research/ Ed. E. Passaglia — New York: Wiley Interscience, 1972, p 309.
- 129* Hagstrum H D — Journ Vac. Sci Techn., v 12, 1975, p. 7.
- 130*. Дорожкин А. А., Петров А. А., Петров Н. Н. — ЖТФ, т. 48, 1978, с 526; Изв. АН СССР/сер. физ., т 43, 1979, с 619
- 131*. Коляда В М., Зайченко А К., Дмитренко П. В Рентгеноспектральный анализ с ионным возбуждением. — М.: Атомиздат, 1978.
- 132*. Горшков М. М. Эллипсометрия. — М.: Сов. радио, 1974.
- 133* Панченко О. А и др. — ЖЭТФ, т. 66, 1974, с. 2591; т. 67, 1974, с 780; т 75, 1978, с. 1356
- 134* Волькенштейн Ф Ф., Горбань А Н, Соколов В А Радикало-рекомбинационная люминесценция полупроводников. — М.: Наука, 1976.

СПЕКТРОМЕТРИЯ РАССЕЯНИЯ
МЕДЛЕННЫХ ИОНОВ*Т. Бак (Т. М. Buck)**

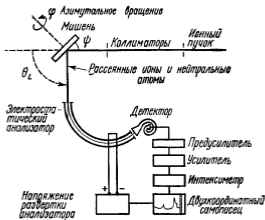
I. ВВЕДЕНИЕ

А. Общие замечания

Основной принцип анализа поверхности методом рассеяния медленных ионов достаточно прост. Как показано на фиг. 1, моноэнергетический хорошо сколлимированный пучок ионов с энергией $\sim 0,1-10$ кэВ направляется на поверхность мишени и измеряется энергетическое распределение ионов, рассеянных ею под некоторым определенным углом. Положение на оси энергий максимумов в полученном спектре (см., например, фиг. 2) несет информацию о массе, т. е. химической природе поверхностных атомов, а высота максимумов соответствует числу таких атомов. В случае монокристаллических мишеней, проанализировав положение и относительную высоту различных максимумов в зависимости от углов падения и рассеяния, можно получить сведения о структуре поверхности.

Указанные различные виды информации получаются с разной степенью точности и с разной степенью легкости. Идентификация массы совсем проста и однозначна: чем больше энергия, соответствующая максимуму, тем больше масса, причем эта зависимость точно известна. Количественное определение числа атомов на поверхности не так просто, поскольку коэффициент рассеяния ионов зависит от сечений рассеяния и эффективностей нейтрализации; ни одна из этих величин в настоящее время точно не известна. Нейтрализация рассеянных частиц очень важна, потому что при работе с медленными ионами используются почти исключительно электростатические анализаторы. Тем не менее, проведя калибровку по эталонам, можно осуществить и количественный анализ присутствующих на поверхности чужеродных атомов. Информацию о структуре, например о расположении атомов и дефектах, получают, учитывая эффекты «затенения» и многократное рассеяние, т. е. последовательность нескольких актов рассеяния на отдельных

* Bell Laboratories, Murray Hill, N J., U. S. A.



Фиг. 1. Схема эксперимента по рассеянию ионов.

атомах, причем получение этой информации требует точной ориентации монокристаллов и применения ЭВМ.

Отличительной особенностью метода рассеяния медленных ионов является его высокая поверхностная селективность: регистрируются ионы, рассеивающиеся только на одном-двух поверхностных слоях атомов. Это объясняется, по-видимому, двумя обстоятельствами. Во-первых, вследствие больших сечений рассеяния ионный пучок ослабляется или полностью истощается по мере проникновения в твердое тело, и, во-вторых, когда частицы проникают на большую глубину, происходит их более полная нейтрализация. Оба эти эффекта снижают выход ионов, рассеянных из объема твердого тела, тем самым выделяя максимумы, обусловленные рассеянием на поверхностных атомах.

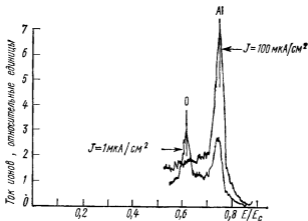
Б. Историческая справка

Рассеяние медленных ионов поверхностью твердого тела исследуется с различных точек зрения уже почти 20 лет. Например, в 1957 г. Брунни [1] сообщил, что ионы щелочных металлов, падающие на поверхность Мо с энергией 0,4—4 кэВ и рассеиваемые в пределах большого телесного угла, имеют максимальные энергии, соответствующие однократным парным упругим столкновениям, а также более низкие энергии, обусловленные, по-видимому, многократными столкновениями. Б. В. Панин [2] провел эксперименты при облучении мишеней из Мо и Ве пучками различных ионов (H^+ , He^+ , N^+ , O^+ , Ag^+) с энергиями 7,5—80 кэВ, используя анализатор с меньшим углом

захвата. Он также установил, что многие закономерности в наблюдаемых энергетических спектрах можно объяснить, предполагая, что падающие ионы взаимодействуют с атомами мишени в твердом теле точно так же, как и при упругом рассеянии на свободных частицах, и что для описания максимумов в спектрах применимы законы классической механики. Для заданной комбинации ион—атом мишени пики наблюдаются при фиксированных значениях E/E_0 , не зависящих от начальной энергии (E_0 — энергия, падающего иона, E — энергия иона после рассеяния). Он отметил также, что сильное влияние на спектры оказывает загрязнение поверхности¹⁾. Е. С. Машкова и В. А. Молчанов [3] изучали угловое распределение ионов Ag^+ ($E_0 = 30$ кэВ), рассеянных на меди, и получили данные, удовлетворительно согласующиеся с теоретическим расчетом, основанном на экранированном кулоновском потенциале взаимодействия. Флют и др. [4], измеряя скорости ионов Ag^+ и атомов Ag при рассеянии ионов Ag^+ на меди, получили аналогичное угловое распределение и подтвердили существование в спектре максимумов при энергиях, соответствующих однократным парным упругим столкновениям. Датц и Снук [5] получили более детальные энергетические спектры ионов Ag и Cu с зарядом до +5, эмиттированных из монокристалла Cu, применив электростатический анализатор с высоким разрешением. Они работали при первичных энергиях ионов 40—80 кэВ и для снижения роли многократных столкновений и получения более острых пиков направляли пучок вдоль оси $\langle 110 \rangle$. Относительно ранних исследований самого явления рассеяния см. обзоры [6—8].

Впервые рассеяние медленных ионов как метод анализа поверхности, рассматриваемый в данной главе, было применено в работе Смита [9], который использовал пучки ионов He^+ , Ne^+ и Ag^+ с энергиями 0,5—3 кэВ и мишени из поликристаллических Ni и Mo. Он получил резкие пики, соответствующие рассеянию на атомах материала мишени, а также на адсорбированных атомах кислорода и углерода. Кроме того, на основании относительных высот пиков C и O для адсорбированного на никеле CO он смог сделать выводы о структуре поверхностного слоя. Позже Стрехлов и Смит [10] таким же способом различили грани Cd и S монокристалла CdS. Тем самым было показано, что рассеяние медленных ионов может быть исполь-

¹⁾ Механизм рассеяния ионов поверхностью впервые надежно установлен опытами М. А. Еремеева с сотрудниками (секторный магнитный анализатор при рассеянии на 90° [76] и на любой угол [77]) и У. А. Арифова с сотрудниками (метод квазисферического конденсатора [78]). В работе [76] была обнаружена и сильная зависимость рассеяния ионов от наличия инородных атомов на бомбардируемой поверхности, в том числе вносимых самим бомбардирующим пучком. — *Прим. ред.*



Фиг. 2 Типичные энергетические распределения рассеянных медленных ионов [11].

Ионы ${}^4\text{He}^+$ рассеивались на пленке Al_2O_3 толщиной 50 Å и на образце чистого Al при $E_0 = 1.8$ кэВ и $p = 2 \cdot 10^{-9}$ мм рт. ст.

зовано для анализа как химического состава, так и структуры поверхности, что и привлекло к этому вопросу внимание многих исследователей. Смит указал на необходимость использования ионов инертных газов He, Ne и Ar, а не ионов таких химически активных газов, как H, N и O, для получения четких пиков. Ионы же последних дают широкий непрерывный спектр, что объясняют эффектом нейтрализации. Предполагается, что низкоэнергетические «хвосты» обусловлены ионами, которые глубоко проникают в твердое тело и, прежде чем рассеяться обратно и попасть на детектор, теряют энергию в нескольких столкновениях, и что в случае атомов химически активных газов такие ионы нейтрализуются с меньшей вероятностью.

Пример результатов из более поздней работы Смита [11] приведен на фиг. 2. Показаны два спектра рассеяния гелия He: один — на тонкой (~ 50 Å) окисной пленке на поликристаллической алюминиевой фольге, а второй — на чистой поверхности Al, полученной после бомбардировки тяжелыми ионами. Пики Al и кислорода, четко возвышающиеся над фоном, резко контрастируют со спектрами, полученными при более высокой энергии, скажем 100 кэВ или 1 МэВ. Амплитуды пиков алюминия соответствуют атомным плотностям Al в Al_2O_3 и в чистом металле. Но обычно столь хорошее количественное согласие не наблюдается по причинам, о которых будет сказано ниже.

В. Сравнение с рассеянием ионов высоких энергий

Наряду с исследованиями рассеяния при малых энергиях с точки зрения анализа поверхности и приповерхностных слоев проводились весьма интенсивные исследования рассеяния ионов при больших энергиях (до 3 МэВ). Одним из первых исследований такого рода была работа Рубина [12], использовавшего магнитный спектрометр. Дальнейшее развитие работ в этом направлении стимулировалось созданием полупроводниковых (кремниевых поверхностно-барьерных) детекторов и интересом к каналированию ионов в монокристаллах [13]. В данной главе мы не пытаемся проводить всестороннее сравнение методов (см. обзорные работы [14, 15, 79—82]), а ограничимся лишь некоторыми замечаниями о возможностях методов малых и больших (0,1—2 МэВ) энергий.

Рассеяние медленных ионов — это действительно метод исследования поверхности. Характерные острые пики спектра при малых энергиях обусловлены рассеянием на глубине лишь в несколько ангстрем, что очень ценно в некоторых случаях. В высокоэнергетическом же варианте рассеяния ионов зондируется значительно большая глубина. Получаемые в этих условиях спектры, особенно для обычно используемых легких ионов H^+ и He^+ , как правило, очень широки; они содержат заметные количества рассеянных частиц с разными энергиями — от очень малых, соответствующих рассеянию на большой глубине, до максимальной, соответствующей рассеянию на поверхностных атомах. При еще больших энергиях в спектре могут оказаться пики, обусловленные инородными поверхностными атомами, более тяжелыми, чем атомы материала мишени. Из-за большой глубины зондирования высокоэнергетическое рассеяние более подходит для анализа тонких пленок и поверхностных слоев, нежели самой поверхности. Методом рассеяния ионов 4He с энергией 2 МэВ можно исследовать такие слои толщиной несколько тысяч ангстрем с разрешением по глубине $\sim 200 \text{ \AA}$ без последовательного послойного удаления материала, которое необходимо при анализе с использованием ионов малых энергий.

Количественная интерпретация данных о рассеянии быстрых ионов более проста, так как в этом случае применим Резерфордский закон рассеяния с простым кулоновским потенциалом взаимодействия, тогда как при малых энергиях необходимо учитывать экранирование ядер электронами.

В методике анализа энергий ионов при рассеянии быстрых и медленных частиц имеются значительные различия. При высоких энергиях система из кремниевого поверхностно-барьерного детектора и многоканального анализатора амплитуд импульсов накапливает сигналы всех представляющих интерес

энергий выше некоторой минимальной (~ 20 кэВ) и регистрирует как ионы, так и нейтральные частицы. При малых же энергиях ионов обычно пользуются электростатическим анализатором, который, как правило, является одноканальным прибором, выделяющим частицы лишь в малом интервале ΔE при выбранной энергии E . При этом рассеянные частицы используются менее эффективно, но длительность измерений не обязательно увеличивается, так как можно работать при больших токах пучка, не ограничиваемых, как при рассеянии частиц с мегаэлектронвольтными энергиями, трудностями, связанными с перекрытием «пачек» импульсов. Кроме того, как уже упоминалось, электростатический анализатор (ЭСА) регистрирует ионы и не регистрирует нейтральные атомы, которые при малых энергиях составляют основную долю рассеянных частиц. Но такая селективность по отношению к ионам, еще более снижающая эффективный выход рассеяния, повышает отмеченную выше исключительную чувствительность метода к условиям на поверхности, а снижение эффективного выхода компенсируется большими, нежели при высокоэнергетическом рассеянии, сечениями процесса.

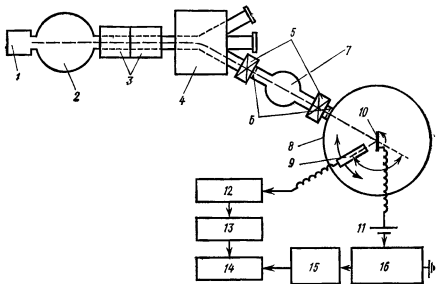
Метод рассеяния медленных ионов позволяет обходиться менее дорогостоящим оборудованием и менее многочисленным обслуживающим персоналом. Он дополняет другие методы анализа поверхности и может быть применен как для обычного анализа состава, так и для анализа кристаллической структуры разнообразных поверхностей.

Примеры анализа поверхности и других явлений, связанных с рассеянием медленных ионов, рассматриваемые в данной главе, иллюстрируются в основном энергетическими спектрами ионов, так как для их измерения почти исключительно используются ЭСА. Но в последнем разделе будут приведены некоторые спектры нейтральных атомов и суммарные — нейтрально-ионные, полученные недавно времяпролетным (ВП) методом.

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

А. Общие требования

Необходимое экспериментальное оборудование зависит от типа проводимых измерений. Во всех случаях необходимы лишь ионный пучок, вакуумная камера, мишень и система для энергетического анализа. В данном разделе будут рассмотрены типичные узлы экспериментальной установки, которые всегда желательны, хотя и не всегда обязательно необходимы. Например, возможность изменять ориентацию мишени очень важна при изучении структуры поверхности монокристаллических мишеней, но не очень существенна при анализе химического



Фиг. 3. Блок-схема установки для изучения рассеяния медленных ионов [16]. 1—ионный источник, 2—вакуумный насос; 3—квадрупольные линзы, 4—магнит анализатор; 5—вакуумные задвижки; 6—диафрагмы; 7—система дифференциальной откатки; 8—сверхвысоковакуумная камера; 9—ЭСА и каналотрон; 10—мишень; 11—источник постоянного напряжения, подаваемого на мишень; 12—предусилитель, 13—усилитель; 14—счетчик; 15—реле времени; 16—интегратор тока пучка

состава поликристаллических образцов. На фиг. 3 изображена система, в которой имеются почти все такие типичные узлы [16].

Обычно используется моноэнергетический ионный пучок с током 10—200 нА. Диаметр пучка (его «полуширина», т. е. ширина на уровне 0,5 максимума интенсивности), как правило, равен 1—2 мм. Энергетический спектр рассеянных ионов получают, изменяя ступенями или непрерывно напряжение на ЭСА и регистрируя при помощи счетчика импульсы в детекторе на его выходе. Ток пучка должен быть постоянным с точностью до нескольких процентов, так чтобы каждая точка в спектре соответствовала одному и тому же интегральному потоку, или дозе, т. е. числу ионов на квадратный сантиметр. Если для нормировки по дозе используются интегратор и пересчетное устройство, то допустимы большие колебания тока. Независимо от этого заметные ошибки может вызвать ионно-электронная эмиссия из мишени, так как электроны, выходящие из мишени, создают ток того же знака, что и приходящие положительные ионы. Такую эмиссию можно подавить, подав положительный потенциал (50—100 В) на мишень или отрицательный — на окружающий ее экран. Но можно также прокалибровать ток мишени по току

ионов, сравнив его с током на цилиндр Фарадея, установленный вместо мишени. Во многих случаях бывает желательно сравнить лишь два или несколько пиков в одном и том же спектре. В таких случаях постоянство тока или точное его интегрирование будут гарантировать нормировку дозы ионов по всему спектру. Но если требуется сравнивать различные спектры, полученные для разных мишеней в разное время, то нужно знать абсолютный поток ионов на мишень, а для этого необходима поправка на ионно-электронную эмиссию, если не обеспечено полное подавление последней.

Для метода, который обычно называют методом рассеяния медленных ионов (РМИ), достаточны энергии 0,5—2 кэВ, хотя в некоторых случаях используют частицы и больших, и меньших энергий. Так как полезная информация извлекается из энергетического спектра, при проектировании или приобретении установки необходимо учитывать все факторы, от которых может зависеть разрешение по энергии. Разброс по энергиям в первичном пучке может возникнуть в ионном источнике и блоке, создающем ускоряющее напряжение. Важное значение имеет и разброс по углам, ибо энергия рассеянной частицы зависит от угла рассеяния, т. е. угла между ее траекторией и направлением движения падающего иона. Угловое распределение зависит от размера вырезающих диафрагм и от расстояния между ними, а также от свойств электростатических или магнитных линз ионно-оптической системы, через которую пучок транспортируется от источника к мишени. Обычно легко обеспечить энергетическое разрешение 1—3%, которое достаточно для решения большинства задач.

Пучок должен содержать ионы только одного сорта, например ${}^4\text{He}$ или ${}^{20}\text{Ne}$, и притом в одном зарядовом состоянии. Иные ионы будут создавать дополнительные пики либо из-за различия в массе, либо (в случае разных зарядовых состояний) из-за различия в энергии, приобретаемой при ускорении. Ненужные ионы или нейтральные атомы можно устранить из пучка при помощи магнита-анализатора, как показано на фиг. 3, или фильтра Вина [12], в котором противоположно направленные магнитное и электрическое поля отклоняют ионы с нежелательными скоростями (и массами или энергиями) в сторону от оси. Последний метод более предпочтителен, если ускоритель обслуживает лишь одну камеру рассеяния.

Рассеянные магнитные поля в области пучка должны быть сведены к минимуму путем экранирования и исключения магнитных материалов из канала пучка и вентилях. Должны быть также исключены и диэлектрические материалы, которые могли бы заряжаться пучком. Медленные ионы очень легко отклоняются от нужных траекторий рассеянными полями.

Центры диафрагм, вырезающих пучок, центр мишени и центр входной диафрагмы ЭСА должны быть тщательно отъюстированы при помощи оптических приборов или лазерного луча. Желательно иметь возможность контролировать форму и положение ионного пучка в одной или нескольких точках между источником и мишенью. Контроль и эффективная транспортировка пучка медленных ионов может оказаться очень сложным делом, если единственное средство контроля — измерение тока мишени. Для облегчения контроля можно пользоваться люминесцентными экранами или секторными металлическими диафрагмами.

Б. Ионный источник

Обычно ионы в источнике образуются в результате электронной бомбардировки газа при давлении от $\sim 5 \cdot 10^{-6}$ до 10^{-3} мм рт. ст. В рассматриваемом методе чаще всего применяются ионы инертных газов He, Ne или Ar. К источнику прикладывается ускоряющий электроны положительный потенциал, а ионы вытягиваются из него через малое отверстие при помощи электрода, на который подан отрицательный потенциал. Пучок формируется системой линз.

Для поверхностного анализа важное значение имеют следующие параметры источника: а) разброс по энергиям, который не должен превышать несколько электронвольт, б) максимально возможный ионный ток, по крайней мере несколько микроампер, и в) угловая расходимость ($\pm 1^\circ$). Желательно также иметь возможность точно контролировать скорость натекания газа в источник и легко заменять катод, который служит источником электронов.

Успешно применяются разные типы ионных источников: Смит [9] применил дуоплазматрон [18]; Болл и др. [16] — газоразрядный источник с осциллирующими электронами [19]. Грунднер и др. [20] подробно описали испытание и оптимальную конструкцию источника с электронным ударом. Бронгерсма и Мал [21] использовали источник типа колутрон [22], а Зурмеер и др. [23, 24] — источник Нира [25]. Все эти источники, кроме нировского, предназначены для получения больших токов. Сообщалось, что дуоплазматрон и газоразрядный источник с осциллирующими электронами имеют разброс по энергиям ~ 10 эВ [19], тогда как для колутрона и источника, описанного в работе [20], эта величина значительно меньше (≤ 1 эВ). Подробное описание и сравнение ионных источников для различных целей можно найти в работах [18, 19, 26, 27, 83].

В. Вакуумная система и камера рассеяния

Для наблюдения рассеяния медленных ионов необходим хороший вакуум, лучше, чем для работы при высоких энергиях. В камере рассеяния во время эксперимента должно поддерживаться давление $\sim 1 \cdot 10^{-9}$ мм рт. ст. и ниже, так как метод настолько чувствителен к состоянию поверхности, что адсорбированные слои остаточных газов могут существенно снизить выход рассеянных ионов с анализируемой поверхности твердого тела. При анализе состава «практических», или технических, образцов давление остаточных газов должно быть доведено до минимума путем соответствующей откачки и предварительного обезгаживания стенок камеры. При исследовании структуры поверхности необходимо также иметь возможность очищать поверхность мишени *in situ*, поддерживать ее упорядоченность путем отжига, а при адсорбционных измерениях — вводить контролируемые количества газов.

Необходимо обеспечить откачку не только самой камеры рассеяния, но и еще одной или нескольких частей системы (фиг. 3). В сверхвысоковакуумной установке, изображенной на фиг. 3, имеются два сорбционных насоса для предварительной откачки, ртутный диффузионный насос для обезгаживания, титановый сорбционно-ионный насос для откачки после обезгаживания и электроразрядный насос для поддержания достигнутого предельного вакуума ($\leq 1 \cdot 10^{-9}$ мм рт. ст.). В ионном источнике и в системе дифференциальной откачки применяются паромасляные насосы. Требуемая быстрота откачки определяется в основном: а) необходимостью быстрой откачки после смены образцов; б) газовыделением при нагревании мишени и в) поступлением инертного газа за счет самого ионного пучка.

Иные системы, созданные различными экспериментаторами [20, 21, 23], в общем аналогичны рассмотренной, хотя и отличаются деталями вакуумных узлов. Промышленная установка [28], которой пользуются в ряде заводских лабораторий для анализа поверхностей [29, 30], не имеет системы дифференциальной откачки между источником и мишенью. Вся установка откачивается до 10^{-9} мм рт. ст., после чего заполняется до давления 10^{-5} мм рт. ст. инертным газом, необходимым для получения пучка, тогда как удаление активных газов продолжается при помощи титанового насоса и ловушки, охлаждаемой жидким азотом.

Г. Электростатический анализатор и детектор ионов

Энергетическое распределение рассеянных ионов обычно определяется при помощи электростатического анализатора (ЭСА), который действует как фильтр отношений энергии

к заряду q . При ступенчатом или плавном изменении напряжения на пластинах анализатора в нужном интервале через анализатор проходят рассеянные ионы с соответствующим отношением E_1/q , которые и регистрируются детектором за выходной щелью. Для секторного ЭСА соотношение между энергией частиц и анализирующим напряжением таково: $E_1/q = (V_a R)/(2d)$, где E и q — кинетическая энергия и заряд проходящих ионов, V_a — разность потенциалов между пластинами, R — средний радиус пластин и d — расстояние между ними. Внешняя пластина поддерживается при потенциале $+V_a/2$, а внутренняя — при потенциале $-V_a/2$, так что потенциал во всех точках средней траектории в анализаторе равен потенциалу земли. При радиусе анализатора 10 см и расстоянии между пластинами 0,5 см однозарядные рассеянные ионы с энергией 100 эВ будут проходить через него при $V_a = 10$ В. Через анализатор будут проходить также двухзарядные ионы того же рода с энергией 200 эВ и любые другие ионы с отношением $E_1/q = 100$ В. Но такая неоднозначность обычно не составляет серьезной проблемы. Она сводится к появлению малых дополнительных максимумов, обусловленных двухзарядными ионами первичного пучка, и побочных максимумов при малых E/q , соответствующих различным ионам, десорбировавшимся с поверхности мишени под действием ионного пучка.

Разрешение анализатора по энергии $\Delta E/E$ зависит прежде всего от отношения суммы ширин щелей к радиусу анализатора и от самой выбранной энергии. Обычно оно лежит в интервале (0,01—0,03) E_1/q , причем нижнее значение определяется выбранным телесным углом (скоростью счета). В ЭСА самого распространенного типа зависимость разрешения от E_1 приводит к некоторому искажению спектра, ибо «энергетическое окно» анализатора пропорционально энергии проходящих ионов. Такое искажение легко скорректировать при сравнении пиков различных энергий [31], хотя статистика счета не может быть нормализована. Бронгерсма и Мал [21] применили более сложный анализатор, основанный на схеме Кайятта и Симпсона [32], в которой рассеянные ионы перед входом в анализатор тормозятся до малой фиксированной энергии. После анализа они вновь ускоряются до 5 кэВ и лишь после этого попадают на детектор. Известны различные конструкции анализаторов. Юз и Рожанский [33] показали, что анализатор с пластинами, искривленными по дуге 127° , обеспечивает фокусировку в выходной щели в плоскости кривизны анализатора. Подробное описание такого анализатора, установленного в камере рассеяния на поворотном столике, дано в работе Вайтли и Колдуэлла [34]. Зурмеер [24] провел подробный расчет такого анализатора с углом сектора 85° , расположенного вне камеры рассеяния. Вол-

льник [35] опубликовал результаты расчетов траекторий, распределения краевых полей, фокусирующих свойств и т. д. для различных типов ЭСА. Нихус и Бауер [36] недавно сообщили об интересной комбинированной установке для спектрометрии рассеяния ионов и спектроскопии оже-электронов. В ней промышленный анализатор типа цилиндрического зеркала, предназначенный для оже-анализа, путем изменения полярности анализирующего напряжения переключается на анализ ионов малых энергий.

Скорость счета сильно зависит от точной наводки анализатора на место падения пучка на мишень. Необходима тщательная предварительная юстировка во время сборки, но нужно предусматривать и механическую регулировку для улучшения наводки анализатора на мишень в ходе опыта [34].

В качестве детекторов рассеянных медленных ионов обычно используются электронные умножители, либо каналные, либо диодные (с диодами из сплава $Cu-Be$). Если детектор устанавливается в сверхвысоковакуумной камере, то он должен допускать прогрев. Поскольку для таких умножителей, как правило, характерно быстрое уменьшение эффективности детектирования при энергии ионов ниже ~ 2 кэВ, ионы, выходящие из щели анализатора, необходимо ускорять, подавая на входной электрод умножителя отрицательный потенциал 3000 В.

Электронное оборудование для сбора данных может быть весьма простым. Наиболее важные его блоки — два спаренных хорошо стабилизированных выпрямителя (один — источник положительного, а другой — отрицательного напряжения) для анализатора вместе с предусилителем, основным усилителем, цифровым счетчиком и реле времени для счета импульсов детектора. Если ток пучка стабилен, то, чтобы получить спектр, можно изменять напряжение на анализаторе малыми ступенями и считать число ионов после каждой ступени. В случае же флуктуирующего тока можно нормализовать дозу ионов, пользуясь интегратором тока пучка и счетчиком, как говорилось ранее. Но чаще применяется более удобная комбинация интенсивметра, одноканального анализатора и блока автоматической развертки напряжения с двухкоординатным самописцем [20, 21, 28], а автоматические системы сбора и обработки данных могут обеспечивать автоматическое сканирование напряжения анализатора, печатание выходных данных на бумаге или регистрацию их на перфоленте, вычерчивание спектров и т. д. [24].

В зависимости от предполагаемых исследований в камеру рассеяния вводят дополнительные устройства, необходимые в этих условиях: гониометрический держатель мишени с двумя осями вращения образца; систему нагрева мишени тепловым излучением, электронной бомбардировкой или проходящим

током; отдельную ионную пушку для очистки мишени ионной бомбардировкой; оптику для наблюдения дифракции медленных электронов; устройство для электронной оже-спектроскопии; масс-спектрометр для ВИМС-анализа; термокатод для нейтрализации электронами заряда, создаваемого на диэлектрических мишенях ионным пучком.

III. РАССЕЯНИЕ ИОНОВ

А. Кинематика

Важным выводом из ранних работ, упомянутых во введении, было то, что четкие пики в спектре рассеяния медленных ионов возникают в результате простых парных столкновений между падающими ионами и отдельными атомами кристаллической решетки, причем остальная решетка играет малую роль или вообще не играет никакой роли. Попытки обнаружить отклонения от такого поведения при энергиях ниже 100 эВ оказались неудачными [11]¹⁾. Кроме того, и потери энергии, обусловленные электронными переходами в процессе соударения, были настолько малы, что не обнаруживались в большинстве экспериментальных систем. Поэтому, если ион с массой M_1 и начальной энергией E_0 рассеивается на атоме мишени с массой M_2 на угол θ_L (фиг. 1), его энергия E_1 определяется соотношением²⁾, которое вытекает из законов сохранения кинетической энергии и импульса:

$$\frac{E_1}{E_0} = \frac{M_1^2}{(M_1 + M_2)^2} \left\{ \cos \theta_L + \left(\frac{M_2^2}{M_1^2} - \sin^2 \theta_L \right)^{1/2} \right\}^2. \quad (1)$$

В случае угла рассеяния 90° , часто используемого на практике, это равенство принимает вид

$$\frac{E_1}{E_0} = \frac{M_2 - M_1}{M_2 + M_1}. \quad (2)$$

Таким образом, шкала энергий совпадает со шкалой масс атомов, находящихся на поверхности мишени, и более высокая энергия соответствует большей массе.

¹⁾ Вопросы о рассеянии ионов при энергиях менее 100 эВ, когда в принципе могут иметь место непарные соударения и проявляться связи частиц в кристалле, а также о роли неупругих процессов в рассеянии нуждаются в дальнейшей разработке — *Поим ред*

²⁾ Формула справедлива при $M_2 > M_1$. В противном случае существует предельный угол рассеяния, меньший 90° , а энергия E_1 оказывается неоднозначной функцией угла θ (в фигурных скобках вместо знака $+$ появляется \pm ; см., например, [81]). — *Прим. ред.*

Б. Выход рассеяния

Хотя идентификация атомов мишени сравнительно проста и требует лишь строгого определения энергии первичного пучка и точного анализа энергий рассеянных ионов, количественная оценка числа атомов мишени несколько сложнее. Выход рассеяния зависит как от числа атомов мишени, так и от дифференциального сечения рассеяния $d\sigma(\theta)/d\omega$ для столкновения ион — атом мишени и от вероятности P_i того, что рассеянная частица сохранит свое зарядовое состояние. Сечение рассеяния в свою очередь является функцией потенциала взаимодействия $V(r)$ между ионом и атомом мишени, который, как правило, при малых энергиях точно не известен в отличие от интервала энергий порядка мегаэлектронвольт, где применим простой кулоновский потенциал, определяемый предэкспоненциальным множителем в уравнении (3). Кроме того, ионные доли P_i , или Y^+/Y , известны лишь для некоторых комбинаций и только при энергиях ниже ~ 4 кэВ. Но если эти величины известны, то выход рассеяния ионов в единицу телесного угла ω должен определяться выражением вида $dn/d\omega = n_0 N P_i (d\sigma(\theta)/d\omega)$, где n_0 — число частиц, упавших на поверхность мишени во время измерений, n — число рассеянных частиц, N — плотность атомов мишени в доступной для рассеяния глубине, а другие величины — определенные ранее. Важно, очевидно, ограничение N «доступной глубиной» метода (один-два моноатомных слоя). Атомы, лежащие глубже, не будут чувствоваться.

Если потенциал взаимодействия известен или выбран из каких-либо соображений, то дифференциальное сечение рассеяния можно вычислить методами классической механики [37, 38]. Расчет может оказаться и совсем простым, и весьма сложным в зависимости от формы выбранного потенциала. При анализе химического состава методом рассеяния медленных ионов [11, 16, 29] часто использовались сечения рассеяния, вычисленные на основе экранированного по Бору кулоновского потенциала. Этот потенциал записывается в виде

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2}{r} e^2 \exp\left(-\frac{r}{a}\right), \quad (3)$$

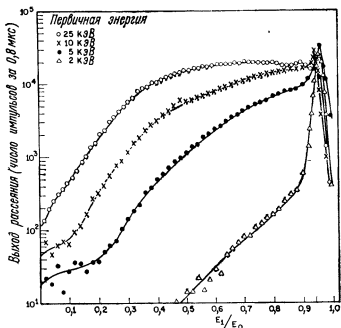
где r — межатомное расстояние, $a = a_0 (Z_1^{1/2} + Z_2^{1/2})^{1/2}$ — радиус электронного экранирования и $a_0 = 0,53$ А — радиус первой боровской орбиты атома водорода. Эверхарт и др. [39] опубликовали таблицы, из которых можно получить различные сечения рассеяния. Более подробные сводки аналогичных данных, обеспечивающие более надежную интерполяцию, вместе с критериями их применимости представлены в работе Бинхэма [40].

Хейланд и Таглауер для анализа как состава, так и структуры поверхности пользовались потенциалом Борна—Майера $V(r) = A \exp(-br)$ [41—43]. Таблицы параметров A и b для всех элементов рассчитаны Абрагамсоном [44]. Так как этот потенциал не содержит кулоновского множителя $Z_1 Z_2 e^2/r$, он не пригоден для описания отталкивания при близких столкновениях и применим только для более «мягких» соударений с большим прицельным расстоянием и малыми углами рассеяния (прицельное расстояние—это расстояние по перпендикуляру между начальным положением атома и траекторией первичного иона; данная величина—один из основных параметров в расчетах рассеяния). Бегеман и Бурс [45] в своих исследованиях структуры поверхности методом многократного рассеяния пользовались либо потенциалом Борна—Майера, либо потенциалом Фирсова в зависимости от того, была ли величина r больше или меньше 1 Å. Выбор наиболее подходящего потенциала осложняется неопределенностью в вероятностях нейтрализации в случае электростатического анализа энергий частиц; он в значительной мере облегчается, если измерен выход нейтральных атомов.

В. Нейтрализация ионов¹⁾

Как было отмечено во введении к данной главе, нейтрализация ионов играет очень важную роль в методе рассеяния медленных ионов. При энергиях ниже 5 кэВ рассеянные ионы, регистрируемые на выходе ЭСА, составляют лишь малую долю выхода рассеяния. Таким образом, эффективность использования выхода рассеяния невелика и существенно усложняется количественная интерпретация результатов, поскольку эффективность нейтрализации $(1 - P_i)$ может зависеть от многих параметров: от энергии ионов, материала мишени, природы адсорбированного атома и т. д. Но в то же время с эффектом нейтрализации связывают наиболее характерную особенность метода рассеяния медленных ионов—очень тонкую чувствительность к условиям на поверхности, ибо ионы, проникающие на глубину свыше одного или двух поверхностных слоев, нейтрализуются в большей степени, чем отраженные от поверхности. Спектр рассеяния медленных ионов с его четкими пиками очень резко отличается от спектров при высоких энергиях, в которых, как правило, наблюдается широкий хвост или фон при энергиях, не превышающих верхнего предела, соответствующего упругому рассеянию на атомах мишени. Этот фон часто маскирует пики элементов, более легких, чем атом материала мише-

¹⁾ См. также работы [84, 85]. — *Прим. ред.*



Фиг. 4. Спектры ионов ${}^4\text{He}^+$, отражающихся от поликристаллического золота при разных энергиях первичных частиц [16]

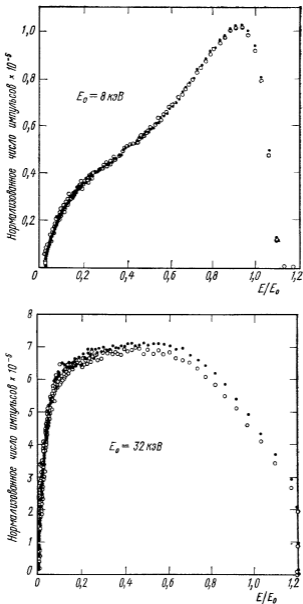
ни. Переход от одного типа спектров к другому показан на фиг. 4, где представлены данные по рассеянию ${}^4\text{He}$ на поликристаллическом золоте при четырех различных энергиях ионов. При $E_0 = 25$ кВ наблюдается широкий фон, обусловленный ионами, которые проникли в мишень и кроме уменьшения энергии при упругом обратном рассеянии претерпели потери и при движении в глубь образца и обратно. С уменьшением энергии первичных частиц этот фон быстро снижается и появляется острый поверхностный пик. Чтобы объяснить подобную закономерность, приходится предположить, либо что ионы, проникшие в глубь мишени, нейтрализуются более эффективно, чем предполагалось ранее, либо что полный выход рассеяния из-под поверхности неожиданно сильно уменьшается. Отметим, что закономерности модели нейтрализации существенно отличаются от поведения H и He при более высоких энергиях, когда, согласно и теоретическим [46, 47] и экспериментальным [31] данным, нейтрализация происходит при выходе частицы с поверхности и, по-видимому, не зависит от глубины, на которую она проникла. Для решения этого вопроса необходимы сведения о выходе рассеяния частиц в нейтральном состоянии, которых

спектры, полученные методом ЭСА, не дают. Методика, применяемая при более высоких энергиях ионов, не может быть использована при малых, так как кремниевые поверхностно-барьерные детекторы имеют слишком толстый мертвый слой.

Тем не менее проведенные недавно времяпролетные (ВП) эксперименты показывают, что свой вклад в характерную форму спектра рассеяния медленных ионов вносят оба рассмотренных механизма. В результате ВП-измерений, при которых регистрировались и нейтральные, и заряженные частицы [48], были получены энергетические спектры как нейтральных атомов, так и ионов. На фиг. 5 показаны спектры рассеяния He на поликристаллическом золоте при двух значениях энергий падающих ионов: 32 и 8 кэВ. Для каждого значения E_0 приведено по две кривые, одна для ионов вместе с нейтральными частицами и другая, проходящая несколько ниже, только для нейтральных. При $E_0 = 8$ кэВ выход рассеяния уменьшается во всей низкоэнергетической области, а изменения формы спектра при переходе от 8 к 32 кэВ аналогичны наблюдаемым на фиг. 4.

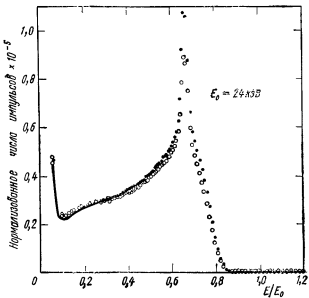
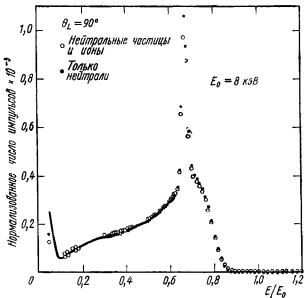
На фиг. 6 показаны спектры рассеяния Ag на золоте, также полученные ВП-методом. Здесь мы видим четкий поверхностный пик, соответствующий однократному рассеянию на атомах поверхности. На его высокоэнергетическом склоне имеется ступенька, обусловленная двукратным рассеянием, а в сторону низких энергий выход частиц уменьшается от пика до значения $E/E_0 = 0,1$, после чего вновь начинает возрастать, по-видимому, из-за вклада атомов отдачи золота, выбиваемых падающими ионами Ag. Эти спектры нейтральных атомов Ag тоже сходны с ионными спектрами при той же энергии E_0 [16], хотя пики в данном случае и не столь остры. Такие спектры подобны спектрам рассеяния Ag с энергией 16 кэВ на Au, которые В. М. Чичеров [49] получал, ионизируя рассеянные атомы Ag путем обдирки в He или H_2 и затем анализируя ионы Ag^+ при помощи ЭСА. Кроме того, уменьшение выхода при малых энергиях наблюдалось и для водорода при методе обдирки [50]. Форма таких спектров для одних нейтральных атомов и для нейтральных атомов вместе с ионами, конечно, не может быть объяснена эффектом преимущественной нейтрализации, за счет которой нейтральные атомы исключаются из части энергетического распределения. Но ее, по-видимому, можно удовлетворительно объяснить тем, что сечение рассеяния медленных ионов очень велико (например, при 10 кэВ оно равно $2,2 \cdot 10^{-18}$ см² для Ag на Au и $3,3 \cdot 10^{-19}$ см² для He на Au), и поэтому значительная часть пучка отклоняется от начального направления при прохождении каждого атомного слоя.

Расчеты [48], основанные на этом предположении и на некоторых других, более подходящих для He, чем для Ag, показы-



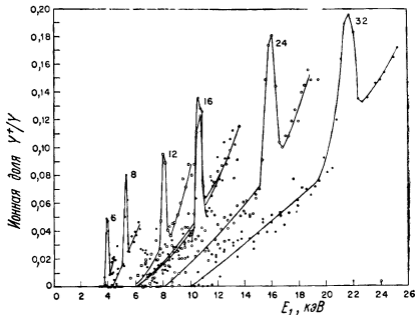
Фиг. 5 Энергетические спектры (полученные ВП-методом) рассеяния ионов ${}^4\text{He}$ на поликристаллическом золоте при двух значениях первичной энергии $E_0 = 8 \text{ кэВ}$ и $E_0 = 32 \text{ кэВ}$ и при $\theta_i = 90^\circ$ [48]

Темные точки — нейтральные атомы и ионы, светлые точки — только нейтральные атомы. Спектры нейтральных атомов были получены путем отклонения ионов из рассеянного пучка



Фиг. 6 Энергетические спектры (полученные ВП-методом) рассеяния ионов Ag на поликристаллическом золоте при двух значениях первичной энергии $E_0 = 8$ и $E_0 = 24$ кэВ и при $\theta_L = 90^\circ$ [48].

Темные точки — нейтральные атомы и ионы, светлые точки — только нейтральные атомы



Фиг. 7. Ионная доля, т. е. отношение (ионы)/(ионы + нейтральные атомы), для рассеяния ионов аргона на полукристаллическом золоте при разных энергиях первичных частиц: $E_0 = 6, 8, 12, 16, 24, 32$ кэВ ($\theta_L = 90^\circ$) [48]

вают, что данный эффект может вызвать спад кривых при малых энергиях, аналогичный наблюдаемому для He (фиг. 5). Эта модель предсказывает также новое возрастание при более высоких энергиях (100 кэВ и более), наблюдающееся экспериментально. Для Ag расчетные кривые не столь хорошо согласуются с экспериментальными, в основном из-за того, что в расчетах не учтено многократное рассеяние, но эффект ослабления пучка должен быть в этом случае еще более существенным.

И все же, хотя такой эффект ослабления пучка, по-видимому, сильно влияет на спектр, существенна и преимущественная нейтрализация ионов, проникающих вглубь. На фиг. 7 представлены кривые зависимости ионной доли Y^+/Y (отношения выхода ионов к выходу ионов и нейтральных атомов) рассеянного Ag от энергии рассеяния при нескольких значениях первичной энергии. Кривые были построены на основании энергетических спектров, аналогичных изображенным на фиг. 6. Каждая кривая имеет максимум при энергии, соответствующей однократному рассеянию на поверхностных атомах золота ($E/E_0 \approx$

$\approx 0,66$). Высокоэнергетическая ветвь каждой кривой представляет ионы, которые рассеялись дважды вблизи поверхности, а низкоэнергетическая ветвь должна представлять частицы, проникшие более глубоко. Высота пиков Y^+/Y растет с увеличением энергии, как и должно быть, если ионы нейтрализуются преимущественно при выходе с поверхности, так как для более медленных ионов этот процесс более эффективен. Эти данные прямо указывают на наличие зависимости нейтрализации от длины пробега в объеме твердого тела: при любом значении энергии низкоэнергетическая ветвь кривой, соответствующей $E_0 = 32$ кэВ, лежит ниже всех других кривых, а пик каждой кривой, обусловленный однократно рассеянными частицами, выше ветви двукратного рассеяния, хотя двукратно рассеянные частицы вышли с большими энергиями [51]. Если бы не было зависимости нейтрализации от глубины, то не было бы ни пиков, ни вертикального разделения кривых, соответствующих разным первичным энергиям, как это действительно наблюдается для легких ионов больших энергий [31]. На кривых ионной доли для He при этих энергиях нет четко выраженных пиков; но возможно, что при более низких энергиях и лучшем энергетическом разрешении выявится структура, которая яснее укажет на зависимость от глубины. В этом интервале энергий ионная доля однократно рассеянного He (0,01—0,04) меньше, чем для Ag (0,04—0,20).

Детально процесс нейтрализации как внутри, так и вне твердого тела еще не выяснен. Для нейтрализации иона вне твердого тела при выходе с поверхности рассматривались [11, 51, 52] такие механизмы, как оже-переходы и резонансные переходы [53, 54]; оба эти механизма приводят к экспоненциальной зависимости ионной доли от скорости выходящей частицы:

$$\frac{Y^+}{Y} = e^{-v_0/v_{\perp}}, \quad (4)$$

где v_0 — некая характерная скорость, а v_{\perp} — составляющая скорости частицы, перпендикулярная поверхности (т. е. предполагается зависимость от угла выхода [51]).

Влияние природы атомов мишени было продемонстрировано на примере серы S, адсорбированной на Ni [41]. Для ионов N^+ с энергией 1 кэВ нейтрализация при рассеянии на атомах серы была примерно в 7 раз меньше, чем при рассеянии на атомах никеля.

Нейтрализация остается важной областью дальнейших экспериментальных и теоретических исследований (см. добавление, сделанное при корректуре, стр. 132).

IV. АНАЛИЗ СОСТАВА ПОВЕРХНОСТИ¹⁾

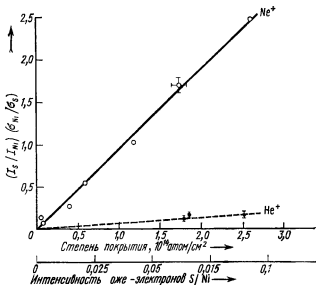
А. Калибровка

В силу сказанного выше об эффективности нейтрализации и сечениях рассеяния при количественном анализе приходится проводить калибровочные измерения с использованием эталонов и данных, полученных другими методами. Конечно, важным фактором является зависимость выхода рассеяния от плотности атомов мишени. Желательна линейная зависимость, но она не всегда обеспечивается из-за малой зондируемой глубины. Смит [11] установил линейную связь между выходом рассеяния и покрытием для серии сплавов Au—Ni. Болл и др. [16] измеряли выход рассеяния Ne и Ag на золотых пленках на кремнии, плотность которых определялась путем нейтронной активации. Для образца, который содержал, согласно данным нейтронной активации, 10^{12} атом/см² ($\sim 10^{-3}$ монослоя), был оценен предел обнаружения золота, равный $7 \cdot 10^9$ атом/см²·импульс. Но выход рассеяния для образца с $3,6 \cdot 10^{15}$ атомов/см² соответствовал значению $1,6 \cdot 10^{11}$ атомов/см²·импульс, т. е. число импульсов на один атом золота для образца с покрытием в 4 моноатомных слоя оказалось меньше. Было высказано предположение, что золотая пленка в этом случае не была сплошной, а состояла из выпуклых островков, более толстых, чем зондируемая пучком глубина.

В случае атомов S и O, адсорбированных на Ni в виде субмонослойного покрытия, Таглауер и Хейланд [41, 55] установили линейную зависимость интенсивности рассеяния от покрытия. Некоторые из их результатов приведены на фиг. 8, где построен график зависимости высоты пиков S/Ni от числа атомов S на поверхности, которая определялась методом оже-спектроскопии. При измерениях же методом оже-спектроскопии проводилась калибровка с радиоактивными изотопами [56]. На основании полученной линейной зависимости авторы делают вывод, что эффективность нейтрализации не зависит от степени покрытия. Пределы обнаружения атомов S и O на никеле оцениваются ими в 10^{-3} — 10^{-4} монослоя. В результатах для серы была обнаружена довольно удивительная особенность — большая разница в отношениях S/Ni при рассеянии Ne и He. Она может быть обусловлена различием в экранировании Ni атомами S, которое должно быть более значительным в случае Ne.

Нихус и Бауер [36] обнаружили весьма существенные отступления от линейности для O и Be, адсорбированных на W. Они высказали предположение, что наблюдаемое в случае кислорода более медленное, чем линейное, возрастание сигнала с

¹⁾ См также работы [86—88]. — *Прим. ред.*



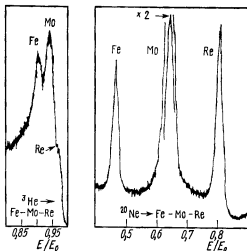
Фиг. 8. Относительная интенсивность $(I_s/I_{Ni}) \sigma_{Ni}/\sigma_s$ рассеяния ионов Ne^+ и He^+ на никеле с адсорбированным слоем серы ($E_0 = 1000$ эВ, $\theta = 60^\circ$, $\psi = 30^\circ$) в зависимости от плотности слоя серы [41].

Степень покрытия определялась методом оже-спектроскопии ($E_e = 2000$ эВ, $i_e = 50$ мкА, $E_{Ni} = 62$ эВ, $E_s = 150$ эВ) с применением калибровки Пердеро [56]. Сечения рассеяния были рассчитаны с использованием потенциала Вorna—Майера.

ростом плотности покрытия обусловлено эффектом нейтрализации, связанным с изменением работы выхода, которое вызывается адсорбцией этого газа.

Б. Технические приложения

Обратимся к приложениям технического плана. На фиг. 9, взятой из работы Мак-Кинни и Лейса [57], представлены результаты анализа химического состава поверхности горячекатаного образца сплава Fe—Mo—Re. Анализ проводился при помощи пучков $^3\text{He}^+$ и $^{20}\text{Ne}^+$. Нетрудно видеть, что в случае более тяжелых ионов выше разрешение по массам. В спектре ионов $^3\text{He}^+$ пики Fe и Mo разрешены, но на месте Re наблюдается лишь небольшая ступенька, тогда как в спектре ионов $^{20}\text{Ne}^+$ в согласии с равенством (2), все три пика четко разрешены. Названные выше авторы отмечают также характерное для ^{20}Ne отсутствие низкоэнергетического фона в противоположность спектру ^3He . Это различие, очевидно, связано с эффектом ослабления пучка, упоминавшимся в разд. III, п. «В». Для легких

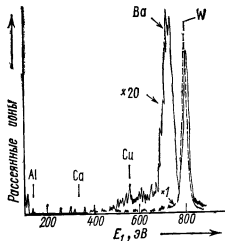


Фиг. 9 Спектры обратного рассеяния ионов ${}^3\text{He}^+$ и ${}^{20}\text{Ne}^+$ на образце сплава Fe—Mo—Re при первичной энергии 1,5 кэВ [57].

элементов, таких, как ${}^{12}\text{C}$ и ${}^9\text{Be}$, не может быть использовано рассеяние ${}^{20}\text{Ne}$ на угол 90° и более, но с He разрешение по массам вполне удовлетворительно. Те же авторы сообщают и о более высокой чувствительности с ионами ${}^3\text{He}^+$, нежели с ионами ${}^4\text{He}^+$. По-видимому, это обусловлено более высокой скоростью и большей ионной долей ионов ${}^3\text{He}^+$ при заданной энергии.

На фиг. 10 представлены для примера результаты исследования методом рассеяния ионов с энергией 1 кэВ процесса активации термоэлектронного катода [58]. Катод сделан из пористого вольфрама, пропитанного смесью окислов Al_2O_3 , BaO и CaO . При комнатной температуре (штриховая кривая) в спектре имеется лишь сильный пик вольфрама и слабые пики остальных элементов. После активации прогревом при 1165°C и при сохранении этой температуры в спектре появляется пик Ba, превышающий пик W, а также небольшие пики Cu, Ca и Al. Барий, вышедший на поверхность, как считается, и ответствен за увеличение электронной эмиссии. Медь же является загрязнением. Пики W и Ba приблизительно в 20 раз меньше первоначального пика W. Авторы работы объясняют это нейтрализацией рассеянных ионов Ne^+ в электронном облаке, окружающем нагретый катод.

К другим видам технических применений относятся: анализ пассивированных железохромовых нержавеющей сталей [59], кислородных загрязнений в электролитических покрытиях [30]



Фиг. 10. Энергетические спектры рассеяния ионов $^{20}\text{Ne}^+$ на барированном вольфрамовом катоде [58]. Штриховая линия — катод очищенный распылением, перед активацией; сплошная линия — активированный катод, нагретый до температуры 1165° .

и измерение глубинных профилей структур TiO_2 (200 Å) — Au (175 Å) — стекло [60]. В перечисленных и в большинстве других приложений метода результаты обычно носят качественный или полуколичественный характер с основным акцентом на тонкую чувствительность по глубине.

V. СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ

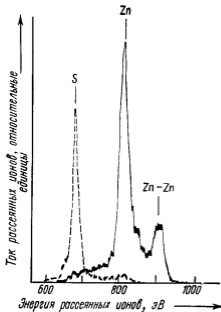
A. Эффекты экранировки (затенения)

Чувствительность рассеяния медленных ионов к условиям на поверхности лежит в основе возможных применений явления для исследования структуры поверхности, одни из которых уже были осуществлены, а другие ожидают дальнейшего усовершенствования метода. В ранних опытах, упомянутых во введении (например, с CO на Ni и с полярными гранями CdS), использовался эффект «затенения», или подавления, пика элемента A из-за того, что над атомом A располагается атом B.

Недавно был поднят вопрос об абсолютной идентификации полярных граней у не обладающих центральной симметрией кристаллов, таких, как ZnS и CdS. Первоначально эта задача решалась методом аномального рассеяния рентгеновских лучей [61], а позднее — более простым способом исследования фигур травления [62]. Но пересмотр на основе квантовой теории поля критериев оценки аномального рассеяния рентгеновских лучей вызывает сомнения в первоначальной интерпретации с позиций классической теории. Самые ранние результаты с рассеянием медленных ионов [10] на таких материалах, как CdS, согласо-

Фиг. 11 Спектры рассеяния ионов $^{20}\text{Ne}^+$ на двух противоположных гранях (111) монокристалла ZnS [63]

Использовано зеркальное отражение ионов $^{20}\text{Ne}^+$ с энергией 1000 эВ; угол рассеяния равен 45° .



вались с более старым предсказанием, хотя в спектрах, полученных для ионов Ne^+ с энергией 2 кэВ, отношение Cd/S было больше единицы (3,2 и 1,7) для обеих граней кристалла. Данные более позднего времени для ZnS, полученные Бронгерсмой и Малом [63], представлены на фиг. 11. Поверхность, идентифицированная по фигурам травления как грань, оканчивающаяся атомами Zn, действительно дает большой пик однократного рассеяния на атомах Zn, меньший пик двукратного рассеяния на этих же атомах и не дает никаких признаков S. В спектре для противоположной грани наблюдается отчетливый пик S, небольшой горб двукратного рассеяния и только намек на рассеяние на Zn. Таким образом, данными рассеяния He первоначальная идентификация для ZnS, а также и CdS была полностью подтверждена.

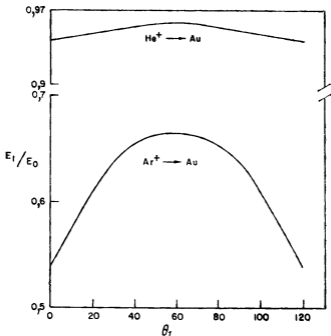
Рассеяние медленных ионов и дифракция медленных электронов, по-видимому, хорошо дополняют друг друга. Метод дифракции медленных электронов (ДМЭ) уже давно применяется для определения симметрии и пространственного размещения поверхностных атомов, но лишь недавно и после довольно трудных расчетов на ЭВМ он дал информацию о размещении инородных частиц по отношению к поверхностным атомам материала мишени [64]. Хейланд и Таглауер [42] методом рассеяния ионов Ne^+ с энергией 600 эВ в сочетании с ДМЭ исследо-

вали поверхностную топографию кислорода на грани (110) никеля. Было получено хорошо известное ДМЭ-изображение (2×1), для которого было предложено по крайней мере две различные поверхностные структуры. В экспериментах по рассеянию ионов затененные атомы Ni кислородом при нескольких углах падения ионов было интерпретировано как подтвержденные модели, согласно которой каждое второе место в верхних рядах (110) атомов Ni занято атомами кислорода [65]. Измерения Бронгерсмы и Титена [66], проведенные недавно на грани (100) никеля, позволили установить, что атомы кислорода размещаются над никелем на расстоянии 0,9 Å. В этом случае одних качественных эффектов затенения было недостаточно и потребовалась техника моделирования на ЭВМ.

Б. Двукратное и многократное рассеяние, анализ поверхностных дефектов

Ту информацию о составе и структуре поверхности, о которой говорилось выше, давали в основном пики однократного рассеяния. Но процессы двукратного и многократного рассеяния могут внести в спектры дополнительные особенности и прежде всего в случае тяжелых ионов и их рассеяния вперед. Такими дополнительными особенностями могут быть простые ступеньки в случае поликристаллических мишеней (фиг. 6) и отчетливые пики, если изучается поверхность монокристалла (фиг. 11).

В спектрах рассеяния аргона на поликристаллическом золоте (фиг. 6) у пиков имеются ступеньки в высокоэнергетической области, обусловленные двукратным рассеянием вблизи поверхности; подобные ступеньки наблюдались и в спектрах, зарегистрированных при помощи ЭСА [16]. Основной пик (при $E/E_0 = 0,66$) образуется в результате однократного рассеяния на 90° , однако некоторая часть ионов может попасть в детектор после рассеяния на двух атомах; вероятность этого меньше, но не пренебрежимо мала. Если такое рассеяние происходит в одной плоскости или вблизи нее, то полные потери энергии будут меньше, чем при однократном рассеянии на 90° , в чем можно убедиться, дважды применив формулу (2). На фиг. 12 показано, насколько энергия в случае двойного рассеяния в одной плоскости может превышать энергию частиц при однократном рассеянии в случае ионов Ag^+ и He^+ , направляемых на Au ($\theta = 120^\circ$). В случае аргона энергетический интервал между двумя пиками значителен, а сечение двукратного рассеяния достаточно велико, так что ступеньки последнего легко обнаруживаются. Многократные столкновения, не лежащие в одной плоскости, могут создавать частицы с любыми энергиями ниже $0,66E_0$. В случае He на золоте потери энергии как при однократном, так и при

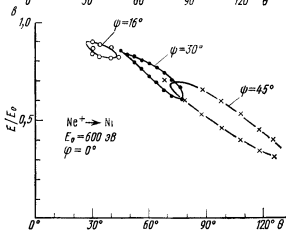
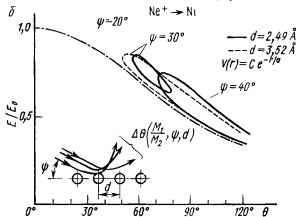
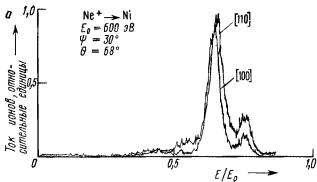


Фиг. 12. Энергия ионов Ag^+ и He^+ , испытавших двукратное рассеяние на атомах золота, отнесенная к начальной энергии частиц [16]

Рассеяние происходит в одной плоскости. Величина θ_1 — угол первого рассеяния, угол второго рассеяния равен $120^\circ - \theta_1$.

двукратном рассеянии малы, мала и их разность. Кроме того, сечения рассеяния в этом случае невелики и выделить ступеньку двойного рассеяния очень трудно. В работе [67] были измерены семейства спектров рассеяния Ne, Ag, Kг и Хе на поликристаллических образцах золота и меди, показывающие возможный вклад двойного и многократного рассеяния, который нужно учитывать при анализе состава материала.

При рассеянии на поверхностях монокристаллов регулярное расположение атомов вдоль поверхностных рядов атомов приводит к еще более интересным закономерностям многократного рассеяния. В последние годы заметное внимание теоретиков и экспериментаторов привлекла модель атомных цепочек, введенная Кивилисом и др. [68]. В ней рассматривается рассеяние ионов в условиях, когда плоскость падения и отражения совпадает с низкоиндексными рядами атомов по поверхности. Примеры явления показаны на фиг. 13 для случая рассеяния ионов Ne^+ на монокристалле никеля. На фиг. 13,а изображены два



Фиг. 13. «Эффект цепочки» в ионном рассеянии [43].

a — энергетические спектры рассеяния ионов $^{20}\text{Ne}^+$ на грани [110] или [100] никеля. Траектории ионов направлены вдоль кристаллических направлений [110] или [100]. *b* — результаты численных расчетов «эффекта цепочки». Штрих-пунктирная линия описывает рассеяние при одно-кратных столкновениях с энергией E_1 , определяемой равенством (1) *в* — экспериментальные данные о рассеянии вдоль цепочек [110] при трех значениях угла падения ψ .

типичных энергетических спектра для рассеяния на двух разных поверхностных рядах в плоскости (110) Ni. В каждом спектре имеется основной пик при энергии, близкой к получаемой при однократном парном рассеянии, и меньший пик при более высокой энергии, который образуется в результате двух или большего числа последовательных столкновений с рассеянием на меньшие углы и меньшей потерей энергии. Моделирование на ЭВМ процесса многократного рассеяния дает двузначные кривые зависимости E/E_0 от угла рассеяния, показанные на фиг. 13, б; соответствующие экспериментальные данные приведены на фиг. 13, в. Штрих-пунктирная кривая на фиг. 13, б изображает случай однократных парных столкновений, а петли показывают, что в модели цепочек существуют две возможные комбинации актов парного рассеяния, которые приводят к одному и тому же углу рассеяния, но разным энергиям. Интересно то обстоятельство, что теория предсказывает наличие минимального и максимального углов рассеяния; это вызвано взаимным экранированием атомов в цепочке, т. е. доступными оказываются не все прицельные расстояния. Большие углы рассеяния, требующие меньших прицельных расстояний, ограничиваются из-за прикрывающего действия предшествующих в ряду атомов, а малые углы рассеяния оказываются ограниченными из-за отклоняющего действия последующих атомов. Рассеяние вне этих угловых пределов исключено, чем и обусловлено появление петель в ограниченном интервале углов θ . Как можно видеть из фигуры, на размер петли влияет угол падения ионов. При меньших углах падения больше экранирование. При больших углах падения ($40-45^\circ$) обрезаются лишь малые углы рассеяния, так как возможны и прямые попадания. При плотном размещении атомов (2,49 Å) вдоль направления (110) также увеличивается экранирование и, следовательно, укорачиваются петли. На фиг. 13, в это не показано, хотя в действительности наблюдалось. Эти экспериментальные данные, в самых общих чертах согласуясь с результатами численных расчетов, выполненных с использованием потенциала Борна — Майера, в то же время заметно расходятся с ними. Лучшее согласие дают более новые расчеты с применением потенциала Мольера [69].

Рассеяние на углы вне разрешенных теоретических пределов приписывают [51, 70] поверхностным дефектам, т. е. рассеянию на атомах, не имеющих в соответствующих положениях соседних атомов, которые могли бы отклонить приближающуюся или уходящую частицу. Широкие исследования влияния дефектов на рассеяние атомными цепочками провели Бегеманн и Бурс [45]; они связали заметные изменения в форме петель на кривых $E(\psi)$ как с выступающими или западающими ступеньками на поверхности, так и с отдельными вакансиями в рядах

атомов. Таким образом, исследуя рассеяние на цепочках атомов, в принципе можно изучать зародышеобразование и рост пленок, а также влияние поверхностных ступенек на катализ. Для большей эффективности такого метода необходимо учитывать тепловые колебания кристаллической решетки [71].

Более полный обзор по вопросу о многократном рассеянии можно найти в статье Зурмеера и Бурса [72].

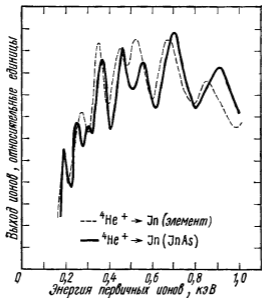
VI. ВЫВОДЫ

Рассеяние медленных ионов в диагностике поверхности можно использовать для качественного и полуколичественного анализа состава широкого набора материалов и, в частности, для решения задач, требующих высокой поверхностной селективности (монослойной). Для расширения же возможностей количественного анализа таким методом потребуются обширная калибровка по эталонным образцам, которая необходима и для большинства других методов анализа поверхности, а также измерения вероятностей нейтрализации и сечений рассеяния. Во всех этих направлениях достигнуты определенные успехи. В приложениях для исследования структуры поверхности путем упрощенного рассмотрения эффектов затенения получены четкие решения некоторых задач, и ведутся дальнейшие разработки в этом направлении на основе численных расчетов. Теоретические и экспериментальные исследования рассеяния на цепочках атомов дают основание ожидать, что это явление найдет применение при анализе дефектов поверхности. Измерения рассеяния медленных ионов могут проводиться в той же самой сверхвысоковакуумной камере, где проводятся и измерения другими методами, и разные методы часто дают взаимно дополняющую информацию.

Добавление, сделанное в корректуре¹⁾

Большую ясность в вопрос о механизмах нейтрализации при рассеянии медленных ионов совсем недавно внесла работа Эриксона и Смита [73]. Эти авторы наблюдали осцилляции выхода рассеянных ионов в зависимости от энергии первичных ионов He^+ , при рассеянии на нескольких элементах, в том числе и на индии, характерные результаты для которого приведены на фиг. 14. Данное явление объясняют осцилляциями вероятности нейтрализации, аналогичными наблюдавшимся в газах Зимбой и др. [74]. Если построить график зависимости выхода рассея-

¹⁾ Добавление, сделанное автором в корректуре английского издания книги. — Прим ред.



Фиг 14 Осцилляции выхода рассеянных ионов He^+ на индии в зависимости от начальной энергии (при $\theta_L = 90^\circ$) [73].

Для удобства сравнения кривая для In в соединении InAs построена в вдвое большем масштабе

ния от обратной величины скорости $1/v$, которая пропорциональна времени взаимодействия, то пики располагаются почти эквидистантно. Полное теоретическое объяснение явления, особенно для ионов и атомов с большими Z , еще отсутствует, а качественное объяснение таково: происходит резонансная или квазирезонансная перезарядка частиц и, поскольку при высоких скоростях последнее время взаимодействия весьма мало ($\sim 10^{-16}$ с), электрон из нейтрального атома мишени, перескочив в ион, не успевает вернуться обратно. При меньших энергиях ионов и больших временах взаимодействия становятся возможными переходы электронов туда и обратно.

В связи с данным явлением возможен ряд интересных приложений рассеяния медленных ионов, одно из которых иллюстрируется кривыми фиг. 14. Наблюдающиеся различия в положении и числе пиков для индия в чистом виде и в химическом соединении говорят о том, что такие измерения могут дать информацию о химических связях. Те же авторы отметили также, что очень резкая разница в кривых для Pb и Bi дает возможность различать эти два элемента, которые из-за близкой их массы трудно различить по энергии рассеянных частиц.

Кроме He^+ , осцилляции наблюдались и для ионов Ne^+ и Ar^+ [73, 75, 89, 90]. Очевидно, что осцилляторный механизм — не единственный механизм нейтрализации медленных ионов, так как и для материалов мишеней, которые не дают осцилляций, наблюдается высокая степень нейтрализации. Следует учесть и другие процессы, упоминавшиеся выше (разд. III, п. «В») и характеризующиеся экспоненциальной зависимостью от $1/v$, а также и те, которые протекают внутри твердого тела. Но понимание того, что осциллирующий обмен зарядами может иметь место, должно значительно прояснить картину нейтрализации и помочь объяснить аномальные изменения выхода ионов. Правда, необходимо, чтобы в экспериментах не появлялись ложные осцилляции, обусловленные такими приборными факторами, как изменения интенсивности пучка и его положения на мишени.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор обязан Х. Бронгерсме, П. Малу, В. Шоутену и Дж. Тигтену; Дж. Мак-Кинни и Дж. Лейсу; Д. Смиту; Е. Таглауеру и В. Хейланду за разрешение использовать рисунки и данные их работ и Х. Бронгерсме, Д. Л. Мэлму и В. ван дер Вегу за ценное обсуждение и информацию. Приятно также поблагодарить проф. М. Спарнаайж и возглавляемую им группу сотрудников фирмы Philips Research Laboratory за гостеприимство, оказанное нам во время написания части работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Brunnee C., *Zs Phys*, **147**, 161 (1957)
2. Пакин Б. В. — *ЖЭТФ*, **42**, 313 (1962).
3. Машкова Е. С., Молчанов В. А. — *ДАН СССР*, **146**, 585 (1962).
4. Fluit J. M., Kistemaker J., Snoek C., *Physica*, **30**, 870 (1964).
5. Datz S., Snoek C., *Phys Rev.*, **A134**, 347 (1964). (Имеется перевод в виде приложения к переводу книги [6].)
6. Kaminsky M., *Atomic and Ionic Impact of Metal Surfaces*, Springer-Verlag, Berlin, 1965, pp. 237—263. (Имеется перевод Каминский М. Атомные и ионные столкновения на поверхности металла — М.: Мир, 1967)
7. Snoek C., Kistemaker J., *Advan. Electron Electron Phys.*, **21**, 67 (1965).
8. Mashkova E. S., Molchanov V. A., *Radiat. Eff.*, **16**, 143 (1972).
9. Smith D. P., *Journ Appl. Phys.*, **38**, 340 (1967).
10. Strehlow W. H., Smith D. P., *Appl Phys. Lett.*, **13**, 34 (1968).
11. Smith D. P., *Surface Sci.*, **25**, 171 (1971).
12. Rubin S., *Nucl. Instrum. Methods*, **5**, 177 (1959).
13. Davies J. A., Denhartog J., Eriksson L., Mayer J. W., *Can. Journ Phys.*, **45**, 4053 (1967)
14. Chu W. K., Mayer J. W., Nicolet M. A., Buck T. M., Amsel G., Eisen F., *Thin Solid Films*, **17**, 1 (1973).

15. Poate J. M., Buck T. M., в книге: *Experimental Methods in Catalytic Research*, eds. R., B. Anderson and P. T. Dawson, Academic Press, New York, 1975.
16. Ball D. J., Buck T. M., MacNair D., Wheatley G. H., *Surface Sci.*, 30, 69 (1972).
17. Wahlin L., *Nucl. Instrum. Methods*, 27, 55 (1964).
18. von Ardenne M., *Tabellen zur Angewandten Physik*, B and I, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1962, Ch. 3.
19. Wilson R. G., Brewer G. R., *Ion Beams with Applications to Ion Implantation*, Wiley, New York, 1973, pp 17—115
20. Grundner M., Heiland W., Taglauer E., I. P. P. Lab. Rep., Inst für Plasmaphysik, Garching, Munich 9, Sept 8. 1973.
21. Brongersma H. H., Mul P. M., *Surface Sci.*, 35, 393 (1973).
22. Menzinger M., Wahlin L., *Rev Sci Instrum*, 40, 102 (1969). (Имеется перевод: ПНИ, 1969, № 1, с. 106)
23. Suurmeijer E. P. Th., Boers A. L., Begemann S. H. A., *Surface Sci*, 20, 424 (1970)
24. Suurmeijer E. P. Th., диссертация, University of Groningen, The Netherlands, 1973
25. Nier A. O., *Rev. Sci. Instrum*, 18, 398 (1947).
26. Carter G., Colligon J. S., *Ion Bombardment of Solids*, Heinemann Educational Books, London, 1968, p 423
27. Dearnaley G., Freeman J. H., Nelson R. S., *Ion Implantation*, North-Holland, Amsterdam, 1973, Ch. 4.
28. Goff R. F., Smith D. P., *Journ Vac Sci. Technol*, 7, 72 (1970)
29. Honig R. E., Harrington W. L., *Thin Solid Films*, 19, 43 (1973).
30. Malm D. L., Vasile M. J., *Journ. Electrochem. Soc.*, 120, 1484 (1973)
31. Buck T. M., Wheatley G. H., Feldman L. C., *Surface Sci.*, 35, 345 (1973).
32. Kuyatt C. E., Simpson J. A., *Rev Sci Instrum*, 38, 103 (1967). (Имеется перевод: ПНИ, 1967, № 1, с. 106)
33. Hughes A. L., Rojansky V., *Phys Rev*, 34, 284 (1929).
34. Wheatley G. H., Caldwell C. W., Jr., *Rev. Sci. Instrum*, 44, 744 (1973). (Имеется перевод: ПНИ, 1973, № 6, с. 76)
35. Wollnik H., в книге: *Focusing of Charged Particles*, ed. A. Septier, Vol II, Academic Press, London, 1967
36. Niehus H., Bauer E., *Surface Sci.*, 47, 222 (1975).
37. Torrens I. M., *Interatomic Potentials*, Academic Press, New York, 1972.
38. Goldstein H., *Classical Mechanics*, Addison Wesley, Reading, Mass., 1950, Chap. 3 (Имеется перевод: Голдстейн Г. Классическая механика. Пер. с англ. 1 изд. — М.: Гостехиздат, 1957; 2 изд. — М.: Наука, 1975)
39. Everhart E., Stone G., Carbone R. J., *Phys. Rev*, 99, 1287 (1955).
40. Bingham F. W., *Sandia Res. Rep. No. SC-RR-66 506*, Clearing House for ed. Sci. and Tech. Into, NBS, U. S Dept. of Commerce, 1966
41. Taglauer E., Heiland W., *Appl. Phys. Lett.*, 24, 437 (1974).
42. Heiland W., Taglauer E., *Journ. Vac. Sci. Technol.*, 9, 620 (1972).
43. Taglauer E., Heiland W., *Surface Sci*, 33, 27 (1972).
44. Abrahamson A. A., *Phys. Rev.*, 178, 76 (1969).
45. Begemann S. H. A., Boers A. L., *Surface Sci.*, 37, 134 (1972).
46. Трубников Б. А., Явлинский Ю. Н. — ЖЭТФ, 25, 1089 (1967).
47. Brandt W., Sizmann R., *Phys. Lett.*, 37A, 115 (1971).
48. Buck T. M., van der Weg W. F., Chen Y.-S., Wheatley G. H., *Surface Sci.*, 47, 244 (1975).
49. Чичеров В. М. — Письма в ЖЭТФ, 16, 328 (1972).
50. Behrisch R., Eckstein W., Meischner P., Scherzer B. M. U., Verbeek H., в книге: *Atomic Collisions in Solids*, eds. S. Datz, B. R. Appleton, C D Moak, vol I, Plenum Press, New York, 1975, p. 315
51. van der Weg W. F., Bierman D. J., *Physica*, 44, 177 (1969).

52. *de Wit A. G. J., v. d. Schootbrugge G. A., Fluit J. M.*, Surface Sci, 47, 258 (1975).
53. *Cobas A, Lamb W. E*, Phys Rev, 65, 327 (1944)
54. *Hagstrum H. D.*, Phys Rev, 96, 336 (1954).
55. *Taglauer E., Heiland W.*, Surface Sci., 47, 234 (1975).
56. *Perdereau M.*, Surface Sci., 24, 239 (1971).
57. *McKinney J. T., Leys J. A.*, в книге: Proc. 8th Nat. Conf. Electron Probe Anal, New Orleans, Louisiana, August 13—14, 1973.
58. *Brongersma H. H., Schouten W.*, Acta Electron., 18, 47 (1975).
59. *McKinney J. T., Frankenthal R. P.*, Nat. Assoc. Corrosion Engineers Anaheim, California, March 22, 1973.
60. *Goff R. F.*, в книге: Proc. 5th Int Vacuum Cong. Amer. Vac. Soc, Boston, Mass., 1971.
61. *Coster D, Knol K. S., Prins J. A.*, Zs. Phys 63, 345 (1930)
62. *Warekois E. P., Lavine M C, Mariano A N, Gatos H C*, Journ Appl. Phys., 33, 690 (1962). [Исправления Journ. Appl. Phys., 37, 2203 (1966)]
63. *Brongersma H. H., Mul P M.*, Chem Phys Lett., 19, 217 (1973).
64. *Demuth J. E., Jepsen D. W., Marcus P.*, Phys. Rev. Lett., 31, 540 (1973).
65. *Germer L. H., MacRae A. U*, Journ Appl. Phys., 33, 2923 (1962).
66. *Brongersma H. H., Theeten J. B.*, Surface Sci., 54, 519 (1976)
67. *Sharma S P., Buck T. M.*, Journ Vas. Sci Technol, 12, 468 (1975).
68. *Кивилас В. М., Парилас Э. С., Тураев Н. Ю.* ДАН СССР, 173, 805 (1967).
69. *Heiland W., Schaffler H. G., Taglauer E.*, в книге [50], vol. II, p. 599.
70. *Dahl P., Sandager N.*, Surface Sci., 14, 305 (1969)
71. *Verhey L. K., Boers A. L.*, в книге [50], vol. II, p. 383.
72. *Suurmeijer E P Th., Boers A. L.*, Surface Sci., 43, 309 (1973).
73. *Erickson R. L., Smith D P*, Phys Rev Lett, 34, 297 (1975).
74. *Ziemba F P, Lockwood G J, Morgan G. H., Everhart E.*, Phys. Rev., 118, 1552 (1960)
75. *Brongersma H. H., Buck T. M.*, Surface Sci., 53, 649 (1975).
- 76* *Еремеев М. А.* — ДАН СССР, 79, 775 (1951).
- 77* *Петров Н. Н.* — Научно-техн информ. бюлл. ЛПИ, 1961, № 1, 65.
- 78* *Арифов У. А., Аюханов А. Х.* В кн: Труды Совещания по катодной электронике — Киев: изд-во АН УССР, 1952, с. 99.
- 79* *McCracken G M.*, Repts. Progr. Phys., 38, 241 (1975).
- 80* *Honig R E*, Thin Solid Films, 31, 89 (1976).
- 81* *Петров Н. Н., Аброян И. А.* Диагностика поверхности с помощью ионных пучков — Л: изд-во ЛГУ, 1977.
- 82* *Диагностика поверхности пучками ионными пучками: Тезисы лекций Всесоюзного совещания-семинара. Ужгород, 1977.*
- 83* *Габович М. Д.* Физика и техника плазменных источников ионов. — М.: Атомиздат, 1972
- 84* *Brongersma H. H., Buck T M.*, Nucl Instr Meth, 132, 559 (1976).
- 85* *Kishinevsky L. M., Parilis E. S., Verleger V K*, Radiat. Eff, 29, 215 (1976).
- 86* *Taglauer E, Heiland W*, Appl. Phys., 9, 261 (1976).
- 87* *Baun W L*, Appl Surf Sci., 1, 81 (1977).
- 88* *Croset M., Diemegard D., Mercandalli L. M.*, Rev. Techn. Thomson-CSF, 9, 5 (1977).
- 89* *Cristensen D. L., Mossotti V. G., Rusch T W, Erickson R L.*, Chem Phys. Lett., 44, 8 (1976).
- 90* *Tolk N. H., Tully J. C., Kraus J., White C. W., Neff S. H.*, Phys. Rev. Lett., 36, 747 (1976).

АНАЛИЗ ПОВЕРХНОСТИ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

В. Риггс (W. M. Riggs), М. Паркер (M. J. Parker)**

1. ВВЕДЕНИЕ

Рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС) сравнительно недавно стали применять для исследования поверхности. Правда, первые измерения энергетического распределения электронов, испускаемых твердыми образцами при рентгеновском облучении, были проведены еще в начале нашего столетия [1—4]. Но разрешающая способность аппаратуры в то время была недостаточна для того, чтобы различать отдельные пики в спектре фотоэлектронов, и точность измерений не соответствовала требованиям диагностики поверхности. В 1954 г. группой шведских исследователей, возглавляемой Зигбаном, был создан электронный спектрометр высокого разрешения для анализа относительно медленных электронов, образующихся при рентгеновском возбуждении [5]. При помощи этого спектрометра впервые наблюдались отдельные пики в энергетическом спектре рентгеновских фотоэлектронов. Вскоре стало ясно, что благодаря четкой регистрации положения пиков фотоэлектронов открываются возможности более точного, чем ранее, изучения электронной структуры атомов, и РФЭС впервые была применена для этой цели. Затем были обнаружены химические сдвиги, и в 1958 г. была опубликована классическая работа [6], показавшая, что методом РФЭС можно легко отличить медь от ее окислов. Сразу же после нее вышла другая работа (выполненная тоже шведской группой), в которой этот вопрос был глубже изучен и было показано, что во многих случаях можно различать химические состояния атомов неметаллов, а также состояния окисления металлов. Так как метод позволяет легко наблюдать интересные и важные химические эффекты, шведские ученые дали ему название «электронная спектроскопия для химического анализа» (ЭСХА). Оно часто встречается наряду с более общим названием «рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия», и мы в этой главе будем употреблять оба эти названия. В 1966 г. появилась работа [7], в которой было

* E. I. du Pont de Nemours and Co. (Inc), Monrovia, Calif., U. S. A.

показано, что рентгеновская фотоэмиссия характеризует поверхностный слой образца. Хотя в статье не было дано количественной оценки зондируемой толщины образца, из приведенных в ней данных следовало, что эта толщина равна примерно 100 Å. Работы более позднего времени показали, что анализируемая глубина (средняя длина свободного пробега электронов относительно неупругих столкновений, СДСП) для металлов и окислов металлов составляет 5—25 Å, а для органических и полимерных материалов 40—100 Å. В конце 60-х и начале 70-х гг. метод ЭСХА представлял интерес для химиков главным образом потому, что он позволял по химическим сдвигам с большой чувствительностью изучать электронную структуру атомов в молекулах. В работах же, появившихся в последнее десятилетие, было детально показано, каким образом по химическим сдвигам можно определять химическое состояние молекулярных соединений, и тем самым была создана прочная основа для интерпретации электронных спектров приповерхностного слоя вещества (толщиной 1 монослой и менее). Благодаря малой анализируемой глубине и возможности определения элементного состава ЭСХА занимает теперь особое положение среди других методов диагностики поверхности.

В данной главе мы сначала (разд. II) остановимся на основах РФЭС, дополнив изложение соответствующими примерами. Физические основы метода будут изложены элементарно, поскольку есть более серьезные работы на эту тему [8, 9]¹⁾. В этом же разделе будет рассмотрен вопрос о глубине выхода электронов, или эффективной толщине исследуемого образца. В разд. III мы приведем основные сведения об эффекте химического сдвига и иллюстративные примеры, которые дадут читателю качественное представление о систематике химического сдвига. Затем (разд. IV) последует обсуждение аппаратуры для ЭСХА и сопоставление разных принципов, на которых основаны различные промышленные типы электронных спектрометров. В разд. V мы рассмотрим вопрос о зарядке образца и способах ее учета, о возможностях повышения чувствительности и увеличения объема информации, получаемой методом ЭСХА, путем изменения условий эксперимента, например при использовании ионного травления. В последней части главы (разд. VI) будут приведены примеры применения ЭСХА в области катализа, изучения полимеров и металлов. Такое построение главы имеет целью обеспечить все более и более глубокое усвоение читателем различных объемов информации, необходимой для проведения полного и подробного анализа поверхности методом ЭСХА. Этому же будет способствовать и подбор примеров.

¹⁾ См. также [54—56] — Прим ред.

Чтобы четко представлять себе место, занимаемое ЭСХА среди других методов анализа поверхности, нужно учитывать следующие факторы:

- а) «разрушающий» или «неразрушающий» характер метода;
- б) дает ли он возможность исследовать пластики и полимеры,
- в) от чего зависит анализируемая глубина образца;
- г) вакуумные условия, необходимые для фундаментальных и прикладных исследований;
- д) возможность измерения химического сдвига.

Сравним ЭСХА с другими методами по всем пяти перечисленным пунктам.

ЭСХА — неразрушающий метод исследования, так как рентгеновское излучение, которое служит для возбуждения фотоэлектронов, почти не создает повреждений в большинстве материалов. Этого нельзя сказать о методах анализа поверхности, которые связаны с ее ионной или электронной бомбардировкой. Образец после изучения методом ЭСХА почти всегда может быть сохранен и затем использован для других исследований. Правда, в некоторых материалах наблюдается незначительная фотодиссоциация, но это явление редкое и почти никогда не мешает получению нужных результатов.

Сигнал, регистрируемый при методе ЭСХА, исходит непосредственно с поверхности образца. В противоположность этому при методе РМИ сигнал создают частицы, рассеянные поверхностью, а при методах ВИМС и ионного зонда — частицы, возникающие в результате распыления образца. Отсюда следует, что метод ЭСХА, в отличие от сопоставляемых с ним методов, сам по себе, без привлечения других методов, не дает возможности получать профили концентрации по глубине. Это может быть и преимуществом, и недостатком. Преимуществом — если необходимо обнаружить небольшое количество того или иного вещества, дающего слабый сигнал, и важно, чтобы при накоплении сигнала поверхность образца не изменялась за время, необходимое для анализа. Недостатком — если требуется получить сведения о составе образца на разной глубине. Но в последнем случае можно сочетать метод ЭСХА с одним из способов распыления образца. При выборе методов анализа для решения конкретной задачи всегда нужно учитывать эти разные варианты.

Детальную информацию о химическом состоянии поверхности пластиков и других органических материалов можно получить только методом ЭСХА. При методах же анализа, в которых используется электронная бомбардировка, например ЭОС, и при методах, связанных с рассеянием ионов или распылением

вещества, поверхность пластиков слишком сильно разрушается. Благодаря сравнительно малой длине свободного пробега фотоэлектронов в полимерах (40—100 Å) метод ЭСХА гораздо более чувствителен к свойствам поверхности, чем обычно используемый для изучения полимеров метод ИК-спектроскопии с НПВО¹⁾ («нарушенное полное внутреннее отражение»), где зондирующее излучение проникает на глубину порядка 1 мкм. При изучении процессов обработки поверхности полимера, которыми определяются такие их свойства, как адгезия, стойкость к атмосферному воздействию и способность окрашиваться, только ЭСХА является методом, обладающим достаточной чувствительностью и возможностями для оценки химического состояния поверхности, от которого зависят свойства полимерных поверхностей.

Анализируемая толщина образца при методах ЭСХА и ЭОС определяется величиной СДСП электронов. В обоих методах она практически одна и та же. СДСП зависит от состава образца и кинетической энергии эмиттируемых электронов. Поэтому линии в разных участках электронного спектра могут соответствовать не совсем одинаковой эффективной толщине образца. Это следует учитывать при точном количественном анализе.

Одним из важнейших преимуществ ЭСХА является возможность проведения анализа в условиях не очень высокого вакуума²⁾. При методе ЭОС, при котором спектр возбуждается электронным пучком, необходимо обеспечивать сверхвысокий вакуум, чтобы предотвратить образование на исследуемой поверхности загрязняющих ее углеводородов. Мало влияющее на свойства поверхности рентгеновское облучение позволяет зондировать поверхность образца при не очень высоком вакууме длительное время (в течение многих часов), особенно если этому способствует и благоприятный состав газовой среды, в которой находится исследуемый образец, как, например, при откачке камеры ионными и сорбционными вакуумными насосами. Конечно, при давлении выше 10^{-9} — 10^{-10} мм рт. ст. металлические поверхности не могут оставаться длительное время атомарно чистыми. Но анализ поверхностей по большей части проводится не на атомарно чистых поверхностях, и в этих случаях ЭСХА не требует сверхвысокого вакуума.

Метод ЭСХА дает возможность определять химический сдвиг, что ставит его в особое положение среди других хорошо известных методов диагностики поверхности. Дело в том, что

¹⁾ См [57]. — *Прим. ред.*

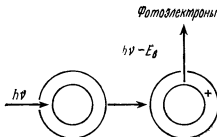
²⁾ Современные требования, предъявляемые к анализу поверхности методом ЭСХА, обязывают, чтобы давление остаточных газов в камере образца было не выше 10^{-9} — 10^{-10} мм рт. ст. — *Прим. ред.*

из-за уменьшения электронной плотности на валентной орбитали атома в молекуле увеличивается энергия связи электронов атомного остова. Поэтому изменение энергии связи можно легко интерпретировать на основе обычных химических представлений. Хотя точная теория эффекта химического сдвига очень сложна, для интерпретации соответствующих данных ЭСХА обычно достаточно элементарных химических понятий и представлений. В противоположность этому интерпретация химических сдвигов в спектрах оже-электронов требует большего труда. Метод РМИ вообще не позволяет получать информацию о химическом сдвиге. Метод ионного зонда и ВИМС дает косвенную информацию: состав ионов, образующихся при распылении, связан, конечно, с химическим составом исследуемой поверхности.

II. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ МЕТОДА

А. Поглощение рентгеновских лучей

На фиг. 1 на примере свободного атома в газовой фазе представлена схема физического процесса, который лежит в основе метода ЭСХА. На образец направляют пучок монохроматического рентгеновского излучения с энергией фотонов $h\nu$. Атомы образца поглощают фотоны, и это поглощение является причиной эмиссии электрона. Электроны возбуждаются со всех уровней атома, на которых энергия связи E_b меньше $h\nu$, но с разной вероятностью, а поэтому линии в спектре неодинаковы по интенсивности. По закону сохранения энергии сумма кинетической энергии E_k электрона и энергии, которая необходима для перевода его с атомного уровня в вакуум, должна быть равна энергии рентгеновского фотона. Если величина $h\nu$ известна и величина E_k измерена при помощи электронного спектрометра, то можно определить энергию связи электрона на том или ином уровне в атоме. На практике при измерениях с

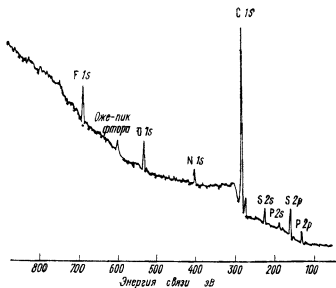


Фиг. 1 Процесс, на котором основан метод ЭСХА.

твердыми образцами нужно еще учитывать работу выхода спектрометра ϕ_s , что обычно делается в процессе калибровки спектрометра. Таким образом, $E_b = h\nu - E_k + \phi_s$.

Б. Качественный анализ

Поскольку все элементы периодической системы Менделеева различаются строением атома, измерив положение одной или нескольких линий в спектре фотоионизованных электронов, можно легко идентифицировать элемент, находящийся на поверхности образца. На фиг. 2 для примера представлен спектр ЭСХА дифтордифтитофосфата тетрапропиламмония. Каждый элемент этого соединения дает не менее одной линии в спектре. Исключение — водород, который методом ЭСХА не идентифицируется. Присутствие линии кислорода ясно указывает на то, что образец либо частично окислился на воздухе, либо в нем содержится некоторое количество гидратированной воды. Нетрудно видеть, что элементы соседних клеток в периодической системе Менделеева дают линии, которые в спектре хорошо разделены. Благодаря этому не возникает трудностей при идентификации таких элементов. Так, например, легко различить углерод, кислород (элементы второго периода).



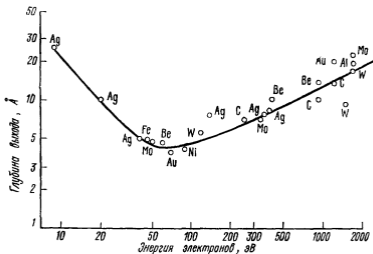
Фиг. 2 Спектр $(C_3H_7)_4N^+S_2PF_2^-$, показывающий возможность проведения качественного элементного анализа методом ЭСХА.

В. Количественный анализ

Интенсивность линии в спектре ЭСХА зависит, конечно, от количества вещества. Поэтому, измеряя интенсивность фотоэлектронных пиков, можно проводить количественный и полуколичественный анализ вещества исследуемой поверхности. Но амплитуда сигнала зависит еще и от СДСП электрона и от эффективности поглощения веществом рентгеновского излучения. Количественный анализ возможен в том случае, если известно влияние каждого из этих факторов на интенсивность линии спектра или имеются хорошие эталонные образцы. Обычно важнее всего получить данные о количестве (концентрации) того или иного элемента на поверхности образца. Это можно сделать, если учесть влияние на амплитуду пиков остальных факторов.

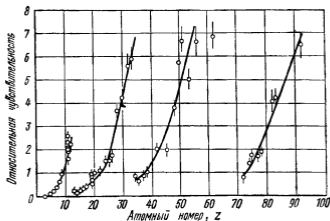
Величина СДСП электрона и ее зависимость от кинетической энергии и состава матрицы продолжает быть предметом исследования¹⁾. Однако уже известных данных достаточно для понимания существа вопроса. На фиг. 3 приведены сведения о СДСП в металлах, взятые из большого числа соответствующих литературных источников. Как нетрудно видеть, СДСП изменяется примерно от 5 до 30 Å. Форма кривой и то обстоятельство, что экспериментальные точки хорошо ложатся на нее независимо от материала, говорят о том, что глубина выхода электронов определяется в основном их кинетической энергией. Наличие на кривой минимума указывает на то, что при энергии $E_k \approx 50$ эВ электрон-электронное и электрон-плазмонное взаимодействие в металлах максимально. Но по большей части измерения в практике ЭСХА проводятся при кинетической энергии электронов, превышающей 100 эВ, когда в первом приближении СДСП в двойном логарифмическом масштабе линейно растет с энергией. Разброс точек на фиг. 3 связан не только с ошибками эксперимента и различиями в методике измерений, но также и с разной способностью образцов одного и того же вещества рассеивать электроны. Эта разница еще заметнее при сопоставлении различных материалов — металлов, окислов и полимеров. В типичных полимерах СДСП для электронов с энергией ~ 1000 эВ составляет 40—100 Å, а в окислах — несколько больше, чем в металлах. Можно считать, что для металлов величина СДСП составляет 5—20 Å, для окислов 15—40 Å, а для полимеров 40—100 Å. В ходе продолжающихся исследований выясняются более глубокие закономерности, но результаты таких исследований носят еще предварительный характер и потому здесь не излагаются.

¹⁾ См [59, 60]. — *Прим ред.*



Фиг. 3 Зависимость средней длины свободного пробега электронов в металлах от кинетической энергии электронов

Возможности сравнительно быстрого проведения полуколичественного анализа определяются в основном тем, сколь эффективно рентгеновское излучение поглощается атомами образца. Чем больше сечение поглощения излучения атомным уровнем элемента, возбужденные электроны которого наблюдаются в спектре, тем больше чувствительность к данному элементу. И наоборот, элемент тем труднее обнаружить при методе ЭСХА, чем меньше для него сечение поглощения рентгеновского излучения. Это проявляется в относительно слабой интенсивности электронных спектров, соответствующих фотоионизации электронов валентной зоны, которые слабо связаны и почти не взаимодействуют с рентгеновскими квантами. Вагнер [10] показал, что в периодической системе элементов наблюдается некая систематичность изменения элементной чувствительности (фиг. 4). В работе Вагнера большая часть измерений была проведена с фтористыми соединениями и элементная чувствительность для всех исследованных веществ приведена к чувствительности для фтора, принятой за единицу. На его графике (фиг. 4) представлена зависимость относительной элементной чувствительности от атомного номера Z . Мы видим, что чувствительность для легких элементов увеличивается с ростом атомного номера до $Z = 12$, а затем резко падает. Такое нарастание элементной чувствительности в периодической системе повторяется еще три раза и соответствует вероятности наблюдения в спектре ЭСХА интенсивных электронных линий $1s$, $2p$, $3d$ и $4f$. Сходство гра-



Фиг. 4 Относительная элементная чувствительность [10].

По оси ординат отложена интенсивность сильных линий, отнесенная к интенсивности линии F_{1s} .

фика с зависимостью поглощения рентгеновских лучей от Z позволяет утверждать, что чувствительность элементного анализа в ЭСХА определяется сечением поглощения рентгеновского кванта той или иной электронной оболочкой. Разброс экспериментальных точек на фиг. 4, например, для Na ($Z = 11$) объясняется влиянием матрицы образца. Этот фактор может быть причиной значительных ошибок, достигающих $\pm 50\%$.

Скофилд [11] опубликовал подробные данные о сечениях поглощения рентгеновских лучей для электронных подоболочек элементов периодической системы и систематизировал для целей ЭСХА сведения о поглощении фотонов с энергией 1254 и 1487 эВ. Часть из них, соответствующая $h\nu = 1254$ эВ ($Mg K\alpha_{1,2}$), представлена в табл. 1 в относительных единицах: сечение поглощения кванта для атома углерода (электронный уровень $1s_{1/2}$ принято за единицу¹). Если воспользоваться этими табличными данными для оценок относительной элементной чувствительности, то получится хорошее согласие с результатами Вагнера (фиг. 4) и эмпирическими зависимостями. Например, чувствительность к кислороду (по отношению к углероду), согласно табличным данным, должна быть около трех; в пределах $\pm 20\%$ это соответствует анализу большого количества чистых веществ, таких, как янтарная кислота, полиэтилен-терефталат, карбонаты, и других органических и неорганических

¹) Нормализация данных Вагнера проведена Свинглом (Swingle).

Фотоэлектрические сечения поглощения
отнесенные

	$1s_{1/2}$	$2s_{1/2}$	$2p_{1/2}$	$2p_{3/2}$	$3s_{1/2}$	$3p_{1/2}$	$3p_{3/2}$	$3d_{3/2}$	$3d_{5/2}$	$4s_{1/2}$	$4p_{1/2}$	$4p_{3/2}$	$4d_{3/2}$
1 H	0,0002												
2 He	0,0089												
3 Li	0,059	0,0008											
4 Be	0,200	0,007											
5 B	0,492	0,022											
6 C	1,00	0,047	0,0006	0,0012									
7 N	1,78	0,084	0,0025	0,0049									
8 O	2,85	0,134	0,0073	0,0145									
9 F	4,26	0,199	0,0178	0,0352									
10 Ne	5,95	0,277	0,0381	0,0751									
11 Na	7,9 ^e	0,390	0,0714	0,141	0,0059								
12 Mg		0,525	0,121	0,239	0,0261								
13 Al		0,681	0,193	0,380	0,0485	0,0012	0,0023						
14 Si		0,855	0,292	0,573	0,0726	0,0050	0,0097						
15 P		1,05	0,422	0,828	0,0998	0,0129	0,0253						
16 S		1,25	0,590	1,155	0,130	0,0269	0,0527						
17 Cl		1,48	0,810	1,564	0,163	0,0493	0,0963						
18 Ar		1,71	1,06	2,07	0,199	0,0503	0,161						
19 K		1,96	1,37	2,67	0,249	0,122	0,238			0,006			
20 Ca		2,21	1,74	3,39	0,305	0,169	0,330			0,023			
21 Sc		2,46	2,18	4,24	0,356	0,216	0,420	0,002	0,003	0,027			
22 Ti		2,72	2,68	5,22	0,408	0,268	0,521	0,006	0,009	0,031			
23 V		2,98	3,26	6,33	0,462	0,326	0,633	0,014	0,021	0,034			
24 Cr		3,23	3,92	7,60	0,511	0,382	0,740	0,030	0,044	0,014			
25 Mn		3,48	4,63	8,99	0,575	0,460	0,892	0,048	0,071	0,040			
26 Fe		3,70	5,43	10,5	0,634	0,535	1,04	0,079	0,116	0,043			
27 Co		3,92	6,28	12,2	0,693	0,616	1,19	0,122	0,179	0,045			
28 Ni		4,16	7,18	13,9	0,753	0,701	1,36	0,181	0,265	0,048			
29 Cu		4,38	8,18	15,9	0,805	0,779	1,50	0,268	0,390	0,019			
30 Zn		4,55	9,29	18,0	0,873	0,882	1,70	0,365	0,532	0,052			
31 Ga			10,6	20,5	0,945	0,993	1,92	0,485	0,708	0,074	0,006	0,011	
32 Ge				21,2	1,02	1,11	2,15	0,631	0,920	0,094	0,018	0,034	
33 As					1,10	1,24	2,40	0,802	1,17	0,114	0,037	0,071	
34 Se					1,18	1,37	2,65	1,00	1,46	0,134	0,064	0,123	
35 Br					1,26	1,50	2,92	1,24	1,80	0,156	0,100	0,191	
36 Kr					1,35	1,64	3,20	1,50	2,19	0,178	0,144	0,276	
37 Rb					1,43	1,79	3,48	1,81	2,63	0,209	0,187	0,361	
38 Sr					1,52	1,93	3,78	2,15	3,14	0,242	0,230	0,445	
39 Y					1,61	2,08	4,09	2,54	3,70	0,273	0,268	0,521	0,013
40 Zr					1,70	2,24	4,40	2,97	4,33	0,305	0,307	0,596	0,035
41 Nb					1,79	2,39	4,71	3,45	5,01	0,333	0,340	0,661	0,082
42 Mo					1,89	2,54	5,03	3,97	5,77	0,364	0,379	0,739	0,130
43 Tc					1,98	2,69	5,36	4,54	6,60	0,397	0,419	0,818	0,192
44 Ru					2,07	2,84	5,68	5,17	7,51	0,429	0,460	0,899	0,269
45 Rh					2,15	2,98	6,00	5,84	8,48	0,463	0,501	0,981	0,365

Таблица 1

ния излучения линии $Mg K_{\alpha}$ (1254 эВ),
к уровню $C 1s$

$4d_{5/2}$	$4f_{5/2}$	$4f_{7/2}$	$5s_{1/2}$	$5p_{1/2}$	$5p_{3/2}$	$5d_{3/2}$	$5d_{5/2}$	$5f_{5/2}$	$5f_{7/2}$	$6s_{1/2}$	$6p_{1/2}$	$6p_{3/2}$
------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------

0,006

0,021

0,025

0,029

0,013

0,014

0,015

0,016

0,016

0,019

0,051

0,118

0,187

0,276

0,387

0,524

	1s _{1/2}	2s _{1/2}	2p _{1/2}	2p _{3/2}	3s _{1/2}	3p _{1/2}	3p _{3/2}	3d _{3/2}	3d _{5/2}	4s _{1/2}	4p _{1/2}	4p _{3/2}	4d _{3/2}	
46 Pd					2,24	3,12	6,33	6,58	9,54	0,494	0,538	1,06	0,495	
47 Ag					2,33	3,25	6,64	7,36	10,7	0,531	0,586	1,15	0,616	
48 Cd					2,40	3,39	6,96	8,22	11,9	0,571	0,636	1,26	0,747	
49 In					2,48	3,51	7,27	9,13	13,2	0,611	0,689	1,37	0,893	
50 Sn					2,54	3,62	7,58	10,1	14,6	0,653	0,743	1,48	1,05	
51 Sb					2,60	3,71	7,86	11,1	16,1	0,696	0,799	1,60	1,22	
52 Te					2,67	3,79	8,14	12,2	17,7	0,741	0,856	1,73	1,40	
53 I					2,75	3,87	8,37	13,3	19,3	0,785	0,913	1,86	1,58	
54 Xe					2,83	3,95	8,64	14,5	21,1	0,831	0,971	1,99	1,78	
55 Cs					2,84	4,04	8,94	15,8	22,9	0,877	1,03	2,12	1,99	
56 Ba						4,10	9,26	17,0	24,8	0,924	1,09	2,26	2,21	
57 La						4,06	9,52	18,2	26,5	0,971	1,15	2,40	2,44	
58 Ce							9,67	19,7	28,6	1,00	1,18	2,49	2,58	
59 Pr								9,75	21,1	1,04	1,22	2,59	2,76	
60 Nd									22,6	1,07	1,26	2,70	2,95	
61 Pm									24,3	1,10	1,30	2,81	3,14	
62 Sm									26,1	1,14	1,34	2,91	3,33	
63 Eu									28,2	1,17	1,37	3,01	3,51	
64 Gd									24,3	1,20	1,41	3,13	3,73	
65 Tb										1,22	1,43	3,21	3,88	
66 Dy											1,25	1,45	3,30	4,05
67 Ho											1,27	1,47	3,39	4,22
68 Er											1,29	1,49	3,48	4,39
69 Tm											1,31	1,50	3,56	4,56
70 Yb											1,32	1,51	3,64	4,72
71 Lu											1,34	1,52	3,73	4,91
72 Hf											1,36	1,53	3,83	5,10
73 Ta											1,38	1,54	3,93	5,29
74 W											1,39	1,55	4,03	5,48
75 Re											1,41	1,55	4,13	5,67
76 Os											1,42	1,55	4,24	5,86
77 Ir											1,43	1,55	4,34	6,05
78 Pt											1,44	1,54	4,45	6,24
79 Au											1,45	1,53	4,55	6,42
80 Hg											1,45	1,52	4,65	6,60
81 Tl											1,46	1,50	4,75	6,78
82 Pb											1,46	1,47	4,86	6,94
83 Bi											1,44	1,45	4,96	7,11

материалов. Таким образом, относительное содержание элементов в исследуемом соединении можно получить как отношение интенсивностей линий спектра ЭСХА с поправкой на относительную элементную чувствительность, взятую из таблицы. При этом не нужно знать зависимости СДСП электрона от его энергии и от матрицы образца. Соответствующий пример можно взять из разд. V, п. «А» данной главы (фиг. 28): отношение амплитуд пиков фтора (F 1s) и углерода (C 1s) в спектре тефлона (эмпирическая формула CF₂) равно 8,2. С учетом табличной относительной элементной чувствительности, равной 4,26, для отношения атомных концентраций фтора и углерода в

Продолжение

$4d_{5/2}$	$4f_{5/2}$	$4f_{7/2}$	$5s_{1/2}$	$5p_{1/2}$	$5p_{3/2}$	$5d_{3/2}$	$5d_{5/2}$	$5f_{5/2}$	$5f_{7/2}$	$6s_{1/2}$	$6p_{1/2}$	$6p_{3/2}$
0,707												
0,884			0,018									
1,07			0,046									
1,29			0,063	0,006	0,011							
1,51			0,076	0,017	0,031							
1,76			0,090	0,033	0,063							
2,01			0,104	0,054	0,104							
2,29			0,117	0,080	0,156							
2,57			0,132	0,112	0,218							
2,88			0,152	0,140	0,278					0,005		
3,20			0,174	0,166	0,334					0,017		
3,53			0,193	0,189	0,382	0,019	0,027			0,021		
3,74	0,069	0,088	0,189	0,180	0,365					0,018		
4,00	0,126	0,161	0,196	0,186	0,378					0,018		
4,28	0,200	0,257	0,202	0,191	0,390					0,018		
4,55	0,296	0,378	0,208	0,196	0,400					0,018		
4,82	0,416	0,531	0,213	0,201	0,412					0,019		
5,09	0,562	0,718	0,219	0,205	0,422					0,019		
5,41	0,693	0,887	0,235	0,223	0,465	0,022	0,031			0,022		
5,61	0,949	1,21	0,228	0,211	0,440					0,019		
5,87	1,20	1,52	0,232	0,214	0,449					0,019		
6,13	1,49	1,89	0,237	0,216	0,457					0,019		
6,37	1,82	2,31	0,240	0,219	0,464					0,019		
6,62	2,20	2,78	0,244	0,220	0,471					0,019		
6,85	2,63	3,33	0,247	0,222	0,478					0,019		
7,13	3,05	3,87	0,261	0,237	0,519	0,021	0,029			0,025		
7,42	3,50	4,45	0,271	0,252	0,562	0,054	0,074			0,026		
7,15	3,99	5,08	0,290	0,268	0,606	0,098	0,136			0,029		
8,01	4,92	5,75	0,306	0,283	0,651	0,152	0,212			0,031		
8,30	5,08	6,46	0,321	0,299	0,697	0,217	0,303			0,033		
8,60	5,67	7,22	0,337	0,314	0,743	0,293	0,410			0,033		
8,90	6,30	8,03	0,350	0,324	0,774	0,431	0,593					
9,20	6,97	8,87	0,366	0,340	0,825	0,508	0,709			0,017		
9,50	7,68	9,79	0,380	0,353	0,877	0,619	0,865			0,017		
9,79	8,43	10,8	0,397	0,368	0,935	0,707	0,997			0,040		
10,1	9,22	11,8	0,413	0,383	0,996	0,804	1,14			0,051	0,004	0,008
10,4	10,0	12,8	0,430	0,398	1,06	0,900	1,29			0,059	0,011	0,023
10,6	10,9	14,0	0,446	0,412	1,12	0,997	1,44			0,068	0,021	0,046

гефлоне получаем значение 1,94. Оно очень близко к действительному, равному 2,0.

При наличии соответствующих эталонных образцов методом ЭСХА можно измерять толщину тонких пленок и другие параметры. Один пример измерения толщины слоя амида на полиэтиленовой пленке рассматривается в разд. VI («Применения»). Метод позволяет идентифицировать почти все химические элементы при их относительной концентрации в образце не менее 0,1% ат., причем время сбора данных составляет 10—15 мин. В особо благоприятных случаях чувствительность элементного анализа на два порядка выше.

III. ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ

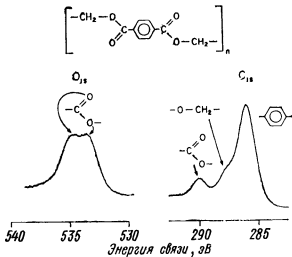
Целью большинства работ по ЭСХА, опубликованных за последние 15 лет, было выяснить закономерности смещения электронных линий при изменении химической структуры и степени окисления элементов в соединениях¹⁾. Эти работы дали ценную информацию химикам, изучающим свойства поверхности. На основе такой информации можно интерпретировать химические сдвиги, наблюдающиеся в спектрах разных соединений на поверхности. Мы рассмотрим лишь несколько примеров, а за более детальными сведениями о других химических системах отсылаем читателя к первоисточникам [8] и специальной научной литературе.

А. Информация о структуре органических соединений

На фиг. 5 показан спектр полиэтилентерефталата — вещества, широко применяемого для изготовления упаковочных, фотографических пленок и синтетических текстильных волокон. Из его структурной формулы следует, что данное соединение содержит три совершенно разных типа атомов углерода: углерод бензольного кольца, углерод карбоксила и, наконец, углерод в группе CH_2 , который связан с кислородом терефталевой кислоты. У всех трех типов атомов углерода разное электростатическое окружение, что и проявляется в химическом сдвиге, т. е. в разном положении электронной линии $\text{C } 1s$ в спектре. Пик углерода, у которого наиболее электроотрицательное окружение (карбоксил эфира), появляется в спектре в области наибольшей энергии связи. Причина тому — электроотрицательность атома кислорода: он притягивает к себе электроны валентной и более глубоких оболочек атома углерода, уменьшая тем самым экранирование заряда ядра и увеличивая энергию связи (с ядром) электронов атомного остова. Вообще говоря, в атомах с более высоко электроотрицательным окружением энергия связи должна быть больше. Так, энергия связи в углероде группы OCH_2 должна быть больше, чем в бензольном кольце, но меньше, чем в углероде карбоксильной группы. Разное химическое окружение двух атомов кислорода в той же молекуле сказывается на положении в спектре электронной линии $\text{O } 1s$ (фиг. 5): энергия связи в кислороде карбоксила больше, чем в атоме кислорода, связывающем атомы углерода терефталевой кислоты и гликоля.

Из сказанного следует, что замена в химическом соединении одного из соседних с углеродом атомов другим, более электро-

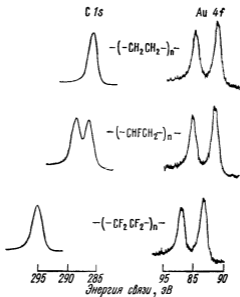
¹⁾ См., например, [60] — *Прим ред*



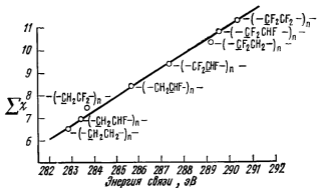
Фиг. 5 Линии C 1s и O 1s спектра полиэтилентерефталата, обнаруживающие химический сдвиг, связанный со структурой молекулы.

отрицательным (например, атомом фтора), должна приводить к увеличению химического сдвига, что и иллюстрируется на фиг. 6 спектрами C 1s ряда фторполимеров (от полиэтилена до политетрафторэтилена) [12]. Каждый из членов этого ряда отличается от предыдущего тем, что в нем больше атомов водорода мономерной единицы (звена) замещено атомами фтора. Из спектров явствует, что такое замещение приводит к смещению линии C 1s в направлении увеличения энергии связи. В спектре второго члена серии, поливинилфторида, мы видим два пика примерно равной интенсивности, как и должно быть, поскольку в мономерной единице только один из атомов углерода связан с фтором. Наибольший химический сдвиг наблюдается для соединения, в котором все атомы водорода замещены фтором. На фиг. 6 справа приведены электронные линии 4f золота, тонкий слой которого напылен в вакууме на исследуемую поверхность полимера для предотвращения ее зарядки. Эффект зарядки и способы его учета или устранения рассматриваются ниже.

Для химического сдвига установлены и некоторые количественные закономерности, что видно, например, из фиг. 7, где представлена зависимость энергии связи C 1s (с учетом эффекта зарядки) от рассчитанных значений электроотрицательности групп, замещающих водород. Малый разброс точек показывает, что в случае хорошо изученной химической системы, измеряя



Фиг. 6 Спектры фторполимеров, показывающие химический сдвиг линии C 1s, связанный с заменой атома водорода в мономерной единице фтором. Справа—спектр золота (Au 4f), нанесенного на исследуемую поверхность для коррекции эффекта зарядки.



Фиг. 7. Зависимость между положением линии C 1s в спектре фторполимеров и расчетной электроотрицательностью Σχ, замещающей группы.

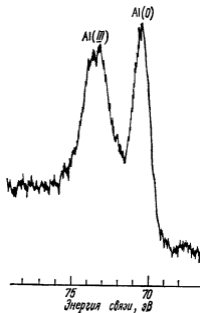
положение пиков в спектре ЭСХА, можно надежно идентифицировать поверхностные атомно-молекулярные компоненты. Несколько конкретных примеров применения такой информации для анализа поверхности полимеров дано в разд. VI, п. «А», 1.

Б. Информация о структуре и химических свойствах неорганических соединений

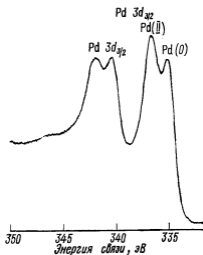
Спектры окислов алюминия, палладия и тантала (фиг. 8—10) свидетельствуют о том, что при окислении большинства металлов наблюдается химический сдвиг электронных линий в сторону увеличения энергий связи. Как следует из этих примеров, при увеличении степени окисления на единицу сдвиг линии в спектре достигает 1 эВ. Спектр алюминия (фиг. 8) получен с поверхности, очищенной путем шлифовки на воздухе. Линия Al (III) обязана своим появлением слою окисла Al_2O_3 толщиной $\sim 15 \text{ \AA}$; более резкий пик при меньшей величине E_b соответствует металлической основе образца. Спектр палладия (фиг. 9) получен для смеси окисленного, Pd (II), и чистого, Pd (0), металла, а спектр тантала (фиг. 10) — с поверхности фольги с наружным слоем окисла, Ta(V). Электронные линии Pd 3d и Ta 4f — дублеты. Присутствие в исследуемых образцах двух разных химических компонентов приводит к тому, что каждая из линий дублета расщепляется на две. При окислении тантала химический сдвиг настолько велик (фиг. 10), что оба пика Ta (V) оказываются левее линий, соответствующих неокисленному металлу Ta (0).

В случаях, подобных рассмотренным, окисел металла легко обнаруживается и идентифицируется. Но при окислении некоторых металлов (серебра, олова) химический сдвиг фотоэлектронных линий столь мал, что не обнаруживается в спектрах ЭСХА. Однако практически во всех таких случаях он вполне достаточен для анализа у наблюдающихся при рентгеновском возбуждении наиболее интенсивных оже-линий, относящихся к окисленному и восстановленному состояниям. Соответствующие данные Вагнера для одной группы металлов приведены в табл. 2. Здесь указан химический сдвиг фото- и оже-электронных линий элементов и некоторых их кислородсодержащих соединений в спектрах ЭСХА.

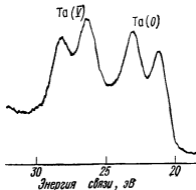
На фиг. 11 представлены спектры двух окислов меди: Cu_2O и CuO . При окислении Cu (I) до Cu (II) линия Cu 2p сдвигается в сторону больших E_b на 1,6 эВ, что можно использовать при исследовании поверхностей. Кроме того, в спектре CuO рядом с основной линией меди, слева от нее, имеется заметный дополнительный пик ($E_b \approx 943 \text{ эВ}$), который относится к так называемым пикам «встряски» («shake-up»). Его возникновение



Фиг. 8 Линии Al 2p в спектре поверхности металлического алюминия с пассивирующим слоем оксида, обнаруживающие химический сдвиг при окислении Al(0) до Al(III).



Фиг. 9. Линии 3d палладия в спектре смеси Pd(0) и оксида Pd(II), обнаруживающие химический сдвиг при окислении.

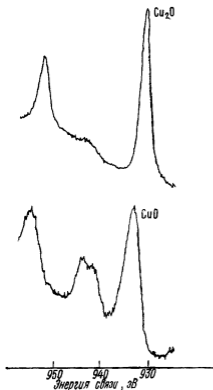


Фиг. 10. Линии Ta 4f в спектре тапгальной фольги с поверхностным слоем оксида.

Таблица 2

**Пригодные для ЭСХА химические сдвиги фотоэлектронных
и оже-электронных линий, возбуждаемых рентгеновским
излучением**

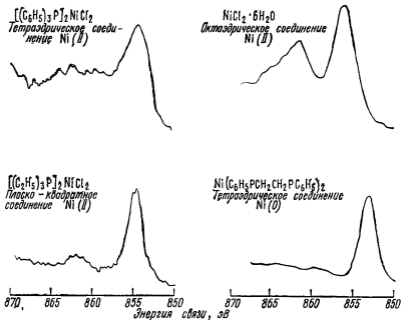
	Энергия связн. эВ				Оже-переход
	по фотоэлектронным линиям		по оже электронным линиям		
	2p	3d	анод Mg	анод Al	
Mg	49,8			300,8	} KLL
MgO	51,2			307,2	
As	72,8			93,5	
Al ₂ O ₃	75,4			100,2	
Zn		9,9	261,0	494,0	} LMM
ZnO		10,7	265,6	498,6	
Ga		18,5	185,3	418,3	
Ga ₂ O ₃		19,7	190,8	423,8	
Ge		29,4	108,5	341,5	} LMM
GeO ₂		33,2	116,3	349,3	
As		42,05		261,85	
As ₂ O ₂		45,8		268,6	
Se		55,5		179,7	} MNN
Na ₂ SeO ₃		58,3		185,2	
Ag		374,0	895,2	1128,2	
Ag ₂ SO ₄		374,2	899,2	1132,2	
Cd		411,55	869,7	1102,7	} MNN
CdO		411,65	873,4	1106,4	
In		451,8	843,3	1076,3	
In ₂ O ₃		452,3	846,9	1079,9	
Sn		492,9	815,3	1048,3	} MNN
SnO ₂		494,6	820,4	1053,4	
Sb		537,3	789,2	1022,2	
Sb ₂ O ₃		539,2	793,7	1026,7	
Te		583,7	761,9	994,9	} MNN
SeO ₂		587,2	767,1	1000,1	



Фиг. 11. Линии $\text{Cu } 2p$ в спектрах окислов меди Cu(I) и Cu(II)

Сателлит «встряски» присутствует только в спектре Cu(II)

в спектре ЭСХА связано с тем, что первичный фотоэлектрон, выходя из атома меди, возбуждает его валентный электрон, заставляя последний перейти на незаполненный более высокий уровень. При этом фотоэлектрон теряет часть своей энергии и регистрируется на участке спектра, соответствующем большей энергии связи. В переходных металлах по крайней мере первого ряда линии «встряски» связаны с переходами электронов с орбитали лиганда на свободные орбитали $3d$ металла. В парамагнетиках вероятность таких переходов больше, чем в диамагнитных материалах, что тоже можно использовать для химического анализа. Это ясно видно в случае линий $\text{Ni } 2p$, представленных на фиг. 12. Тетраэдрические и октаэдрические соединения никеля (II) — парамагнитные; в их спектрах (верхняя часть фиг. 12) заметно проявляются пики «встряски». В спектрах же диамагнитных соединений Ni(0) и Ni(II) , представленных на той же фиг. 12 ниже, практически нет интенсивных пиков «встряски». Таким образом, по наличию или отсутствию в спек-

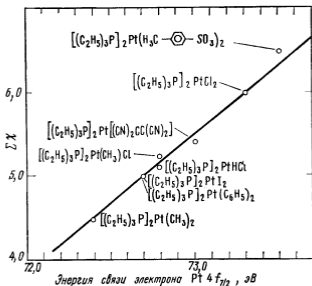


Фиг. 12. Линии $Ni 2p_{3/2}$ в спектрах металлоорганических соединений.

Интенсивные спутники «звезды» наблюдаются только в спектрах парамагнитных веществ.

ре такого дополнительного пика в ряде случаев можно судить о магнитных свойствах и, следовательно, химической структуре и состояниях окисления неорганических и металлоорганических веществ. И хотя метод ЭСХА не заменяет магнитных измерений, характеризующих объемные свойства неорганических компонентов, он может оказаться неоценимым при исследовании таких компонентов на поверхности, где магнитные измерения невозможны.

Как и в органических материалах, замена в структуре неорганических веществ одних химических групп другими, отличающимися электроотрицательностью, приводит к небольшим изменениям химического сдвига, что можно использовать при исследовании особенностей электронных оболочек поверхностных компонентов. Иллюстрацией может служить фиг. 13, где для ряда соединений платины (II) представлен график зависимости между рассчитанной электроотрицательностью сменяющихся соседей атома металла и энергией связи электронов уровня $Pt 4f_{7/2}$ (с учетом зарядки поверхности). Точки достаточно хорошо ложатся на прямую линию, чтобы можно было различать многие неорганические соединения [13].



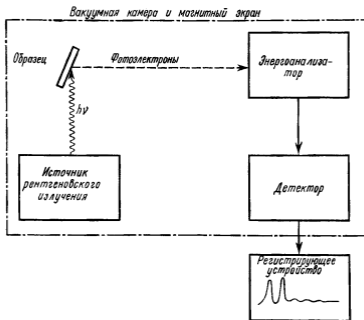
Фиг 13 Зависимость между положением линии $Pt\ 4f\ 7/2$ в спектрах металлоорганических соединений и электроотрицательностью (по Полингу) $\Sigma\chi$ замещающих групп.

В литературе, относящейся к ЭСХА, такого рода информация есть, и ею можно руководствоваться при исследовании комплекса металлоорганической и неорганической химии поверхности в различных практических системах, связанных, например, с катализом, смазкой, адгезией и коррозией. Хотя эти химические явления не вызывают химических сдвигов, по величине достаточных для структурных исследований (в отличие от эффекта химического сдвига в ядерном магнитном резонансе), они тем не менее несут дополнительную информацию о веществах на поверхности. К тому же существующая литература по ЭСХА, объем которой быстро растет, дает много важнейших сведений, необходимых специалистам, работающим в области физики поверхности, для интерпретации наблюдаемых явлений.

IV. АППАРАТУРА

A. Введение

Блок-схема рентгеновского фотоэлектронного спектрометра представлена на фиг. 14. В спектрометре нужно получать интенсивный поток рентгеновских лучей и облучать им образец.



Фиг. 14. Блок-схема рентгеновского фотоэлектронного спектрометра.

чтобы рентгеновские фотоны выбивали внутренние электроны атомов. Эти фотоэлектроны нужно вводить в энергоанализатор и после анализа по энергиям регистрировать так, чтобы в удобном виде получать зависимость интенсивности выходного сигнала от энергии связи. В настоящее время имеется ряд промышленных спектрометров такого рода, различающихся устройством источника, энергоанализатора и детектора. Некоторые характеристики таких приборов приведены в табл. 3, составленной по данным работы [14] и данным фирм-изготовителей.

Б. Источники рентгеновского излучения

Рентгеновский источник состоит из катода прямого накала и анода (мишени). Электроны, эмиттируемые катодом, ускоряются в направлении к аноду постоянным напряжением, подаваемым на катод и анод. Электронная бомбардировка анода вызывает эмиссию рентгеновских лучей со сплошным спектром (так называемого тормозного излучения), на который накладываются дискретные линии разной интенсивности (фиг. 15). Сплошной спектр является результатом торможения в материале анода бомбардирующих его первичных электронов.

Характеристики промышленных ЭСХА-спектрометров

	Типа ES-200 фирмы AEI	Типа 650B фирмы Du Pont	Типа ESCA-5950A фирмы Hewlett — Packard	Типа ESCA-36 фирмы McPherson	Фирмы PEI	Типа ESCA-3 фирмы Vascim generators
Энергодонаименование						
Тип	Полусферический с термозащитными линзами	Энергетический фильтр, термозащитное поле	Полусферический с термозащитными линзами	Полусферический	Цилиндрическое зеркало, термозащитное поле	Полусферический с термозащитными линзами
Напряжения, применяемые для сканирования спектра	и на полусферических электродах	Термозащитное поле	Термозащитное поле	На полусферических электродах	На электродах зеркала	Термозащитное поле
Источники рентгеновского излучения						
Анод	Mg, Al, Cr, Cu	Mg, Al	Al ^a	Mg, Al, Cu	Al	Mg, Al
Образец	0,5×1,5	0,63 или 1,11	0,7×1,0	1×2	1×2	—
Стандартные размеры, см						
Интервал температур, °C	от -150 до +300	от -180 до +500 б	от -180 до +300 б	от -190 до +400 б	Комнатная температура	от -160 до +300 б или от комнатной до +600
Подготовка образца ^в	РИ, ТР	РИ, ТР	РИ, ТР	РИ ТР	РИ, ТР	РИ
Детектор	Канальный электронный умножитель	Канальный электронный умножитель	Многоканальный детектор и анализатор	Канальный электронный умножитель	Канальный электронный умножитель	Канальный электронный умножитель
Вакуум	Диффузионные	Ионный	Ионный	Турбомолекулярный	Ионный	Диффузионный
Насос	10 ⁻⁷ г	10 ⁻⁸ г	10 ⁻⁸	10 ⁻⁷ г	10 ⁻¹⁰	10 ⁻¹⁰
Предельное давление, мм рт. ст.						
Сбор и обработка данных	Да	Да	Нет	Нет	Да	Да
Аналоговая форма	ЭВМ по требованию заказчика	МКА ^г по требованию заказчика	МКА ^г , ЭВМ по требованию заказчика	ЭВМ	Нет	МКА ^г по требованию заказчика
Цифровая форма					Нет	

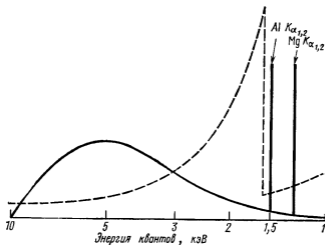
^а Многократное излучение К_α.

^б С прилагаемым держателем образца.

^в РИ — прилагается оборудование для распыления ионами; ТР — прилагается оборудование для вакуумного напыления.

^г Прилагается также сверхвысоковакuumное оборудование.

^д МКА — многоканальный анализатор.



Фиг. 15. Спектральное распределение интенсивности излучения рентгеновской трубки с алюминиевым или магниевым анодом при 10 кВ (сплошная линия). Штриховая линия — зависимость массового коэффициента поглощения алюминия от энергии квантов

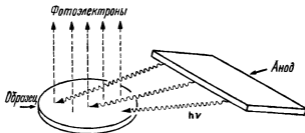
Наибольшая энергия квантов сплошного спектра определяется максимальной энергией возбуждающих первичных электронов, а максимум интенсивности спектра (без учета пиков характеристического излучения) находится в области энергии, соответствующей примерно половине наибольшей. Полная интенсивность сплошного спектра прямо пропорциональна току эмиссии катода, ускоряющему напряжению и атомному номеру материала мишени; форма же распределения интенсивности в сплошном спектре всегда почти одинакова. Электроны, бомбардирующими анод, выбиваются и электроны внутренних оболочек атомов мишени. Атомы оказываются возбужденными и «высвечиваются» в результате перехода электронов с верхних уровней на свободные нижние. При этом испускается квант рентгеновского излучения с частотой, соответствующей разности энергии начального и конечного состояний. Такое «характеристическое» излучение появляется лишь при условии, что энергия первичных электронов достаточна для ионизации внутренних электронных уровней атомов мишени. Коротковолновая граница характеристического излучения зависит от атомного номера мишени [15].

Идеальный рентгеновский источник для получения фотоэлектронного спектра должен давать монохроматическое излучение с энергией, достаточной для ионизации внутренних электронов всех химических элементов периодической системы.

Монохроматичность желательна потому, что ширина линии рентгеновского излучения, падающего на образец, влияет на ширину фотоэлектронной линии; от последней же зависит разрешающая способность спектрометра, т. е. его способность разделять соседние пики в фотоэлектронном спектре. (В РФЭС разрешение прибора обычно характеризуют так называемой полушириной пика, т. е. полной шириной на половине высоты). В промышленных электронных спектрометрах в качестве почти монохроматического, как правило, используется характеристическое излучение магниевого или алюминиевого анода. Дублет $Mg K_{\alpha}$ соответствует величине $h\nu = 1253,6$ эВ и имеет полуширину $\sim 0,7$ эВ, дублет $Al K_{\alpha}$ соответствует величине $h\nu = 1486,6$ эВ и имеет полуширину $\sim 0,85$ эВ. Спектральным линиям K_{α} более тяжелых элементов соответствует более высокая энергия возбуждения, но у них больше и спектральная ширина. Например, если полуширина линии $Cu K_{\alpha}$ — около 2,6 эВ, то у линии $Mo K_{\alpha}$ она — порядка 6 эВ. Кроме того, в этой области квантов бóльших энергий дублет $\alpha_{1,2}$ разделяется на две линии, что ведет к нежелательному усложнению фотоэлектронного спектра.

В источниках рентгеновского излучения самой разной конструкции всегда имеются одни и те же основные части¹⁾. Катод нагревается проходящим по нему током, так что в результате термоэлектронной эмиссии вокруг катода возникает облако электронного пространственного заряда. Электроны этого облака увлекаются к аноду ускоряющим полем, создаваемым в промежутке между анодом и катодом. Иногда предусматривают электростатический экран, который задерживает частицы, испаряющиеся с катода и летящие по прямой к аноду, и не дает им загрязнять поверхность анода. К. п. д. преобразования энергии быстрых электронов в рентгеновское излучение невелик ($\sim 1\%$). Поэтому приходится охлаждать анод, чтобы отводить ту энергию, которая выделяется в виде тепла. В установках ЭСХА рентгеновское излучение источника направляют на образец через окно, которое не позволяет проникать в камеру образца электронам, рассеявшимся на аноде. Окно в рентгеновских фотоэлектронных спектрометрах делают из алюминия, а анод источника обычно алюминиевый или магниевый, так что благодаря поглощению в окне тормозного излучения анода с энергией выше 1600 эВ поток фотонов, падающий на образец, становится

¹⁾ Обычно используемые источники рентгеновских лучей не позволяют проводить анализ методом ЭСХА с хорошим пространственным разрешением (< 20 мкм). В [61] был предложен, а в [62] реализован метод, позволивший проводить анализ областей поверхности диаметром < 20 мкм; кроме того, появилась возможность создания сканирующего спектрометра ЭСХА. — *Прим. ред.*

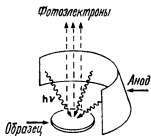


Фиг. 16 Взаимное расположение анода и образца в случае рентгеновской трубки с плоским анодом.

более спектрально чистым. Но из-за наличия окна уменьшается и интенсивность полезного излучения — соответственно толщине и плотности материала окна. Кроме того, окно по-разному ослабляет рентгеновские лучи с разной длиной волны. Поэтому окна должны быть как можно более тонкими, чтобы они не сильно ослабляли поток фотонов, падающий на поверхность образца. Целесообразность сочетания алюминиевого окна с алюминиевым и магниевым анодами явствует из графика, представленного на фиг. 15. Здесь на спектры испускания наложена спектральная характеристика поглощения алюминия. Длинноволновый край поглощения расположен примерно на 70 эВ левее дублета $Al K_{\alpha}$ и на 300 эВ левее дублета $Mg K_{\alpha}$. Поэтому алюминиевое окно, будучи эффективным фильтром тормозного излучения, в то же время почти не ослабляет линии K_{α} магния и алюминия.

Эффективность использования рентгеновского излучения зависит от геометрии расположения анода и образца и от их относительных размеров. Поток фотонов с анода на образец растет с уменьшением расстояния между ними. В случае точечного источника рентгеновского излучения поток фотонов на образец определенного размера обратно пропорционален квадрату расстояния между ними. Поток фотонов тем больше, чем больше площадь анода, если только образец полностью лежит внутри конуса излучения с анода. Относительное расположение анода источника и образца неодинаково в разных приборах, но анод чаще всего делают плоским (фиг. 16). Если угол выхода рентгеновского излучения с поверхности анода мал, то из точки расположения образца анод виден под очень малым углом и оказывается как бы линейным источником. Плоские аноды получили наибольшее распространение в разборных рентгеновских источниках, которые допускают быструю смену анода.

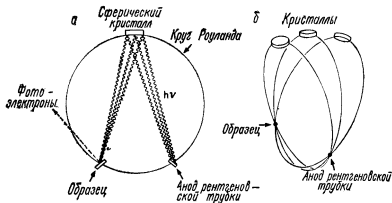
На фиг. 17 показана геометрия одного промышленного источника, рассчитанного на максимальную эффективность



Фиг. 17 Расположение анода и образца в случае рентгеновской трубки с полукольцевым анодом.

использования излучения. В источнике имеется широкий конический анод, окружающий образец с одной стороны (180°). Центр поверхности образца находится примерно на одинаковом расстоянии от всех точек анода. Такая геометрия обеспечивает большую плотность потока рентгеновского излучения и высокую чувствительность спектрометра.

При уменьшении спектральной ширины возбуждающего рентгеновского излучения уменьшается энергетическая ширина фотоэлектронного пика. Поэтому одной из задач при проектировании прибора является повышение монохроматичности источника возбуждения. Наиболее эффективный способ монохроматизации — применение дифракции рентгеновских лучей в кристалле [16] (фиг. 18). В рентгеновском монохроматоре используется свойство изогнутого по сфере кристалла отклонять (в результате дифракции) и «фокусировать» излучение, падающее на него из источника. Это, конечно, не фокусировка в оптическом смысле слова: просто дифрагированные лучи сходятся в



Фиг. 18 Монохроматизация рентгеновского излучения.

а — схема монохроматора с одним кристаллом, б — схема с тремя кристаллами, применяемая в промышленных спектрометрах.

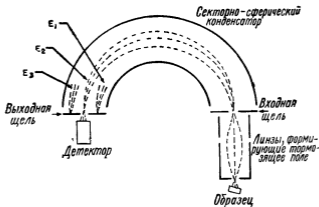
одной точке. Анод источника, кристалл и образец помещают на круге Роуланда, т. е. на окружности, которая касается поверхности кристалла и диаметр которой равен радиусу кривизны кристалла. Мишень (анод) и образец располагают на круге Роуланда симметрично относительно нормали к поверхности кристалла. При такой геометрии на образец отразится от кристалла лишь излучение с длиной волны, удовлетворяющей условию дифракции Брегга [17]. Его интенсивность составляет менее 1% всего излучения, падающего на кристалл. Связанное с этим уменьшение сигнала можно частично компенсировать, если взять три кристалла (фиг. 18, б), чтобы увеличить поток рентгеновских лучей на поверхность образца, и регистрировать фотоэлектроны при помощи детектора большой площади (п. «Г»).

В. Энергоанализаторы электронов

Энергоанализатор (ЭА) необходим для того, чтобы измерять число фотоэлектронов в зависимости от их энергии. Анализатор может быть либо магнитным, либо электростатическим, но в обоих случаях для его работы необходимы определенные условия. Он должен находиться в вакуумной камере, которая для уменьшения рассеяния электронов на молекулах остаточных газов откачивается до давления 10^{-5} мм рт. ст. и ниже. Так как на траектории электронов влияют рассеянные магнитные поля (в том числе и магнитное поле Земли), следует устранять эти поля внутри анализатора. Необходимая степень их подавления зависит от типа используемого анализатора. В случае пространственно отклоняющих ЭА рассеянные магнитные поля обычно уменьшают примерно до 10^{-4} Гс. В случае неотклоняющих ЭА достаточно уменьшить эти поля до 10^{-3} — 01^{-2} Гс. В ЭА с магнитным отклонением рассеянные поля компенсируют при помощи трех пар катушек с взаимно перпендикулярными осями. В электростатических ЭА, как отклоняющих, так и бездисперсионных, рассеянные поля устраняют при помощи экранов из мю-металла. Поскольку в электростатических ЭА рассеянные магнитные поля сравнительно легко устранить, они применяются сейчас во всех промышленных спектрометрах.

В промышленных спектрометрах в настоящее время используются три типа ЭА разной геометрии¹⁾: отклоняющий сферический секторный конденсатор (фиг. 19, 20), отклоняющее цилиндрическое зеркало (фиг. 21) и, наконец, бездисперсионный энергетический фильтр (фиг. 22).

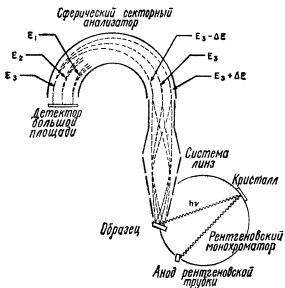
¹⁾ См. также [63]. — Прим ред.



Фиг. 19. Схема секторного сферического анализатора

Сферический секторный ЭА (фиг. 19) аналогичен оптической системе с призмой и линзой. Электроны с разной энергией разделяются при прохождении через область электрического поля. Электроны же с одинаковой энергией, входящие в анализатор под разными углами, фокусируются на выходной щели. В силу симметрии поля такой ЭА является пространственно фокусирующим: точечный источник электронов изображается в виде точки (без учета aberrаций) на выходе анализатора [18]. Поскольку у такого анализатора имеется определенная фокальная плоскость, на его выходе можно устанавливать многодетекторную систему (п. «Г»). Спектр фотоэлектронов регистрируют, изменяя напряжение на сферических электродах анализатора таким образом, чтобы через выходную щель на приемник последовательно проходили электроны с разной энергией. Возможен и другой способ: на анализатор подают постоянное напряжение, а изменяют тормозящее поле. Фотоэлектроны замедляются в этом поле, и в приемник попадают только электроны со скоростями, соответствующими напряжению на секторах анализатора. При первом из этих двух способов получения спектра постоянно по спектру разрешающая способность, но меняется ширина пиков. При втором — постоянна ширина линий и больше чувствительность в области малых значений начальной кинетической энергии.

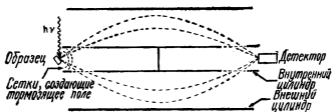
На фиг. 20 представлена схема сферического секторного анализатора в комбинации с монохроматическим источником излучения [16]. Энергия всех фотонов, падающих на образец, из-за конечной (порядка 1 эВ) спектральной ширины рентгеновского излучения неодинакова вдоль поверхности образца. Соответ-



Фиг. 20 Секторный сферический дисперсионный анализатор с рентгеновским монохроматором.

ственно этому и у электронов, выходящих с определенного энергетического уровня атома, будет некий энергетический разброс. Фотоэлектроны с большей энергией проходят через анализатор по траекториям большего радиуса. Чтобы компенсировать этот эффект, анализатор и линзовую систему располагают так, чтобы более медленные фотоэлектроны входили в анализатор ближе к центру его кривизны. Это позволяет собрать все электроны, характеризующие один энергетический уровень атомов образца, в одной точке фокальной плоскости анализатора. Система линз, состоящая из четырех элементов, замедляет фотоэлектроны и формирует изображение образца с постоянным увеличением на входе анализатора.

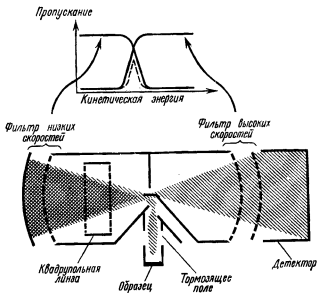
Анализатор типа цилиндрического зеркала состоит из двух коаксиальных цилиндров (фиг. 21); внутренний цилиндр находится под отрицательным потенциалом. Исследуемый образец и приемник электронов расположены на оси цилиндров. Разность потенциалов между внешним и внутренним цилиндрами создает радиальное поле, тормозящее электроны. Входная и выходная щели анализатора вырезаются на краях полого внутреннего цилиндра по его окружности. Чтобы уменьшить искажение поля в анализаторе, щели закрывают металлической сеткой. Благодаря осевой симметрии цилиндрическое зеркало действует



Фиг. 21 Схема анализатора типа цилиндрического зеркала

как энергетический анализатор с пространственной фокусировкой [19]. Как показано на фиг. 21, фотоэлектроны замедляются в тормозящем поле сферических сеток, проходят через входную щель и отклоняются в радиальном поле между цилиндрами. Далее они через выходную щель попадают в детектор (приемник) электронов. При заданных электрических параметрах через анализатор пройдут и достигнут приемника только электроны с определенной энергией. Экран на оси внутреннего цилиндра не дает фотоэлектронам проходить прямо от образца к приемнику. Для получения спектра можно либо менять потенциал внешнего цилиндра, либо, поддерживая его постоянным, изменять тормозящее поле. В промышленных приборах для увеличения разрешения применяют двойной цилиндрический конденсатор: фотоэлектроны попадают в детектор, пройдя через два анализирующих поля.

В бездисперсионном ЭА, схема которого представлена на фиг. 22, имеются два сферически-симметричных тормозящих поля [20]. Первое из них служит отражательным фильтром, который отражает только медленные электроны, а второе — фильтром, пропускающим только электроны большой энергии. Полоса отражения первого из них перекрывается с полосой пропускания второго в небольшом энергетическом интервале, которым и определяется, как показано в верхней части фиг. 22, полоса пропускания ЭА. Фотоэлектроны, эмиттированные образцом, предварительно тормозятся до скоростей, соответствующих полосе пропускания анализатора. Пройдя плоскопараллельный анализатор низкого разрешения, расположенный под углом 45° к падающему пучку, электроны с энергией в выделенном интервале отклоняются и через входную диафрагму направляются к фильтру низких скоростей. Те из них, энергия которых не превышает номинального значения, соответствующего потенциалу фильтра, отражаются обратно и фокусируются через центральную диафрагму ЭА, а электроны с большей энергией попадают на поверхность электростатического зеркала и, рассеиваясь, выводятся из пучка. Электроны, отраженные филь-



Фиг. 22 Схема бездисперсионного фильтра-анализатора

ром низких скоростей, фокусируются квадрупольной линзой, которая направляет их через отверстие в диафрагме. Те из них, энергия которых выше номинальной энергии фильтра высоких скоростей, проходят к детектору, а остальные возвращаются обратно в анализатор и не регистрируются. Спектр получают, изменяя тормозящее поле при постоянном значении энергии пропускаемой анализатором.

Г. Детекторы (приемники) электронов

В спектрометрах, выпускаемых промышленностью, детектором фотоэлектронов обычно служит каналный электронный умножитель. Исключением является прибор со сферическим секторным ЭА (фиг. 22), в котором используется детектор большой площади.

Канальный умножитель — это электростатическое устройство с непрерывной диодной поверхностью (тонкой электропроводящей пленкой, нанесенной на внутреннюю стенку цилиндрического канала), требующее только двух электрических выводов для обеспечения условий, при которых происходит вторично-электронное умножение входного сигнала. Выходной сигнал электронного умножителя — это последовательность импульсов, поступающих на усилитель или дискриминатор

импульсов, а затем — на цифро-аналоговый преобразователь, многоканальный анализатор (МКА) или ЭВМ.

В спектрометрах, энергоанализаторы которых имеют хорошо выраженную фокальную плоскость, можно применить многодетекторную систему. Примером такой системы может служить приемник большой площади, который используется в промышленных приборах вместе с рентгеновским монохроматором. Подобный приемник позволяет частично компенсировать уменьшение интенсивности рентгеновского излучения, обусловленное наличием монохроматора. Фотоэлектроны, достигающие фокальной (выходной) плоскости энергоанализатора, падают на плоскую систему канальных электронных умножителей. При помощи такой системы можно одновременно регистрировать электроны с энергией в интервале 10 эВ (и более). Электрон, который падает на один из умножителей системы, создает на его выходе усиленный импульс электронов, которые затем ускоряются и направляются на люминесцентный экран, нанесенный на поверхность стеклянного окна вакуумной системы. На экране возникает соответствующий световой импульс, который воспринимается видиконом, установленным снаружи против окна. Видикон преобразует световой импульс в электрический сигнал, который вводится в запоминающее устройство МКА. Последний регистрирует также напряжение развертки видикона и на основании этой информации сортирует импульсы соответственно энергии фотоэлектронов.

Д. Вакуумная система

К вакуумной системе спектрометра предъявляются требования двоякого рода. Во-первых, она должна создавать и поддерживать в камере образца и анализаторе такое давление, при котором средняя длина свободного пробега фотоэлектронов была бы намного больше внутренних размеров спектрометра. Во-вторых, она должна понижать парциальное давление активных газов до уровня, при котором они не загрязняли бы поверхность образца и не мешали бы исследованиям. Таким образом, основными техническими требованиями при проектировании вакуумной системы являются состав остаточных газов и предельное давление. Уровень вакуумной чистоты определяется типом насоса, материалом, из которого изготовлена камера образца, и эффективностью ловушек-отражателей, предусмотренных между насосом и камерой образца.

В выпускаемых промышленностью спектрометрах применяются три типа откачных средств. Чаще всего это паромасляный насос, работающий совместно с механическим насосом предварительной откачки. В этом случае возможен обратный

поток паров масла, загрязняющих камеру образца, но правильно спроектированные криогенные ловушки-отражатели позволяют полностью исключить или по крайней мере сильно уменьшить загрязнение. Одна фирма выпускает спектрометры с турбомолекулярным высоковакуумным насосом и механическим насосом предварительной откачки. Все шире и шире применяется вакуумная система третьего типа — с сорбционно-ионным насосом высокого вакуума и адсорбционным насосом для предварительной откачки. Здесь вообще не возникает проблемы загрязнения образца рабочими жидкостями насосов. Если в спектрометре есть камера для предварительной обработки образца, то она отделяется от камеры образца высоковакуумным вентилем и откачивается независимо. Если же подготовка образца производится в основной камере, то необходимые для этого вакуумные условия в ней и анализаторе обеспечиваются системой дифференциальной откачки.

Е. Образцы

Образцы могут быть порошкообразными или монокристаллическими с гладкой поверхностью. Они могут быть электрически проводящими, полупроводниками или диэлектриками. Порошкообразные образцы могут иметь вид гранул, быть запрессованы в оправку или насыпаны на подложку (например, двустороннюю клейкую ленту). Выбор условий подготовки образца определяется его формой и типом держателя образца, используемого в электронном спектрометре. Желательно, чтобы образец находился в электрическом контакте с держателем. Если такой контакт отсутствует (или образец — очень плохой проводник), то при облучении его поверхность вследствие эмиссии фотоэлектронов может оказаться положительно заряженной. Такой эффект зарядки, о котором подробнее будет сказано в разд. V, п. «А», может приводить к ошибкам при оценке энергии связи. Насколько он существен, зависит от устройства источника рентгеновского излучения и камеры образца. В большинстве спектрометров в камере образца имеется заметный фон электронов, благодаря которому заряд поверхности либо нейтрализуется, либо значительно уменьшается. Если же источник рентгеновского излучения — монохроматор, то фоновых электронов мало и эффект зарядки усиливается. В этом случае поверхность образца можно нейтрализовать, предусмотрев в камере образца вспомогательный источник медленных электронов (например, электронную пушку с широким пучком).

На первой стадии обычно исследуют образец, не подвергая его какой-либо обработке. Но все промышленные приборы оснащены оборудованием для очистки или химической

обработки его поверхности. При этом в промежутке между такой обработкой поверхности и последующими измерениями образец может не подвергаться влиянию внешней атмосферы. В спектрометрах разной конструкции подготовка образца производится либо в самой камере образца, либо в камере предварительной обработки.

Наиболее распространены такие виды предварительной обработки поверхности, как ионное травление при помощи ионной пушки, смонтированной в камере образца, нанесение металлической пленки с испарителя в той же камере, выдерживание в контролируемой реактивной атмосфере и нагревание. Перед входным отверстием камеры образца предусматривают перчаточный бокс, который позволяет просто, но надежно вынимать образцы из герметичной упаковки в инертной атмосфере и переносить их в спектрометр.

Ж. Сбор и обработка данных

В промышленных приборах сбор данных производится в цифровой форме, а затем они представляются либо в аналоговой, либо в цифровой форме. Проще всего представлять данные в аналоговой форме. Сигнал с выхода импульсного усилителя или дискриминатора поступает на цифро-аналоговый преобразователь, а затем на вход вертикального отклонения двухкоординатного самописца. На вход горизонтального отклонения самописца подают напряжение, пропорциональное энергии связи и изменяющееся синхронно с разверткой анализатора. В результате записывается спектр в виде кривой зависимости скорости счета от энергии связи.

В цифровых системах для сбора и обработки данных применяется либо многоканальный анализатор, либо ЭВМ. И в том, и в другом случае в системе имеются цифровой процессор с запоминающим устройством на магнитных сердечниках или твердотельных элементах, адресные регистры, регистры данных и схемы контроля; многоканальный анализатор непосредственно производит сбор и обработку данных, а для ЭВМ необходима специальная программа. Цифровой счетчик на выходе дискриминатора измеряет число импульсов в единицу времени. Каждый импульс добавляет один отсчет в адрес (канал) запоминающего устройства; импульсы накапливаются в этом канале в течение временного интервала, определяемого внутренними часами. В конце временного интервала адресный регистр подключается к следующему каналу, и импульсы накапливаются по этому новому адресу. Такой процесс продолжается до тех пор, пока не будут адресованы все каналы. Если система работает в режиме повторного сканирования, то процесс автомати-

чески повторяется вновь. Развертка анализатора синхронизована с часами процессора, поэтому каждому адресу блока памяти соответствует некоторый интервал энергии связи и определенный временной интервал. Синхронизация развертки анализатора с процессором нужна не только для энергетической маркировки адресов памяти, но и для правильного добавления последовательных данных в каждый канал. Накопленные или полученные результаты представляются на экране осциллографа, записываются двухкоординатным самописцем или регистрируются на перфоленте для последующей обработки или хранения. В некоторых промышленных электронных спектрометрах имеется возможность наблюдения спектра на экране осциллографа в ходе сбора данных, так что оператор может наблюдать за поступающим сигналом.

Многоканальный анализатор и ЭВМ дают возможность проводить некоторые дополнительные операции с данными. Среди них могут быть такие операции, как цифровое сглаживание, перевод данных из одного отдела памяти в другой, сложение или вычитание спектров, вычитание фона, нормировка спектров, дифференцирование и интегрирование основного спектра и одновременное представление на экране осциллографа спектров из разных отделов памяти для визуального сравнения. На ЭВМ можно дополнительно запрограммировать автоматическое последовательное сканирование нескольких энергетических диапазонов, а также операции свертки и математическое описание кривых.

Цифровой процессор дает возможность оператору проводить многократное сканирование выбранных энергетических участков для увеличения отношения сигнала к шуму в спектре. Повторное сканирование обычно используется для выделения слабых сигналов. Но при прочих равных условиях уровень сигнала зависит от конструктивных характеристик электронного спектрометра (источника рентгеновского излучения, анализатора и детектора). Поэтому для одного типа спектрометра однократное сканирование может обеспечить такую же информацию, как и многократное сканирование при работе с менее чувствительным прибором. При сравнимых временах сканирования самописец с соответствующими электронными фильтрами на входе столь же эффективен в отношении подавления белого, интерференционного и импульсного шумов, как и цифровой процессор. При работе с цифровым процессором в большей мере, нежели при работе с самописцем, существенны искажения, обусловленные наложением на полезный сигнал сигналов с посторонней частотой. Такие искажения обычно вызываются помехами со стороны различной модулирующей аппаратуры и устройств для обработки данных, и они часто встречаются в

импульсных измерительных системах. При использовании же самописца встает вопрос о дрейфе нуля, особенно при сканировании с очень низкими скоростями. В том и другом случае избавиться от шума можно только в ограниченных пределах, особенно если его спектр имеет некоторую периодичность или регулярность, совпадающую с полезным сигналом. При любом методе сбора данных увеличение сигнала достигается лишь ценой увеличения времени измерения. Для регистрации сильных сигналов пригодна любая аппаратура, но если требуется обнаруживать малые примеси или элементы, к которым низка чувствительность, то, несомненно, лучше воспользоваться цифровым процессором.

V. НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЭКСПЕРИМЕНТА

A. Эффект зарядки

При облучении рентгеновскими лучами непроводящих образцов может изменяться потенциал их поверхности. Обычно поверхностный заряд положителен и тормозит эмиттированные фотоэлектроны. Это уменьшение кинетической энергии фотоэлектронов проявляется в кажущемся увеличении энергии связи [21] и поэтому ограничивает объем химической информации, получаемой из экспериментальных данных. Среднее значение потенциала, при котором заряд поверхности стабилизируется, зависит от электронной эмиссии с образца, количества фотоэлектронов со стенок камеры и окна источника рентгеновских лучей, которые сталкиваются с образцом, и, наконец, от электронной проводимости поверхности образца. Эффект зарядки неодинаков в разных приборах, так как полный поток электронов с поверхности образца зависит от приборных характеристик потока рентгеновских лучей, условий на поверхности окна между камерой источника и образца и от геометрии самого держателя образца [22, 23].

B. Компенсация заряда

Целью компенсации заряда является создание условий для точных измерений энергий связи. Компенсацию можно осуществить путем полной нейтрализации заряда или уменьшением его по крайней мере до величины, соответствующей потенциалу менее 0,1 В. Учесть эффект зарядки можно методом внутреннего или внешнего эталона.

Одним из способов нейтрализации заряда является облучение образца медленными электронами, источником которых мо-

жет быть катод, расположенный вблизи образца. При этом температуру катода регулируют, следя за полушириной фотоэлектронного пика одного из поверхностных компонентов (например, углерода). С увеличением тока катода полуширина пика уменьшается, достигает минимума и затем вновь начинает увеличиваться, когда на поверхности образуется отрицательный заряд. На этой стадии поверхностный заряд уже ускоряет фотоэлектроны. Расширение наблюдаемого пика связано с неравномерностью распределения заряда по поверхности и в приповерхностной области образца. Оценить роль каждого из этих факторов на основе известных опубликованных данных трудно. Но заряд на поверхности равен нулю, когда ширина электронной линии минимальна. При этом предполагается, что контролируемый компонент находится в электрическом равновесии с образцом и соответствующий сигнал изменяется одновременно с зарядом. Только при таких условиях можно с успехом применять этот способ. Если же необходимое электрическое равновесие отсутствует, то энергии связи, соответствующие другим компонентам на поверхности, будут измерены неправильно.

При методе внутреннего эталона в матрицу образца или подложку вводят тот или иной компонент [24]. Полагают, что его энергия связи известна и не меняется в серии исследуемых образцов. Такой способ коррекции эффекта зарядки применяется, например, при изучении металлоорганических соединений. Считают, что энергия связи углерода, входящего в органические группы, — величина постоянная. Так как химическая природа вещества не может не влиять на энергию связи, при таком методе от исследователя требуется осторожность и интуиция.

В третьем способе для компенсации эффекта зарядки используется внешний эталон. Эту роль обычно выполняет слой благородного металла или углеродных загрязнений на поверхности образца [21, 23, 25, 26]. Поскольку углерод присутствует даже в тщательно очищенных образцах, им очень удобно пользоваться как внешним эталоном. Однако углерод в разного рода загрязнениях может иметь разную энергию связи электронов уровня $1s$. Кроме того, эта величина может измениться при взаимодействии углерода с химически активной поверхностью образца. В идеале внешний эталон должен иметь определенную энергию связи, быть нечувствительным к химическому окружению, не взаимодействовать с поверхностью образца и находиться с ним в электрическом равновесии. Во многих применениях ЭСХА этим требованиям наилучшим образом удовлетворяют благородные металлы.

Благодаря простоте приготовления вакуумной пленки благородного металла и химической пассивности такого внешнего

эталоны вакуумное напыление благородного металла часто предпочитают другим методам коррекции вредного влияния зарядки. Этот способ непригоден в случаях, когда благородный металл может химически взаимодействовать с поверхностью (в частности, с некоторыми солями цианистой кислоты и галогенидами [27]). Обычно в качестве внешнего эталона берут золото, так как оно менее активно, чем другие благородные металлы, и легче испаряется.

Если требуется точно определить энергию связи, то применяют более эффективный способ компенсации зарядки, представляющий собой комбинацию нескольких методов. Это может быть, согласно Ситрину¹⁾, сочетание вакуумного напыления золота на поверхность и дополнительного ее облучения медленными электронами. Как отмечалось ранее, ток через катод увеличивают до тех пор, пока полуширина линии $C 1s$ не будет сведена к минимуму. Измеренная на этом этапе энергия связи золота должна совпадать с калибровочной величиной спектрометра, т.е. соответствовать золоту, находящемуся в электрическом равновесии с анализатором. Если оба условия для углерода и золота одновременно не выполняются, то это указывает на неправильную подготовку образца к измерениям.

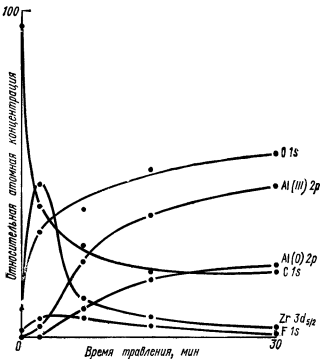
Вне зависимости от степени точности учета эффекта зарядки и оценки энергии связи должны быть известны положения в спектре фотоэлектронных линий, используемых для калибровки. Чтобы была меньше ошибка измерения, калибровочные линии в спектре должны быть расположены как можно ближе к тем линиям, которые представляют интерес для исследователя. Точность измерений увеличивается, если две калибровочные линии находятся по обе стороны изучаемого пика. Ниже перечислены [26] пригодные для анализа калибровочные линии и соответствующие им энергии связи (в электронвольтах):

Pt $4f_{7/2} = 71,0$; Au $4f_{7/2} = 83,8$; Cu $3s = 122,9$; C $1s$ (графит) = $284,3$; Pd $3d_{5/2} = 335,2$; Ag $3d_{5/2} = 368,2$; Ag $3p_{3/2} = 573,0$; Cu $2p_{3/2} = 932,8$.

В. Получение профилей концентрации по глубине при ионном травлении

Как уже отмечалось, ЭСХА — почти не разрушающий метод диагностики поверхности, в отличие от других методов. При измерениях методом ЭСХА с поверхности ничто не удаляется. Если пользоваться мягким рентгеновским излучением, то отпадают почти все трудности, связанные с термическим разложением чувствительных материалов. Поскольку же состав образ-

¹⁾ Р. Citrin, частное сообщение, 1974.



Фиг. 23. Профили концентрации элементов в алюминиевом образце с циркониевым покрытием, полученные методом ЭСХА в сочетании с ионным распылением.

ца во время анализа не изменяется, можно накапливать нужные данные для поверхностного слоя толщиной 10—20 Å, не опасаясь, что сигнал будет изменяться со временем. Однако для решения некоторых задач можно получить больше информации, используя ЭСХА совместно с одним из способов разрушения поверхности образца — ионным травлением. Чередую ЭСХА-измерения с ионным травлением, можно регистрировать профили концентрации элементов по глубине образца.

На фиг. 23 представлены результаты послойного анализа циркониевого покрытия на алюминиевой подложке [28]. По оси ординат в относительных единицах отложена атомная концентрация анализируемых элементов (она получена нормировкой высоты каждого пика с учетом сечения поглощения рентгеновского излучения электронами соответствующих атомных орбиталей относительно орбитали C 1s), а по оси абсцисс — время ионного травления. В данном примере скорость распыления

образца при бомбардировке его ионами аргона была около 10 А/мин. Из кривых фиг. 23 явствует, что цирконий и фтористое загрязнение локализованы в очень тонком приповерхностном слое. Характер зависимости интенсивности электронной линии $F 1s$ говорит о том, что загрязнение связано со слоем циркония. Можно сделать и другие интересные выводы, а именно: 1) углеродные загрязнения поверхности, резко проявляющиеся в начальных спектрах, быстро удаляются с нее при ионной бомбардировке; 2) в спектре образца до ионного травления не видно линий $Al(0)$ и $Al(III)$ (их интенсивность растет по мере удаления верхних слоев циркониевого покрытия; это означает, что до травления подложка была полностью покрыта цирконием); 3) окись алюминия находится на границе между алюминиевой основой образца и слоем циркония.

Профили концентрации по глубине, полученные методами ЭСХА и ОЭС, должны качественно и количественно соответствовать друг другу. Метод ОЭС шире применяется для получения профиля концентрации, но он, как правило, в отличие от ЭСХА, не дает информации о химическом состоянии элементов. Коуд и Каннингэм [29] указали на два дополнительных преимущества метода ЭСХА. Во-первых, интенсивность фотоэлектронных линий различных элементов легко нормировать и затем сопоставлять, пользуясь теоретически обоснованными и эмпирически подтвержденными коэффициентами относительной чувствительности. Для сопоставления же экспериментальных интенсивностей оже-пиков с теоретически оцениваемыми требуется привлечение расчетных поправочных множителей. Во-вторых, интенсивность пиков в ЭСХА измеряется непосредственно, так как число фотоэлектронов определяется площадью пика. А интенсивность оже-линий обычно оценивается по расстоянию от верхней точки максимума до нижней точки минимума производной полезного сигнала (peak-to-peak), что может, если форма линии изменяется, приводить к существенным ошибкам.

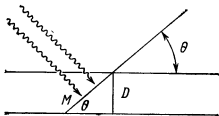
При интерпретации результатов ЭСХА, полученных после ионной бомбардировки поверхности, нужна осторожность, так как ионное травление способно изменить свойства поверхности; например, при бомбардировке окисленной поверхности ионами аргона возможно ее восстановление до более низкого окисла или до металла [30, 31]. Этим можно воспользоваться для изучения промежуточных состояний окисления при постепенном восстановлении высшего окисла. Но в тех случаях, когда надо знать действительное соотношение между молекулами, находящимися в разных состояниях окисления, требуется особая осторожность.

Успешное применение ионного травления вместе с ЭСХА как дополнительного средства исследования поверхности требует понимания физико-химических эффектов, сопровождающих ионную бомбардировку поверхности образца. К ним относятся миграция и диффузия между поверхностью и основой содержащихся в них элементов; неодинаковая скорость распыления разных поверхностных компонентов; химическое взаимодействие между поверхностными компонентами и бомбардирующими ионами, а также эффект нагревания поверхности при передаче энергии ионов образцу [31].

Г. ЭСХА при скользящем угле

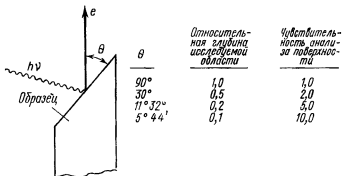
Если уменьшать угол выхода фотоэлектронов относительно поверхности образца, то анализируемая эффективная площадь будет увеличиваться, а зондируемая толщина — уменьшаться. Это проявится в росте интенсивности электронных линий поверхностных компонентов [32]. Из этого следует практически важный вывод: наклоняя образец по отношению к энергоанализатору, можно значительно повысить поверхностную чувствительность ЭСХА и тем самым отделить явления на поверхности от явлений, связанных с объемом. Благодаря этому данная методика нашла широкое применение при изучении полимеров, у которых СДСП велика. Она используется и при исследовании очень тонких слоев, например слоев окислов на металлах.

Принцип, на котором основано увеличение поверхностной чувствительности ЭСХА, поясняется схемой, представленной на фиг. 24, а на фиг. 25 дается сравнительная количественная оценка такой чувствительности при нескольких углах вылета фотоэлектронов θ [33]. На фиг. 24 величина M — СДСП фотоэлектронов, D — глубина исследуемой области, θ — угол выхода фотоэлектронов. Так как СДСП для данного вещества и энергии электрона — величина постоянная, уменьшение угла θ приводит к уменьшению эффективной анализируемой толщины



Фиг. 24 Эффективная анализируемая глубина образца D .

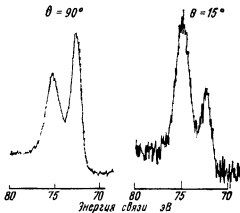
Величина D пропорциональна $\sin \theta$ (M — средняя длина свободного пробега фотоэлектрона)



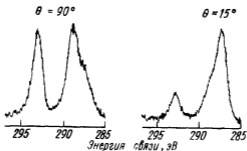
Фиг. 25. Теоретические значения эффективной глубины образца и относительная чувствительность анализа поверхности при разных углах выхода фотоэлектронов

D образца. Таким образом, с увеличением угла выхода относительная интенсивность пиков фотоэлектронов, обусловленных поверхностными компонентами, будет возрастать по сравнению с интенсивностью приповерхностных компонентов.

На фиг. 26 и 27 приведены примеры применения ЭСХА при скользящем угле выхода [33]. На чистой поверхности алюминия на воздухе быстро образуется тонкий (10—15 Å) слой окисла Al_2O_3 . В спектре можно наблюдать линии $Al\ 2p$, соответствующие как верхнему окисленному слою, так и металлической основе образца. В левой части фиг. 26 представлен спектр ЭСХА



Фиг. 26 Линии $Al\ 2p$ в спектре очищенного алюминия при угле $\theta = 90^\circ$ (слева) и $\theta = 15^\circ$ (справа).



Фиг. 27. Линии C 1s в спектре поверхностных загрязнений поливинилиденфторида при нормальном и скользящем угле выхода фотоэлектронов

при $\theta = 90^\circ$, а в правой — при $\theta = 15^\circ$. Полная интенсивность в последнем случае стала меньше, так как уменьшился «видимый размер» образца. В то же время заметно выросла относительная интенсивность пика, характеризующего поверхность. Из этого прямо следует, что окисел присутствует только в очень тонком приповерхностном слое образца. Фиг. 27 иллюстрирует применение ЭСХА при скользящем угле для изучения органических материалов. Слева — линии 1s углерода, полученные при $\theta = 90^\circ$ с образцом поливинилиденфторида до очистки образца. В спектре видны два пика, обусловленных углеродом групп $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CF}_2-$, которые принадлежат полимерной основе. «Плечо» на правом склоне контура линии C 1s группы $-\text{CH}_2-$ обязано своим появлением поверхностному загрязнению. Спектр того же образца при $\theta = 15^\circ$ показан в правой части фиг. 27. Значительно выросла интенсивность пика, связанного с загрязнением поверхности; он стал теперь основным, и это прямо указывает на то, что загрязнение является поверхностной компонентой.

VI. ПРИМЕНЕНИЕ

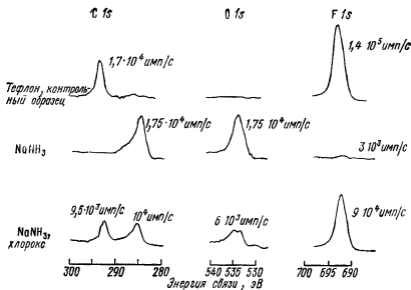
А. Поверхности органических веществ

Большой интерес как в техническом, так и в научном отношении представляют поверхности многих органических веществ. Сюда относятся поверхности полимерных пленок и волокон, резины, смазочных покрытий и материалов для микрокапсул. Исследования таких поверхностей простираются от решения задач, связанных с их фундаментальными свойствами, до исследований

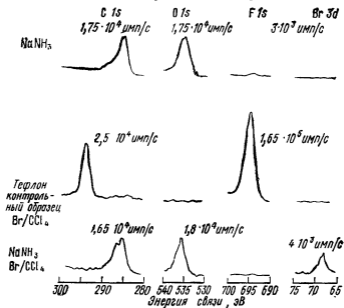
прикладного характера в области адгезии, окрашивания, окисления и других процессов на поверхности, имеющих отношение к технологическим процессам и их конечным результатам. Для ответа на большой круг вопросов, касающихся термической сварки упаковочной пленки, печатания на полимерных пленках, окисления резины и механизма реакций на поверхностях полимеров, требуется определять элементный состав и химическую природу поверхностей. Идеальным аналитическим методом для этих целей является ЭСХА. Среди других традиционных аналитических методов, используемых для анализа поверхности полимеров, применяется и метод инфракрасной спектроскопии с НПВО («нарушенное полное внутреннее отражение»), который очень чувствителен к органическим функциональным группам; однако даваемая им информация характеризует слой толщиной в несколько тысяч ангстрем. Измерение краевого (контактного) угла дает физическую характеристику наружного молекулярного слоя поверхности, но не дает информации о химии поверхности. При других современных методах анализа, связанных с возбуждением электронным или ионным пучком, возможно разрушение поверхности исследуемых органических веществ; поэтому они не могут дать столь подробную химическую информацию, какую дает метод ЭСХА. Приводимые ниже далеко не всеохватывающие примеры должны лишь подчеркнуть широту диапазона применений ЭСХА для исследования поверхности полимеров.

1. Реакции на поверхности полимеров

ЭСХА — это основной метод изучения химии поверхности фторсодержащих полимеров [34]. На фиг. 28 показан типичный пример из работы [34], характеризующий получаемую химическую информацию. В спектрах контрольного образца есть пик $1s$ углерода с высокой энергией связи (что естественно для фторполимера) и интенсивная линия фтора. После обычной обработки поверхности раствором NaNH_2 для улучшения адгезии спектр углерода становится характерным для углеводорода, содержащего окисленные компоненты. Наличие линии кислорода свидетельствует о том, что одним из результатов такой обработки поверхности является окисление. Практически полное отсутствие линии фтора означает, что окисление захватывает приповерхностный слой толщиной 50—100 Å; состояние более глубоких слоев образца при анализе не проявляется. Краевой угол при контакте поверхности, обработанной NaNH_2 , с водой уменьшается, что свидетельствует об улучшении смачиваемости. Это соответствует данным ЭСХА: спектр такой поверхности отличен от спектра, типичного для фторуглерода. Дальнейшая



Фиг. 28. Линии углерода, кислорода и фтора в спектре тефлона FEP, изменяющиеся в связи с химической обработкой его поверхности.



Фиг. 29. Спектры поверхности тефлона FEP, свидетельствующие о бромировании двойных углерод-углеродных связей в образце, обработанном раствором NaNH_2 .

обработка хлороксом поверхности, ранее протравленной в NaNH_2 , ведет к уменьшению толщины окисленного слоя на углеводородной поверхности, что следует из появления вновь в спектре ЭСХА интенсивного пика фтора и линии углерода с высокой энергией связи. Это сопровождается уменьшением интенсивности пика кислорода и сохранением малого контактного угла при смачивании поверхности водой.

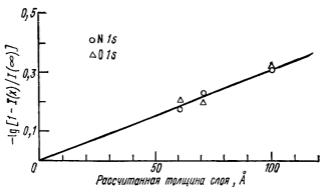
В работе [34] есть еще один момент, характеризующий наличие на поверхности ненасыщенных углерод-углеродных связей (фиг. 29). Обработка ранее протравленной в NaNH_2 поверхности раствором брома в четыреххлористом углероде приводит к бромированию этих двойных ненасыщенных связей и появлению фотоэлектронной линии $\text{Br } 3d$. Изменения линии углерода при бромировании двойных связей согласуются с различием в химическом сдвиге до и после бромирования этих связей углерода.

2. Поверхности шерстяных волокон

Метод ЭСХА можно использовать для изучения химии поверхности шерстяных волокон в связи со свойствами шерстяной пряжи [35, 36]. Сопоставление спектров кислорода, углерода и серы до и после обработки волокон в коронном и низкотемпературном разряде показало, что состояние углерода и кислорода существенно не меняется. Появление же пика серы в области больших энергий связи после обработки волокон говорит об окислении серы цистина в белковых молекулах структуры шерсти, причем этот результат не зависит от типа разряда. Сравнение энергии связи таких линий серы и линий серы в модельных соединениях показывает, что сера окисляется до валентности $+6$, вероятно, в группе $\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$. При дальнейшем изучении обработанных в разряде волокон с поверхностью, модифицированной прививкой фторуглерода, была установлена прямая связь между интенсивностью пика фтора и пятнистостью, т. е. способностью обработанных волокон отталкивать масла.

3. Смазка на поверхностях

Во многих случаях важны данные о количестве и типе смазки на различных поверхностях органических (полимеров) и неорганических (металлов) материалов. Примером применения для таких целей ЭСХА могут служить измерения спектра амида с большим молекулярным весом, используемого в качестве смазки на поверхности полиэтиленовых пленок [37]. Были приготовлены пленки амидной смазки разной толщины и измеря-



Фиг. 30. Зависимость интенсивности сигнала от толщины слоя полиамида на полиэтилене.

лась интенсивность линий атомов кислорода и азота амидной молекулы в зависимости от толщины амидной пленки (фиг. 30). Была установлена прямая связь между толщиной амидной пленки и уровнем сигнала ЭСХА. Таким образом, интенсивность линий может служить мерой количества смазки на поверхности пленки.

4. Ионный обмен на поверхностях

В настоящее время известны процессы [38], в результате которых к инертным поверхностям полимеров (полиэтилен, полипропилен и полиэфиры) прививаются органические функциональные группы (например, акриловая кислота), способные к ионному обмену. В результате кислотно-щелочных реакций на таких поверхностях образуются соли с металлическими ионами (серебра, бария, кальция, свинца и ртути), что можно использовать для оценки количества связанной на поверхности акриловой кислоты [39]. Ионный обмен на привитой поверхности можно применить и для извлечения металлов из водных растворов с концентрацией порядка $10^{-4}\%$. Тогда интенсивность сигнала металлического иона, образующегося в результате реакции на поверхности, может служить мерой количества металла в растворе, если надежно контролируются длительность и другие условия реакции [40].

Б. Поверхности неорганических веществ

Области применения ЭСХА для неорганических поверхностей включают в себя катализ, коррозию, электрохимию, пассивирование металлических поверхностей; метод используется

для оценки состава поверхностей излома, поверхностного состава и профилей концентрации элементов по глубине в полупроводниковых приборах и др. Самой важной из областей, где эффективно начал использоваться метод ЭСХА, является, пожалуй, катализ (п. «В»). Научной литературы, посвященной применению ЭСХА почти во всех других областях, довольно мало. Отчасти это объясняется тем, что там более традиционными являются такие методы, как ЭОС, ионный микрозонд и рассеяние ионов. В результате новейших усовершенствований метод ЭСХА теперь позволяет быстро получать информацию средствами не более сложными, чем в ЭОС. Поэтому ЭСХА будет все шире и шире применяться в тех случаях, когда нужна информация о степени окисления.

1. Окисные пленки на поверхности металла

В число других известных применений метода ЭСХА входит изучение взаимодействия в тонких многокомпонентных металлических и окисных пленках [41]. В работе [41] методом ЭСХА исследовалось изменение состояний окисления в сплавах и на границах раздела фаз. В частности, было установлено, что окисление поверхности нихрома приводит в основном к окислению только хромовой компоненты сплава, а никель остается в металлическом состоянии. При нанесении на такую поверхность слоя алюминия толщиной 20 Å окись хрома восстанавливается до металла, а алюминий вблизи границы раздела двух металлов окисляется до окиси алюминия.

2. Пассивация электродов

ЭСХА применяется и для исследования пассивации медно-никелевого сплава в растворе хлористого натрия при разных электрохимических потенциалах [42]. Состав пленки сплава после выдерживания ее в растворе при потенциале, соответствующем пассивации, говорит о том, что на поверхности пленки находится окись никеля, которая дает такой же спектр, как и чистый никель, пассивированный в аналогичных условиях. Но если анодный потенциал меньше потенциала пассивации, то поверхностный слой пленки содержит медь и никель в том же соотношении, что и исходная поверхность сплава.

Другой пример — изучение химического и электрохимического окисления материалов, которые часто применяются в качестве металлических электродов, в частности палладия [43]. В работе [43] показано, что на поверхности электрода присутствует как PdO , так и PdO_2 . Их количество и соотношение меж-

ду ними зависит от потенциала электрода. Как и должно быть, для более высокой степени окисления требуется больший потенциал электрода.

3. Хемосорбция на поверхности металлов

Методом ЭСХА исследовалась адсорбция окиси углерода на молибденовой и вольфрамовой пленках. В этом случае оказалось возможным отличить хемосорбцию так называемых α - и β -форм СО от хемосорбции γ -формы [44]. Результаты подобных исследований часто позволяют установить химическую природу адсорбата.

4. Частицы, взвешенные в воздухе

Еще одна область применения ЭСХА — определение химического состояния серы в аэрозольных загрязнениях [45]. В работе [45] в аэрозольных пробах атмосферного воздуха, взятых в районах Лос-Анджелеса и Сан-Франциско, было обнаружено несколько разных химических состояний серы: SO_3 , SO_4^{2-} , SO_2 , SO_3^{2-} и два вида сульфидов. Последних больше всего, но в некоторых пробах имеются восстановленные формы серы в концентрации, сопоставимой с концентрацией сульфатов.

5. Поверхности стекол

Методом ЭСХА исследуется также химический состав и реакции на поверхностях стекол [46, 47]. Было установлено, что миграция в стекле таких его компонент, как кальций, зависит от температуры, при которой находится стекло. Кроме того, опыты по выщелачиванию показали, что при обработке поверхности стекла растворами кислоты она обедняется такими элементами, как алюминий. При взаимодействии поверхности стекла с кремнийорганическими реагентами, которые содержат соответствующие функциональные группы, поверхность становится способной к реакциям с ионным обменом. В частности, методом ЭСХА можно зафиксировать выделение из водного раствора слабых следов содержащегося в нем свинца.

В. Катализ

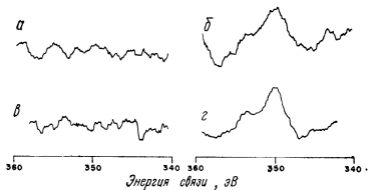
Превосходные примеры применения ЭСХА в промышленных целях можно найти в области катализа, где этот метод позволяет получать точные данные, необходимые при исследовании технических катализаторов. Изучение гетерогенного катализа, в частности, имеет целью: 1) найти причину дезактивации

катализатора, 2) выяснить механизм катализа, чтобы повысить выход технологического процесса, 3) установить оптимальный срок для восстановления частично отработанного катализатора и 4) выяснить механизм отравления катализатора, чтобы продлить срок его службы. Все это не только представляет научный интерес, но и имеет большое практическое значение.

При исследовании такого рода проблем метод ЭСХА позволяет определять элементный состав поверхности, химическое состояние поверхностных атомов (т.е. степень их окисления) и молекулярную структуру поверхности (т.е. тип и относительную концентрацию функциональных групп, связанных с адсорбированными на поверхности молекулами). Но важнее всего информация (которую дает ЭСХА) о различии в свойствах поверхности активного и неактивного катализатора, а также о свойствах поверхности активного катализатора до и после каталитической реакции. Такие данные наряду с физико-химическими характеристиками, полученными другими методами, и зарегистрированными данными о протекании конкретной каталитической реакции, необходимы как для исследования основных процессов в каталитических системах, так и для совершенствования технологии изготовления катализаторов.

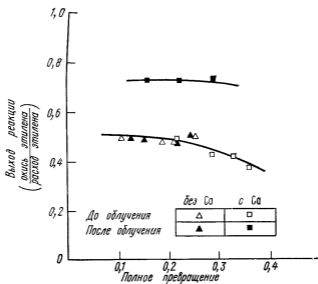
Хороший пример применения метода ЭСХА в области катализа — исследование влияния γ -лучей на свойства серебряного катализатора, используемого при получении окиси этилена из этилена [48]. В работе [48] упор делался на связь между выходом реакций и дозой облучения, а не на связь между активностью и дозой. В результате реакции образуются побочные продукты: вода и двуокись углерода. Поэтому эффективность катализатора характеризуется не степенью полного превращения исходного этилена, а только выходом окиси этилена. Оказалось, что предварительное γ -облучение серебряного катализатора приводит к существенному увеличению выхода окиси этилена. ЭСХА-спектр катализатора показал (фиг. 31), что примесь кальция обнаруживается только после облучения. Были проведены дополнительные опыты с серебряным катализатором (на носителе) с добавкой солей кальция и без нее. Эффективность катализаторов оценивалась по выходу окиси этилена до и после γ -облучения. Эти опыты показали, что рост эффективности прямо связан с наличием кальция на поверхности катализатора. Экспериментальные данные представлены на фиг. 32.

Из этого примера мы видим, что, давая прямую и определенную информацию о присутствии того или иного химического элемента на поверхности катализатора, метод ЭСХА дает тем самым ключ к пониманию сущности его каталитического действия. Теперь мы приведем другой пример, в котором метод

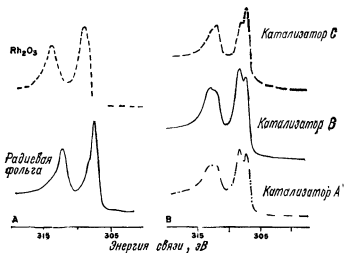


Фиг. 31 Результаты γ -облучения серебряного катализатора, применяемого при получении окиси этилена из этилена

Представлены спектры в области линии $\text{Ca } 2p$: а—до облучения катализатора; б—после облучения катализатора, в—после восстановления облученного катализатора и повторного его окисления; г—после повторного облучения облученного, восстановленного и затем снова окисленного катализатора



Фиг. Зависимость выхода окиси этилена от полного превращения этилена при участии серебряного катализатора с добавкой кальция и без нее.

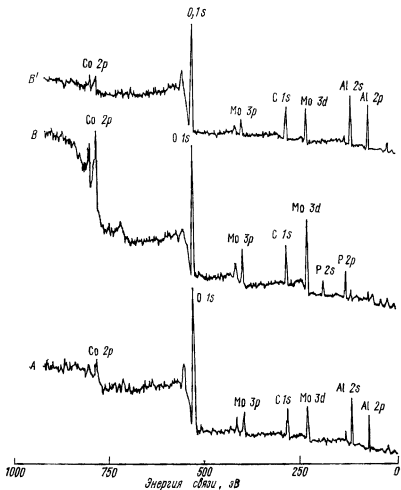


Фиг. 33. Линии Rh 3d в спектрах трех катализаторов, родиевой фольги и полуторной окиси родия.

A и B — катализаторы высокой активности, C — катализатор низкой активности.

ЭСХА играет еще более важную роль, позволяя качественно различать катализаторы с высокой и низкой активностью. Брайнен и Мелера [49] изучали родиевый катализатор гидрогенизации на носителе из древесного угля. На фиг. 33 представлены спектры родиевой фольги, полуторной окиси родия (Rh_2O_3) и трех образцов катализатора. Они показывают наличие химического сдвига у полуторной окиси родия по отношению к металлическому родию. Что же касается трех образцов (A, B и C) катализатора, то, хотя их объемный химический состав практически одинаков, спектр ЭСХА указывает на различия в химическом составе поверхности этих образцов. Спектры катализаторов A и B сходны и указывают на наличие разных состояний окисления от металла до полуторной окиси с преобладанием последней; эти катализаторы высокоактивны. На поверхности же катализатора C, активность которого низка, преобладает родий (как показывает спектр). Отсюда следует, что в такой системе высокая активность катализатора связана с большим отношением окисла к металлу на поверхности и по спектру ЭСХА можно заранее оценивать качество свежеприготовленного катализатора.

Возможности ЭСХА как метода такой предварительной оценки можно дополнительно проиллюстрировать примером изучения катализатора на основе молибдата кобальта на носителе из окиси алюминия [50]. Катализатор применяется для удале-

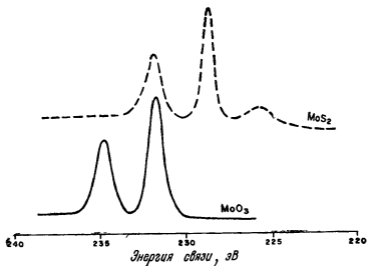


Фиг. 34. Спектры катализатора из молибдата кобальта с носителем из окиси алюминия, применяемого для удаления серы из нефти

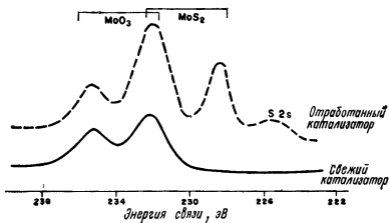
A—катализатор низкой активности, *B*—катализатор высокой активности, *B'*—объемный элементный состав катализаторов

ния серы из нефти. На фиг. 34 представлены спектры двух опытных образцов *A* и *B*, приготовленных одним и тем же способом, но показавших разную активность. Их объемный химический состав одинаков: он соответствует спектру *B'*, полученному с образцом, размельченным в порошок.

Из спектров сразу же видно следующее. На поверхности высокоактивного катализатора *B* концентрация P, Mo и Co (от-



Фиг. 35. Линии Mo 3d в спектрах MoO_3 и MoS_2 .
Пик $E_b = 226$ эВ в спектре MoS_2 соответствует линии 2s серы.



Фиг. 36. Линии Mo 3d в спектрах свежего и отработанного катализаторов для десульфирования нефти.

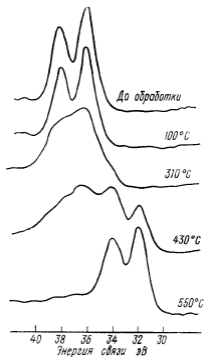
В спектре отработанного катализатора обнаруживаются окисел, и сульфид.

несенная к соответствующей концентрации в носителе — окиси алюминия) значительно выше, чем на поверхности катализатора *A* низкой активности. В частности, на поверхности катализатора *B* очень велика относительная концентрация фосфора. Это говорит о том, что фосфор, возможно, является промотором в данной системе. На этом основании можно запланировать новые эксперименты по исследованию роли фосфора в реакции. Спектр же катализатора *A* подобен спектру *B'*: в нем имеется большой пик алюминия, а сигнал фосфора практически отсутствует. Можно отнести сигнал Al к открытой поверхности носителя и заключить, что либо в образце *A* недостаточно самого катализатора на поверхности носителя, либо недостаточна степень дисперсности катализатора.

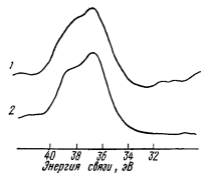
Приведенные нами примеры показывают, что метод ЭСХА дает возможность детально исследовать технологию изготовления катализатора и выявлять те ее стадии, которыми определяются его характеристики. После этого возможен следующий шаг: можно исследовать свежий и отработанный активный катализатор. Так, на фиг. 35 и 36 сравниваются (в области пиков молибдена) спектры трехоксида молибдена (MoO_3) и дисульфида молибдена (MoS_2), а также свежего и отработанного катализаторов. Наличие линии серы в спектре отработанного катализатора говорит о том, что он выполнил свою функцию по удалению серы из нефти.

Исследование окиси вольфрама (WO_3) на носителе из γ -окиси алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) [51] может служить примером еще одного применения метода. Результаты такого исследования, проведенного методом ЭСХА, согласуются с данными, полученными другими методами, но ЭСХА дает дополнительную информацию о валентных состояниях вольфрама на исследуемой поверхности. На фиг. 37 показано, как изменяется химическое состояние атомов вольфрама после нагревания поверхности WO_3 в атмосфере водорода при разных температурах. Спектры определенно указывают на восстановление вольфрама от W(VI) до W(0) . Результаты аналогичного опыта, сделанного с WO_3 на носителе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, представлены на фиг. 38. В этом случае не наблюдается заметного восстановления вольфрама, чем подтверждаются другие данные о том, что при прокаливании катализатора на его поверхности образуется вольфрамат алюминия $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$.

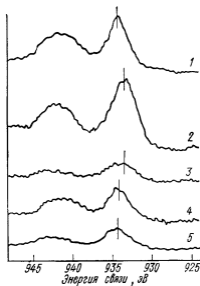
Пример практического применения ЭСХА — изучение самоистощающихся катализаторов. На фиг. 39 и в табл. 4 представлены результаты такого исследования окиси меди и катализатора на носителе из окиси алюминия [52]. Номера спектров соответствуют номерам образцов в табл. 4; так, спектр I относится к CuAl_2O_4 , а спектр II — к окиси меди (CuO). Спектр



Фиг. 37. Линии W 4f в спектрах WO_3 (без носителя), полученных после двухчасовой выдержки образца в водороде при разных температурах



Фиг. 38. Линии W 4f в спектре WO_3 на носителе из γ -оксида алюминия.
1—после прокалывания образца в течение 2 ч на воздухе при 550 °С, 2—после восстановления образца в течение 2 ч в водороде при 550 °С.



Фиг. 39. Линии Cu 2p в спектрах оксидов меди (1, 2) и медных катализаторов с носителем из γ - Al_2O_3 (3—5)

Номера спектров соответствуют номерам образцов в табл. 4.

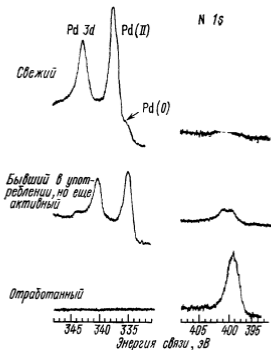
Таблица 4

Результаты измерения химических сдвигов относительно Cu^0

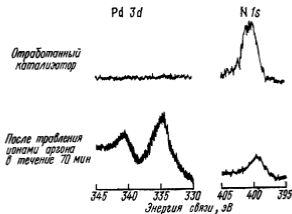
Номер образца	Содержание меди % вес	Площадь поверхности носителя $\text{м}^2/\text{г}$	Температура прокаливания $^{\circ}\text{C}$	Химический сдвиг, эВ	
				По данным ЭСХА	По данным РАС
1	CuAl_2O_4			3,20	7,94
2	CuO			2,25	3,86
3	10,3	72	500	2,35	4,50
4	10,3	72	900	3,10	7,73
5	8,8	301	500	3,30	7,73

образца III аналогичен спектру CuO , тогда как спектры образцов IV и V похожи на спектр CuAl_2O_4 . Как видно из табл. 4, температура прокаливания, необходимая для превращения CuO в CuAl_2O_4 , понижается с увеличением эффективной площади поверхности носителя, кроме того, с наличием CuAl_2O_4 связано повышение физической стабильности катализатора. В табл. 4 помещены также данные, полученные методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии края поглощения (РАС). Этот метод дает такого же рода информацию, что и метод ЭСХА. Но методом ЭСХА приведенные здесь данные можно получить за 1 ч, а при методе рентгеновской спектроскопии (сдвиг К-края поглощения) для этого требуется ~ 30 ч приборного времени.

И наконец, на фиг. 40 и 41 представлен пример применения ЭСХА в химической технологии [53]. Требовалось установить причины дезактивации палладиевого катализатора на носителе из древесного угля. Технологический процесс представляет собой реакцию восстановления азотсодержащего органического соединения. Рентгеновский флуоресцентный анализ не показал какой-либо разницы в содержании палладия в активном и отработанном катализаторе. Поэтому предполагалось, что отравление поверхности катализатора обусловлено образованием на ней сульфида или хлорида. Но спектры ЭСХА показывают отсутствие этих отравляющих соединений; кроме того, на этих спектрах активный катализатор дает четкий сигнал палладия, тогда как на поверхности отработанного катализатора не было обнаружено никаких следов палладия. И наоборот, активная поверхность дает сравнительно слабый сигнал, соответствующий азоту, тогда как в спектре поверхности отработанного катализатора он довольно велик. Эти результаты можно объяснить тем, что дезактивация обусловлена адсорбцией на каталитической поверхности некоего вторичного азотсодержащего



Фиг. 40. Линии Pd 3d и N 1s в спектрах свежего, бывшего в употреблении и полностью отработанного палладиевого катализатора с носителем из древесного угля.



Фиг. 41. Линии Pd 3d и N 1s в спектре отработанного палладиевого катализатора с носителем из древесного угля до и после ионного распыления

продукта реакции, блокирующего активные центры палладия. Такое предположение подтверждается результатами ионного травления отработанного катализатора (фиг. 41): в спектре восстанавливается сигнал палладия и уменьшается интенсивность пика азота.

VII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Различные эксперименты, о которых говорилось выше, показывают, что метод ЭСХА пригоден для исследования поверхностей органических и неорганических веществ и явлений, связанных с катализом. Его возможности весьма широки — от фундаментальных исследований до обычного лабораторного анализа. В частности, в области катализа можно непосредственно определять химический состав поверхности и исследовать различия в химических свойствах катализаторов с высокой и низкой активностью. Очень большое значение для катализа могут иметь связи между атомами, от которых зависит стабильность, активность и селективность катализатора. ЭСХА же часто оказывается единственным возможным методом изучения этих связей. Он пригоден для прямого исследования всех элементов, кроме водорода, причем позволяет обнаруживать эти элементы как в аморфных, так и кристаллических образцах. Можно полагать, что ЭСХА найдет еще более широкое применение в разных областях науки и техники, требующих детальной информации о химических свойствах и составе поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Robinson H, Rawlinson W. F, Phil. Mag., 28, 277 (1914).
- 2 Robinson H, Proc Roy. Soc, A104, 455 (1923).
- 3 Robinson H, Phil Mag, 50, 241 (1925)
- 4 De Broglie M, Comt Rend, 172, 274 (1921).
- 5 Siegbahn K, Alpha-, Beta-, and Gamma-Ray Spectroscopy, North-Holland, Amsterdam, 1965 (Имеется перевод: Альфа-, бета- и гамма-спектроскопия/Под редакцией К. Зигбана. Вып 2 — М: Атомиздат, 1969)
- 6 Nordling C., Sokolowski E, Siegbahn K, Ark. Phys, 13, 483 (1958).
- 7 Larson K. et al, Acta Chem. Scand, 20, 2880 (1966).
- 8 Siegbahn K, ESCA, Almquist and Wiksells, Uppsala, 1967 (Имеется перевод: Зигбан К, Нордлинг К, Фальман А, Нордберг Р, Хамрин К, Хедман Я, Йохансон Г, Бергмарк Т, Карлсон С, Линдгрен И, Линдберг Б. Электронная спектроскопия — М: Мир, 1971)
- 9 Shirley D. A, Advan Chem Phys., 23, 85 (1972).
- 10 Wagner C. D, Anal Chem, 44, 1050 (1972)
- 11 Scofield J H, Lawrence Livermore Lab Rep UCRL-51326, 1973.
- 12 Ginnard C R., Riggs W. M, Anal Chem, 44, 1310 (1972).
- 13 Riggs W. M., Anal. Chem, 44, 830 (1972).

- 14 *Lucchesi C. A., Lester J. E.*, Journ. Chem Educ, **50** (4), A205 (1973), **50** (5), A269 (1973).
- 15 *Jenkins R., De Vries J. L.*, Practical X-Ray Spectrometry, Philips, Eindhoven, 1969
- 16 *Siegbahn K et al.*, Science, **176**, 245 (1972)
- 17 *Birks L S.*, X-Ray Spectrochemical Analysis, Interscience, New York, 1959.
- 18 *Wannberg B, Gelius U, Siegbahn K*, Journ Phys., **E7** (3), 149 (1974)
- 19 *Sar-et H Z*, Rev. Sci Instrum **38**, 1210 (1967) (Имеется перевод ПНИ, № 9, 10, 1967)
- 20 *Lee J D*, Rev Sci Instrum, **44**, 893 (1973). (Имеется перевод ПНИ, № 7, 15, 1973)
- 21 *Dianis W P, Lester J. E.*, Anal Chem, **45**, 1416 (1973).
- 22 *Ebel M F, Ebel H*, Journ Electron Spectrosc, **3**, 169 (1974)
- 23 *Johansson G. et al.*, Journ Electron Spectrosc, **2**, 295 (1973).
- 24 *Ogilvie J. J., Wolberg A*, Appl Spectrosc., **26**, 401 (1972).
- 25 *Hnatowich D J. et al.*, Journ Appl Phys., **42**, 4883 (1971).
- 26 *Ginnard C. R., Riggs W M.*, Anal. Chem, **6**, 1306 (1974).
- 27 *Betteridge D., Carver J C., Hercules D M.*, Journ Electron. Spectrosc., **2**, 237 (1973).
- 28 Application Data Bull ES-0010, E. I. du Pont de Nemours and Company (Inc), Instrum Products Division, Wilmington, Delaware, 1974
- 29 *Coad J P., Cunningham J. G.*, Journ. Electron Spectrosc., **3**, 435 (1974).
- 30 *Baitinger W E et al.*, в книге: Proc IEEE Int Reliability Phys Symp. (Las Vegas, Nevada, 2—4 April 1974)
- 31 *Kim K S et al.*, в книге: Proc Int Conf Electron Spectrosc (Namur, Belgium, 16—19 April 1974), Elsevier, Amsterdam, 1975.
- 32 *Fraser W. A. et al.*, Rev Sci Instrum, **44**, 1490 (1973). (Имеется перевод: ПНИ, № 10, 45, 1973.)
- 33 Application Data Bull ES 0009, E. I. du Pont de Nemours and Company (nc.), Instrum Products Division, Wilmington, Delaware 1974
- 34 *Dwight D W., Piggs W M.*, Journ Colloid Interface Sci, **47**, 650 (1974).
- 35 *Millard M M*, Anal Chem, **44**, 828 (1972).
- 36 *Millard M M, Lee K. S., Pavlath A E.*, Text Res Journ, **42**, 307 (1974).
37. Application Data Bull ES-0008, E. I., du Pont de Nemours and Company (Inc.), Instrum Products-Division, Wilmington, Delaware, 1974.
38. *Bradly A.*, Chem Technol, **232** (1973).
- 39 *Czuha M, Riggs W M.*, в книге: Proc. 167th ACS Nat Meet (Los Angeles, April 1974).
- 40 *Czuha M, Riggs W M.*, в книге: Proc Conf Chem Spectrosc (San-Francisco, October 1974).
- 41 *Winograd N et al.*, Science, **184**, 565 (1973).
- 42 *Hulett L D et al.*, Journ Electron Spectrosc, **1**, 169 (1972)
- 43 *Kim K S, Gossman A. F., Winograd N.*, Anal Chem, **46**, 197 (1974)
- 44 *Adkinson S J, Brundle C R, Roberts M W*, Journ Electron Spectrosc, **2**, 105 (1973)
- 45 *Craig N L, Harker A B, Novakoy T.*, Atmos. Environ, **8**, 15 (1974).
- 46 *Nichols G D et al.*, Appl Spectrosc, **28**, 219 (1974).
- 47 *Hercules D M et al.*, Anal Chem, **45**, 1973 (1973).
- 48 *Carberry J J., Kuczynski G. C.*, Chem Technol., **237** (1973)
- 49 *Brinen J S, Melera A.*, Journ Phys Chem, **76**, 2525 (1972).
50. *Brinen J S.*, в книге: Proc Int. Conf Electron Spectrosc. (Namur, Belgium, 16—19 April 1974), Elsevier, Amsterdam, 1975.
- 51 *Biloen P, Pott G. T.*, Journ Catal, **30**, 169 (1973).
52. *Ogilvie J. L. Wolberg A, Roth J. S.*, Chem Technol., **567** (1973)
- 53 Application Data Bull ES-0007, E. I., du Pont de Nemours and Company (Inc.), Instrum Products Division, Wilmington, Delaware 1974.
- 54*. *Бейкер А, Беттеридж Д.* Фотоэлектронная спектроскопия. — М.: Мир, 1975.

- 55* *Carlson T A*, Photoelectron and Auger Spectroscopy, Plenum Press, N Y., 1976
- 56* *Немошкаленко В В, Алешин В Г*. Электронная спектроскопия кристаллов — Киев Наукова Думка, 1976
- 57* *Харрик Н* Спектроскопия внутреннего отражения. — М. Мир, 1970
- 58* *Powell C. J*, Surface Sci, 44, 29 (1974).
- 59* *Norman D., Woodruff D. P.*, Surface Sci, 75, 179 (1978).
- 60* *Fiermans L., Hoogewijs R., Vennik J*, Surface Sci, 47, 1 (1975).
- 61* *Gazaux J*, Rev Phys Appl, 10, 263 (1975)
- 62* *Hovland S T*, Appl Phys Lett, 30, 274 (1977)
- 63* *Козлов И Г* Современные проблемы электронной спектроскопии. — М: Атомиздат, 1978.

ЭЛЕКТРОННАЯ ОЖЕ-СПЕКТРОСКОПИЯ

А. Йоши (A. Joshi)*, Л. Дэвис (L. E. Davis)*,
П. Палмберг (P. W. Palmberg)*

I. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время метод электронной оже-спектроскопии (ЭОС) стал одним из самых распространенных методов анализа химического состава поверхностей твердых тел. Основные преимущества такого метода — высокая чувствительность при проведении элементного анализа приповерхностной области толщиной 5—20 Å, быстрота получения информации и возможность обнаружения всех элементов, следующих за гелием в таблице Менделеева. Оже-спектр дает надежную количественную информацию о составе приповерхностного слоя, а во многих случаях и сведения о химических связях.

Первоначально ЭОС использовалась только для научных исследований, но сейчас она превратилась в стандартный метод лабораторного анализа. Она применяется в таких областях, как полупроводниковая технология, металловедение, катализ, минералогия и анализ полезных ископаемых, выращивание кристаллов. Круг ее применений быстро расширяется, и становятся более понятными основные механизмы ЭОС. Недавно появился ряд обзорных работ [1]¹⁾, посвященных этому методу и некоторым его приложениям. В данной главе мы лишь кратко остановимся на основных принципах оже-процесса, а основное внимание уделим последним достижениям в экспериментальной технике и приложениям метода.

Оже-эффект был открыт в 1925 г. П. Оже [2], работавшим с рентгеновскими лучами. Метод, в котором возбуждаемые электронным пучком оже-электроны используются для идентификации примесей на поверхности, был предложен в 1953 г. Лэнденом [3]. Однако чувствительность метода была слишком низкой до 1968 г., когда Харрис [4] предложил дифференцировать кривые энергетического распределения $N(E)$ для получения оже-спектров в форме, привычной в настоящее время. Метод получил широкое распространение после того, как Вебер и Перна [5] в 1967 г. продемонстрировали возможность использования

* Physical Electronics Industries, Inc., Eden Prairie, Minn., U S A.

¹⁾ В отечественной литературе см. работы [152—156] — *Прим. ред.*

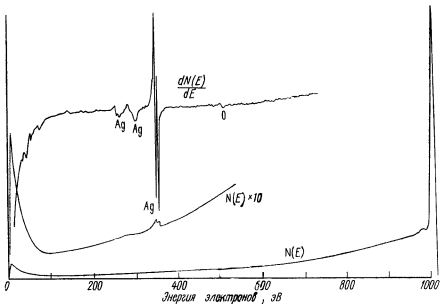
стандартной аппаратуры ДМЭ в качестве оже-электронных спектрометров. В большинстве современных оже-спектрометров применяются анализаторы типа цилиндрического зеркала [6], что, как было показано Палмбергом и др. [7], позволяет резко увеличить скорость анализа и чувствительность ЭОС. Довольно часто измерения методом ЭОС проводят в сочетании с распылением ионами инертного газа для получения профилей изменения состава по глубине [8]. В последних разработках [9] применяются сфокусированные электронные пучки, которые можно обычными способами отклонять и разворачивать в растр, что позволяет проводить двумерный анализ состава поверхностей. В комбинации с распылением ионами инертного газа такая сканирующая система делает возможным трехмерный элементный анализ. Оже-электроны могут возбуждаться рентгеновскими лучами [10] и нонами [11], но наиболее широко используется возбуждение электронами. В приложениях, о которых идет речь в разд. V, имеется в виду возбуждение только электронами.

II. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

В основе ЭОС лежат такие процессы, как ионизация внутренних атомных уровней первичным электронным пучком, безызлучательный оже-переход и выход оже-электрона в вакуум, где он регистрируется при помощи электронного спектрометра. Оже-электроны дают небольшие пики на кривой энергетического распределения $N(E)$, как это показано на фиг. 1 для серебра (энергия первичного электронного пучка $E_p = 1000$ эВ). Оже-пики видны и на кривой $N(E)$, но становятся более четко выраженными после электрического дифференцирования, которое устраняет большой фон, вызванный главным образом рассеянными назад первичными электронами и неупругорассеянными оже-электронами. На кривой $N(E)$ имеются также низкоэнергетический пик, соответствующий эмиттированным электронам решетки, высокий пик при 1 кэВ, относящийся к упругоотраженным электронам, и несколько небольших пиков, соответствующих первичным электронам, отраженным с характеристическими потерями энергии.

A. Оже-процесс

Рассмотрим процесс, протекающий в результате ионизации изолированного атома электронным ударом. Когда падающий электрон с достаточно большой энергией E_p выбивает электрон с внутреннего уровня, образовавшаяся вакансия немедленно заполняется другим электроном, что показано как переход $Li \rightarrow K$

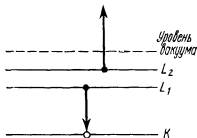


Фиг. 1 Кривые $N(E)$ и dN/dE энергетического распределения вторичных электронов серебра при энергии первичных электронов 1000 эВ

на фиг. 2. Энергия $E_K - E_L$, при таком переходе может освобождаться в виде характеристического рентгеновского излучения (основа рентгеновской флуоресцентной спектроскопии) или передаваться другому электрону, например находящемуся на уровне L_2 . Этот электрон выходит в вакуум и регистрируется как оже-электрон. Измеренная энергия электрона приблизительно равна $E_K - E_{L_1} - E_{L_2} - \Phi_A$, где Φ_A — работа выхода анализирующего электрода спектрометра. Рассмотренный процесс называется оже-переходом KL_1L_2 . Возможен целый ряд подобных переходов (KL_1L_1 , KL_1L_2 , $M_2M_4M_4$, ...) с разными вероятностями. Энергии оже-электронов являются характеристиками материала мишени и не зависят от энергии падающего пучка.

Из сказанного ясно, что для оже-процесса нужны по крайней мере два энергетических уровня и три электрона. Поэтому в атомах H и He оже-электроны возникать не могут. Точно так же не могут быть источниками оже-электронов изолированные атомы Li, имеющие на внешней оболочке один электрон. Но в твердом теле валентные электроны обобщены, а потому возможны переходы типа KVV с участием валентных электронов. Поэтому оже-электроны Li наблюдались в различных соединениях, содержащих Li.

Фиг. 2 Энергетическая диаграмма, на которой показан переход электрона с уровня L_1 на уровень K .



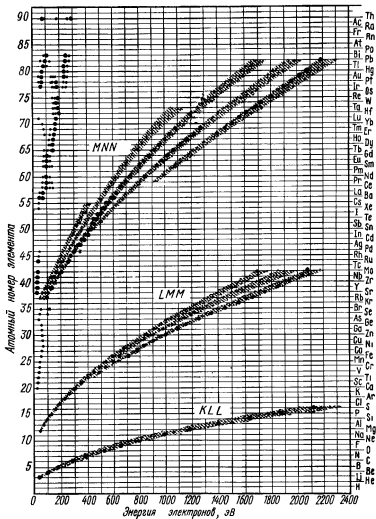
Кинетическую энергию оже-электронов, возникающих в результате перехода WXY , можно вычислить по эмпирической формуле

$$E_{WXY} = E_W(Z) - E_X(Z) - E_Y(Z + \Delta) - \Phi_A.$$

Здесь Φ_A — работа выхода анализирующего электрода спектрометра, а Z — атомный номер анализируемого элемента [1г]. Энергии связи могут быть взяты из таблиц для энергий рентгеновского излучения. Величина Δ учитывает то обстоятельство, что энергия конечного дважды ионизированного состояния несколько больше суммы энергий ионизации каждого из уровней в отдельности. Экспериментальные значения Δ лежат в пределах $1/2 - 3/4$. В работе [12] приводится другое выражение для энергии оже-переходов:

$$E_{WXY} = E_W(Z) - \frac{1}{2} \{E_X(Z) + E_X(Z + 1)\} - \frac{1}{2} \{E_Y(Z) + E_Y(Z + 1)\} - \Phi_A.$$

Попытки теоретического расчета энергий оже-переходов весьма немногочисленны [13, 14]. Такие расчеты осложняются трудностями выбора вида связи, определяющего переход атома из состояния однократной ионизации в состояние двукратной ионизации. В расчетах обычно [15] рассматривают магнитное взаимодействие полей, создаваемых спинами, а также орбитальных угловых моментов частично заполненных оболочек наряду с другими электронными взаимодействиями (кулоновским и обменным). Магнитные взаимодействия играют основную роль в случае связанных электронов тяжелых элементов, и электронная конфигурация соответствует jj -связи. В случае же легких элементов и переходов с малыми энергиями преобладает LS -связь. Чтобы охарактеризовать переходы полностью, необходимо к обозначению WXY добавить спектроскопический терм (например, 1P_1). Указанные виды связей влияют как на энергию, так и на вероятность переходов. Как правило, энергии, рассчитанные



Фиг. 3 Наиболее четко выраженные оже-переходы, наблюдаемые в ЭОС.

Положение основных оже-пиков указано точками, причем самые крупные точки соответствуют наибольшим пикам для каждого элемента. Все данные получены в одинаковых условиях с использованием одного и того же спектрометра.

таким способом, не очень точны, но расчеты Ширли [16], проведенные недавно с добавлением энергии релаксации в промежуточный гип связи, дали очень точные значения энергий переходов KLL .

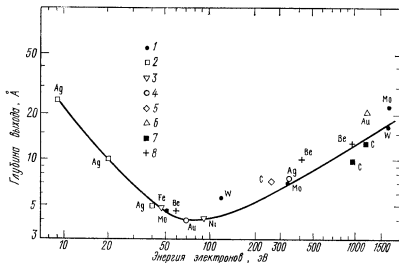
Наиболее четко выраженные оже-переходы, наблюдаемые в ЭОС, представлены на фиг. 3. Это переходы электронов между соседними орбиталями, т. е. серии KLL , LMM , MNN , NOO и OOO . Возбужденный атом может переходить в низшее энергетическое состояние не только за счет оже-электронной эмиссии, но и за счет рентгеновского излучения. Однако при условиях, обычно используемых в ЭОС (когда наблюдаемые оже-пики чаще всего определяются электронными энергиями связи, не превышающими 2,5 кэВ), вероятность рентгеновского излучения пренебрежимо мала [1e, 10]. Как видно из фиг. 3, 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 . Для удобства энергетическое положение оже-пика обычно определяют по положению наибольшего отрицательного максимума на кривой $dN(E)/dE$. В литературе [17] имеются полные оже-спектры для большинства элементов и некоторых соединений¹⁾.

Б. Глубина выхода оже-электронов

Высокая чувствительность ЭОС к условиям на поверхности обусловлена малой средней длиной свободного пробега электронов с кинетической энергией 20—250 эВ. Оже-электроны, отдавшие энергию на возбуждение плазменных колебаний, на возбуждение внутренних оболочек или на межзонные переходы, исключаются из наблюдаемых оже-пигов и становятся частью почти однородного фона, на который накладываются оже-пики. Потери на фонах малы по сравнению с естественной шириной оже-пигов и не влияют на глубину выхода. Поэтому выход оже-электронов не зависит от температуры образца.

Глубину выхода оже-электронов чаще всего определяют опытным путем, нанося атомно-однородные слои на металлические подложки и регистрируя при этом ослабление оже-пигов подложки. Амплитуда пиков экспоненциально уменьшается с увеличением толщины покрытия, что согласуется с экспоненциальной зависимостью вероятности выхода от глубины, на которой расположен эмиттирующий атом. На основе данных различных экспериментаторов была построена «универсальная»

¹⁾ В 1976 г. вышел более полный каталог оже-спектров [156]. — Прим. ред



Фиг. 4 Зависимость глубины выхода оже-электронов от их энергии для различных материалов [44] (видоизмененный график, составленный Трейси, сотрудником фирмы General Motors).

Источники данных: 1—[145], 2—Истмен, 1972 (не опубликовано), 3—[146], 4—[147], 5—[148], 6—[149], 7—[150], 8—[151]

кривая глубины выхода, представленная на фиг. 4¹⁾ Из фиг. 4 видно, что глубина выхода слабо зависит от вида матрицы. Это и понятно, ибо основные механизмы потерь включают в себя возбуждение электронов валентной зоны, а плотность валентных электронов не является сильно меняющейся функцией Z . Как показывается в разд. IV, слабая зависимость глубины выхода от материала весьма упрощает количественный анализ²⁾.

В. Вероятности ионизации внутренних уровней электронным ударом

Так как вероятность оже-перехода и глубина выхода не зависят от энергии падающего электронного пучка E_p , изменение высоты пика при изменении E_p целиком определяется сечением ионизации начального внутреннего уровня³⁾. Падающие электроны производят ионизацию в основном при прохождении глу-

¹⁾ Данные по длинам свободного пробега электронов относительно неупругих соударений приведены также в [157—158] — Прим ред

²⁾ В действительности глубины выхода для оже-электронов с одинаковой энергией для различных материалов могут различаться в 2—3 раза [157—158]. Влияние глубины выхода оже-электронов на количественный анализ рассмотрено в работе [159] — Прим ред

³⁾ Обзорные данные о сечениях ионизации приведены в работе [160] — Прим ред.

бины выхода (5—20 Å). Но вклад в оже-сигнал могут давать и обратнорассеянные электроны, если энергия падающих электронов существенно больше энергии связи внутреннего уровня. В газах, где вклад рассеянных первичных электронов пренебрежимо мал, зависимость сечения ионизации от E_p можно определять непосредственно, измеряя интенсивность потока оже-электронов в зависимости от E_p . Следовательно, вклад обратнорассеянных электронов в оже-сигнал можно оценить, сравнив соответствующие кривые для газов и твердых тел. Врэккинг и Мейер [18] измерили сечение σ ионизации L -оболочки для газообразных S, P и Cl и сравнили эти данные с зависимостями выхода оже-электронов от E_p для этих же элементов в твердом состоянии, чтобы оценить вклад обратнорассеянных электронов для кремния.

Дюшарм и Герлах [19] получили зависимости сечений от E_p , измеряя ток оже-электронов, обусловленных переходом KLL в моноатомных слоях C, N, O и Na на поверхности W (100). При увеличении отношения E_p/E_K (E_K — энергия связи внутреннего уровня) от единицы сечение σ быстро растет от 0 до максимума при $E_p/E_K \approx 3$. Дальнейшее увеличение энергии первичных электронов в довольно большом диапазоне не приводит к существенному изменению σ . Было проведено сравнение результатов с теоретическими расчетами Бархопа [20], выполненными на основе первого борновского приближения и кулон-борновской теории, сформулированной Рудге и Шварцем [21]. Хотя последняя теория лучше согласуется с экспериментальными данными, измеренные значения в общем оказываются выше при $E_p > 2,5 E_K$. Подобные же результаты были получены для сечений L -оболочки [19] при изучении LMM -переходов S, Cl, Ti, Cu.

В этих экспериментах вклад в σ возбуждения обратнорассеянными электронами необходимо знать для того, чтобы оценить сечения ионизации в чистом виде. Теоретический расчет энергетического распределения обратнорассеянных электронов в пределах зоны выхода очень сложен. Герлах и Дюшарм [22], сделав некоторые упрощающие предположения, показали, что вклад обратного рассеяния на подложке W (100) в оже-сигнал углеродного покрытия составляет $\sim 25\%$ при 1200 эВ ($E_p/E_K = 4;23$) и при нормальном падении первичных электронов. Согласно расчетам Бишопа [23], должен быть вклад в ионизацию, растущий с увеличением как атомного номера, так и энергии первичных электронов. Вклад обратного рассеяния в ионизацию должен сравнительно мало изменяться при изменении угла падения первичного пучка [10]¹⁾. Согласно

¹⁾ См., например, [161] — Прим ред

имеющимся экспериментальным данным, вклад обратного рассеяния составляет 10% для Be [24] при $E_K = 1$ кэВ, 20% для Si [25] при $E_p/E_K = 10$ и 25% для Ag [25] при $E_p/E_K = 4$.

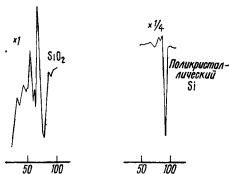
В качестве примера можно оценить оже-ток $I_{\text{оже}}$ для C на W по формуле $I_{\text{оже}} = \sigma I_p N$, где $\sigma = 3,2 \cdot 10^{-19}$ см² при $E_p = 1136$ эВ [22], $I_p = 10$ мкА и $N = 10^{15}$ атом углерода/см². В результате имеем $I_{\text{оже}} = 3,2 \cdot 10^{-9}$ А, а выход оже-электронов $I_{\text{оже}}/I_p = 3,2 \cdot 10^{-4}$. Из-за ограниченного угла сбора и пропускающего анализатора эта величина еще более уменьшится. В случае уменьшения на 90% регистрируемый ток составит $3,2 \cdot 10^{-10}$ А или $2 \cdot 10^9$ электрон/с.

Г. Влияние матрицы

Поскольку в оже-электронной эмиссии часто участвуют валентные электроны и всегда существенную роль играет энергия связи внутренних уровней, форма линии и наиболее вероятная энергия должны в большой степени определяться химическим окружением. Если имеется сильная (например, ионная) химическая связь между двумя или большим числом атомов, то внутренние электронные уровни могут сдвинуться на несколько электронвольт. При ионной связи электронные уровни электроотрицательных элементов сдвигаются в сторону меньших энергий, а электроположительных — в сторону более высоких энергий, что объясняется переносом заряда. Соответствующий химический сдвиг в кинетической энергии оже-электрона наблюдается экспериментально. Если с изменением химического состава меняется электронная плотность состояний в валентной зоне, то наблюдается изменение формы оже-пиков, обусловленных переходами, в которых участвуют валентные электроны.

На практике наблюдаются измеримые и довольно значительные сдвиги в энергиях оже-электронов, вызванные изменениями в химическом окружении. Сзалковски и Соморджи [26] обнаружили линейный энергетический сдвиг $\sim 0,6$ эВ для оже-пиков $L_3M_{23}M_{23}$ окислов ванадия в зависимости от степени окисления. В противовес этому энергетические сдвиги валентных электронов в переходе $L_3M_{23}V$ не были связаны с состоянием окисления. Этим подтверждается то, что энергетические сдвиги оже-пиков, включающих валентные электроны, в большей степени отражают перераспределение плотности состояний в валентной зоне, нежели энергетические сдвиги внутренних уровней.

Вагнер и Билоен [27, 28], пользуясь методом ЭСХА, обнаружили большие энергетические сдвиги пиков оже-переходов с внутренних уровней (т. е. не из валентной зоны) для окислов металлов и непроводящих солей. Был отмечен [28] сдвиг на 7 эВ для перехода $KL_{23}L_{23}$ кремния по сравнению с окисленным

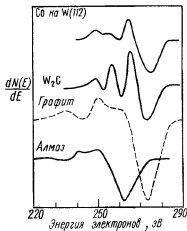


Фиг. 5 Спектры оже-электронов, соответствующие переходу L_{VV} для SiO_2 и чистого поликристаллического кремния.

кремнием и на 5,4 эВ для натрия в NaF . Соответствующий фотоэлектронный сдвиг энергии для указанных выше уровней ($2P_{1/2}$) был равен 3,9 эВ для окисленного кремния и нулю для натрия. Большие различия между сдвигами оже-пиков и фотоэлектронными сдвигами энергий связи появляются вследствие дополнительных атомно-релаксационных (поляризационных) энергий, возникающих преимущественно из-за поляризации электронных облаков соседних атомов в направлении вакансий¹⁾. Согласно расчетам, выполненным Ковальчиком и др. [29], дополнительная атомно-релаксационная энергия может вызвать энергетический сдвиг приблизительно на 10 эВ для оже-электронов $LM_{45}M_{45}$ меди и цинка в металлических меди и цинке. Расчеты релаксационных энергий для различных химических окружений пока что отсутствуют, но, по всей вероятности, основным фактором, которым обусловлены большие сдвиги оже-пиков внутренних переходов, является релаксация. Вагнер [28] использовал для характеристики химического состояния окислов и соединений разницу между энергиями оже- и фотоэлектронов, поскольку в большинстве случаев ее легче измерить, чем сдвиг фотоэлектронной энергии связи.

В последнее время на практике для анализа химического состояния поверхностей твердых тел используются спектры валентных оже-электронов [13, 30—33]. На фиг. 5 (слева) представлен оже-спектр кремниевой подложки после окисления. Низкоэнергетическая (60—100 эВ) часть спектра, обусловленная переходом L_{VV} , является характерной для SiO_2 (75 эВ). В этом случае пик Si, связанный с SiO_2 , изменяет свою форму и сдвигается по энергии. После распыления (фиг. 5, справа) спектр

¹⁾ См., например, [162, 163] — Прим ред



Фиг. 6 Спектры оже-электронов, соответствующие переходу KLL в угле-роде, для CO на $W(112)$, W_2C , графита и алмаза [30]

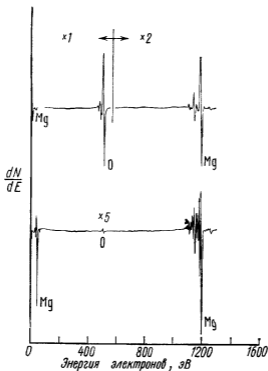
становится характерным для чистого Si с энергией пика, равной 91 эВ.

Интересный пример анализа химического состояния поверхности с использованием ЭОС показан на фиг. 6, где представлены оже-спектры KLL углерода для CO на $W(112)$, W_2C , графита и алмаза [30]. Причиной различия в форме пиков является, по-видимому, гибридизация электронов L -оболочки и вызванные этим изменения плотности вероятности переходов.

Форма оже-линий прямо связана не с плотностью состояний, а с плотностью вероятности переходов. Поэтому расчет плотности состояний по оже-спектрам или обратная задача являются трудной проблемой. Спектры валентных электронов кремния, обработанные методом обращения свертки, были сравнены с теоретической плотностью состояний в работе Амелио [34]. Сравнение обработанных экспериментальных данных с результатами теоретических расчетов показало хорошее согласие в положении основных максимумов и минимумов на кривой распределения плотности состояний¹⁾

Хэгструм [35] и Бекер и Хэгструм [36], обработав путем обращения свертки оже-линии, нашли функции плотности вероятности оже-переходов для халькогенидов никеля по данным ионно-нейтрализационной спектроскопии. Они показали, что ход изменения функций вероятности соответствует структуре молекулярных орбиталей, характерной для химической связи на поверхности. Сикафус [37] показал, что такой подход возможен

¹⁾ Более корректное использование метода обращения свертки для обработки спектров оже-электронов рассмотрено в более поздних работах (см., например, [164]) — Прим ред.



Фиг. 7. Спектры оже-электронов и структура, обусловленная характеристическими потерями энергии для MgO, сколотого в вакууме (вверху), и пленки Mg, напыленной на сколотую поверхность MgO (внизу).

и при анализе оже-спектров, возбужденных электронами. В частности, хорошее согласие с данными ионно-нейтрализационной спектроскопии обнаружено для чистого никеля и Ni (110)—C(2×2)S.

Тонкая структура оже-спектров не всегда обусловлена лишь распределением электронной плотности в валентной зоне. Оже-электроны, выходящие с поверхности, могут терять дискретные количества энергии, отдавая ее на возбуждение плазмонов, ионизацию внутренних уровней, межзонные возбуждения, чему соответствуют различные пики. В оже-спектре такие пики будут иметь характерные энергии, меньшие, чем энергия оже-электрона. Поскольку при формировании тонкой структуры оже-спектра основное значение имеют плазмонные потери, далее мы будем говорить только о плазмонных возбуждениях¹⁾.

¹⁾ См [165] — Прим. ред.

Плазмоны создаются быстрыми электронами, теряющими дискретные количества энергии на возбуждение коллективных колебаний валентных электронов в поле положительных ионных остовов [38]. Характеристическая частота ω_p , соответствующая теряемой энергии, классически может быть выражена как $(4\pi n e^2 / m)^{1/2}$, где n — электронная плотность, e — заряд электрона, а m — его масса. Из этого выражения видно, что плазменные потери энергии есть величина, характерная для данного твердого тела и изменяющаяся при изменении химического состава. Примером могут служить большие различия в тонкой структуре оже-спектров Mg и MgO (фиг. 7).

Мулари и Периа [39] показали, что некоторые детали тонкой структуры низкоэнергетичной части оже-перехода L_{VV} в Si (при энергии 91 эВ) соответствуют пикам энергетических потерь на возбуждение плазмонов. Было проведено сравнение пика кремния при 91 эВ и его тонкой структуры с плазмонными пиками, обусловленными упругорассеянными электронами. Тонкая структура на оже-спектре чистого кремния при 73 эВ (фиг. 5, справа) явно связана с объемной плазмонной потерей.

III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Установка для оже-электронной спектроскопии в простейшем варианте состоит из вакуумной системы, электронной пушки для возбуждения мишени и электронного спектрометра для анализа по энергиям эмиттированных вторичных электронов. Поскольку метод очень чувствителен к состоянию поверхности, совершенно необходима сверхвысоковакуумная система, которая позволяла бы получать предельный вакуум порядка 10^{-10} мм рт. ст. Если каждая частица остаточного газа, падая на некую поверхность, остается на ней, то при вакууме 10^{-6} мм рт. ст. монослой адсорбируется за 1 с. Даже при вакууме 10^{-10} мм рт. ст. на активных поверхностях могут адсорбироваться значительные доли монослоя C и O за время ~ 30 мин. К загрязнениям от вакуумной системы, очевидно, наиболее чувствительны поверхности химически активных металлов, у которых коэффициент прилипания для большинства остаточных газов близок к единице.

Поверхности, пассивированные выдержкой на воздухе, имеют очень низкий коэффициент прилипания, и, следовательно, требования к вакууму снижаются. Для анализа пассивированных поверхностей обычно достаточно, чтобы давление остаточных газов было порядка 10^{-8} мм рт. ст. Как будет показано в разд. III, п. «В», требования к вакууму снижаются также при измерении профилей концентрации, когда поверхность во время оже-анализа непрерывно распыляется пучком ионов аргона.

В дополнение к электронной пушке и электронному спектрометру большинство современных систем для электронной оже-спектроскопии (ЭОС) оснащено ионной пушкой для получения профилей концентрации по глубине, манипулятором для юстировки образца, средствами для точного определения местонахождения анализируемого участка и часто приспособлением для разламывания или скола образцов в вакууме. В данном разделе не будут рассматриваться различные варианты оже-спектрометров; мы остановимся лишь на аппаратуре, нашедшей наиболее широкое применение.

А. Анализ электронов по энергиям

В ходе разработки ЭОС как практически пригодного метода анализа поверхности применялись анализаторы разных типов. К ним относятся цилиндрический анализатор с углом 127° , примененный Харрисом [4] в его основополагающей работе по электронной оже-спектроскопии, аппаратура ДМЭ, впервые примененная для оже-анализа Вебером и Периа [5], и анализатор типа цилиндрического зеркала [6, 7]. В современной оже-спектроскопии почти исключительно используется анализатор типа цилиндрического зеркала (АЦЗ)¹⁾, обеспечивающий наибольшее отношение сигнала к шуму.

Анализаторы электронов по скоростям характеризуются двумя параметрами: пропусканием T и светосилой L , причем

$$L = \iint T(x, y) dx dy.$$

Величина T есть вероятность того, что электрон с соответствующей энергией, испущенный в точке (x, y) образца, пройдет через анализатор. Выходной сигнал I в таком случае будет равен

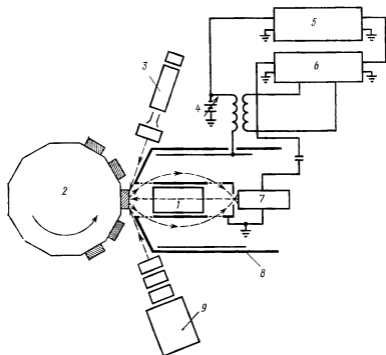
$$I = \iint j(x, y) T(x, y) dx dy, \quad (1)$$

где $j(x, y)$ — функция пространственного распределения оже-электронов, эмиттируемых с поверхности мишени. Если мишень возбуждается равномерно по области, в которой значительна величина T , то формула (1) упрощается: $I = jL$, где j — плотность оже-тока, эмиттируемого в приемную апертуру анализатора. В этом случае в качестве характеристики возможности анализатора вместо пропускания более предпочтительна светосила.

Когда диаметр электронного пучка, используемого для возбуждения мишени, очень мал (обычно менее 100 мкм) по

¹⁾ В ряде случаев используют полусферические анализаторы (например, в оже-спектрометрах фирм Vacuum Generators, Англия, и Leybold — Heraeus, ФРГ), реже — призмные [166]. — *Прим ред*

сравнению с размерами области, где значительна величина T , формула (1) принимает вид $I = TJ$, где J — полный ток оже-электронов, эмиттируемых из образца. Следовательно, максимальный уровень сигнала можно получить на приборе с наибольшим возможным пропусканием, а не с наибольшей светосилой,



Фиг. 8 Оже-спектрометр с анализатором типа цилиндрического зеркала.

1—электронная пушка, 2—поворотный многопозиционный держатель образцов, 3—электронная пушка, 4—источник пилообразного напряжения; 5—двухкоординатный самописец или осциллограф, 6—синхронный детектор, 7—электронный умножитель, 8—магнитный экран, 9—ионная пушка для распыления

как в случае ЭСХА. Поэтому в оже-спектрометрах почти исключительно используются АЦЗ, характеризующиеся необычайно большим пропусканием.

Схема установки для получения оже-спектров с использованием АЦЗ представлена на фиг. 8. В анализатор вставлена электронная пушка, оптическая ось которой совпадает с осью симметрии АЦЗ. Электронный пучок фокусируется в точку на поверхности образца, которая является одним из фокусов анализатора. Эмиттированные электроны движутся в радиальных

направлениях и проходят через закрытую сеткой кольцевую прорезь в стенках внутреннего цилиндра. Отрицательный потенциал, приложенный к внешнему цилиндру, направляет электроны с определенной энергией во вторую прорезь в стенках внутреннего цилиндра, а затем в небольшое выходное отверстие, расположенное на оси АЦЗ. Энергия анализируемых электронов E пропорциональна потенциалу внешнего цилиндра. Интервал электронов ΔE , пропускаемых анализатором, определяется разрешением $R = \Delta E/E$. Для большинства промышленных спектрометров величина R составляет $\sim 0,5\%$.

Кривая зависимости сигнала на выходе электронного умножителя от напряжения на внешнем цилиндре дает энергетическое распределение вторичных электронов $N(E)$. Налагая на потенциал внешнего цилиндра малый переменный сигнал и подавая затем выходной сигнал электронного умножителя на синхронный детектор, получают зависимость $dN(E)/dE$. Сигнал, регистрируемый по оси Y двухкоординатного самописца, пропорционален $dN(E)/dE$, а по оси X — кинетической энергии электронов, эмиттируемых из образца.

Б. Отношение сигнала к шуму

Чувствительность ЭОС ограничивается шумами в используемой аппаратуре. Минимальная регистрируемая концентрация определяется флуктуационными (дробовыми) шумами, связанными с фоновым током, на которой налагаются оже-пики. Фоновый ток состоит в основном из первичных электронов, которые рассеялись назад, потеряв ту или иную энергию за счет электронных возбуждений в объеме. Полный ток обратнорассеянных электронов с энергией, превышающей 50 эВ, составляет примерно 30% первичного тока. Считая распределение обратнорассеянных электронов в интервале энергий от 0 до E_p однородным, можно написать для фонового тока в выходном сигнале АЦЗ выражение

$$I_B = 0,3 I_p \Delta E / E_p, \quad (2)$$

где I_p — первичный ток, а ΔE — «энергетическое окно» анализатора. Оже-ток через анализатор равен

$$I_A = \beta I_p T \Delta E / \gamma \quad (\Delta E \ll \gamma) \quad \text{или} \quad \beta I_p T \quad (\Delta E \gg \gamma), \quad (3)$$

где β — выход оже-электронов для данного оже-перехода, а γ — естественная ширина соответствующего оже-пика. Если учитывать только флуктуационный шум, то эквивалентный шумовой ток дается формулой [40]

$$I_N = (2 I_B e B)^{1/2}, \quad (4)$$

где e — заряд электрона, B — ширина полосы пропускания, в которой проводится измерение, и I — ток на выходе анализатора. В этом случае формулы (2) — (4) дают следующее отношение оже-сигнала к шуму.

$$\frac{I_A}{I_N} = \begin{cases} \frac{\beta}{\gamma} \left(\frac{I_p T \Delta E E_p}{0,6 e B} \right)^{1/2} & \text{при } \Delta E \ll \gamma, \\ \beta \left(\frac{I_p T E_p}{0,6 \Delta E e B} \right)^{1/2} & \text{при } \Delta E \gg \gamma. \end{cases} \quad (5)$$

Из формулы (5) видно, что отношение сигнала к шуму максимально, когда «энергетическое окно» анализатора приблизительно равно естественной ширине оже-пика. Типичные значения параметров таковы: $I_p = 10$ мкА, $E_p = 5$ кВ, $T = 0,1$, $\beta = 10^{-4}$, $\gamma = 3$ эВ, $B = 1$ Гц. При таких условиях максимальное отношение сигнала к шуму равно $1,3 \cdot 10^4$ и, следовательно, порог относительной чувствительности равен $0,0077\%$. Но на практике такое оптимальное отношение сигнала к шуму не достигается вследствие того, что ΔE и γ неодинаковы. Обычно порог чувствительности составляет $0,1\%$.

Из сказанного явствует, что «энергетическое окно» анализатора должно быть как можно ближе к естественной ширине оже-пиков в энергетическом интервале $0-2000$ эВ. Поскольку ширина оже-пиков равна $3-10$ эВ, с точки зрения получения наибольшего отношения сигнала к шуму во всем указанном интервале почти оптимальным является энергетическое разрешение $0,5\%$. Более высокое разрешение может выявить тонкую структуру на оже-пиках, которая не проявляется при разрешении $0,5\%$, но при этом значительно уменьшится отношение сигнала к шуму для многих оже-пиков, особенно в низкоэнергетической области спектра.

В. Анализ тонких пленок

В комбинации с ионным распылением характерную для ЭОС чувствительность к состоянию поверхности можно использовать для определения профиля концентрации элементов по глубине в тонких пленках. Как показано на фиг. 9, ионный пучок создает кратер, диаметр которого намного больше диаметра электронного зонда. Профиль концентрации по глубине получают путем непрерывной регистрации элементного состава на дне кратера в ходе распыления. Ионная бомбардировка, проводимая одновременно с электронной, оказывает малое влияние на оже-анализ, поскольку число вторичных электронов, возбуждаемых ионным пучком, намного меньше, чем при возбуждении первичным электронным пучком. Требуемое для нормальной

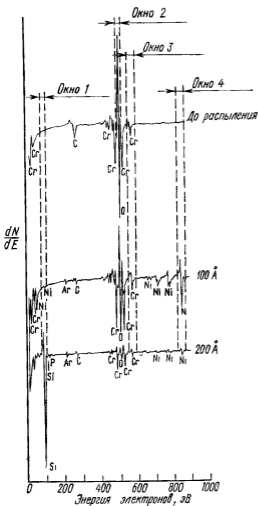


Фиг. 9. Получение профилей концентрации в тонких пленках путем оже-анализа при непрерывном ионном распылении

работы ионной пушки постоянное давление аргона $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст. также практически не влияет на работу оже-спектрометра.

Главным преимуществом непрерывного ионного распыления в ходе записи оже-спектра перед записью спектра в перерывах ионного распыления является сильное уменьшение поверхностных загрязнений. В условиях, типичных для измерения профилей, поверхность распыляется со скоростью несколько атомных слоев в секунду. Если парциальное давление активных газов поддерживается на уровне 10^{-7} мм рт.ст. или меньше, то максимальная скорость адсорбции загрязнений составляет 0,1 монослоя в секунду. При таких условиях концентрация поверхностных загрязнений не может превышать нескольких процентов атомного слоя. Откачка активных газов титановым ионно-сорбционным насосом, охлаждаемым жидким азотом, позволяет добиться значительно меньшей поверхностной концентрации загрязнений.

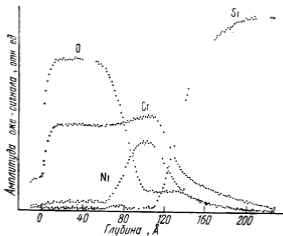
В ранних работах по измерению профилей [8] результаты получались путем многократного сканирования энергии пропуска анализатора в интервале, охватывающем все нужные оже-пики. Изменение амплитуды этих пиков регистрировалось одноканальным самописцем. Такая методика была очень несовершенной, поскольку только небольшая часть сканируемого интервала энергий содержит оже-пики. Кроме того кривые



Фиг. 10. Оже-спектры тонкой пленки никрома до распыления и после удаления (путем распыления) слоев толщиной 100 и 200 Å

Энергетические «окна» — это интервалы, сканируемые при помощи мультиплексной аппаратуры

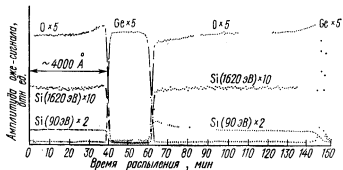
зависимостей амплитуды оже-пиков от времени распыления приходилось строить вручную. В настоящее время при исследовании концентрационных профилей лишь для нескольких элементов пользуются мультиплексными системами, которые резко уменьшают время сбора данных и обеспечивают более удобную индикацию их. Возможности такой многоканальной системы иллюстрируются кривыми, представленными на фиг. 10. Энергетические окна выбраны так, чтобы из всего спектра вырезались только нужные пики, а именно Si, O, Cr и Ni. Анализ проводится поочередно в каждом из окон в последовательности 1,



Фиг. 11 Профиль концентрации для тонкой нихромовой пленки на кремнии.

2, 3, 4, 1, 2, 3, 4 и т. д. При сканировании каждого окна электронная схема измеряет амплитуду соответствующего оже-пика и автоматически регистрирует ее на оси Y двухкоординатного самописца, когда достигается верхняя граница энергетического интервала. Изменение же координаты по оси X пропорционально времени распыления. В многоканальных схемах можно также изменять чувствительность независимо в каждом канале. Записи амплитуды оже-пиков O, Cr, Ni и Si, полученные непосредственно в ходе распыления нихромовой пленки, представлены на фиг. 11.

В методике, сочетающей ЭОС с ионным распылением, разрешение по глубине определяется несколькими факторами. К ним относятся однородность ионного пучка на исследуемом участке поверхности, глубина выхода оже-электронов и однородность образца. Потерями в разрешении из-за неоднородности ионного пучка можно пренебрегать в тех случаях, когда его размеры велики по сравнению с электронным пучком. Вклад глубины выхода составляет только 5—20 Å и остается постоянным в процессе распыления. Наиболее важным фактором, ограничивающим разрешение по глубине, является неоднородность образца, обусловленная неодинаковой толщиной тонких пленок на исследуемых поверхностях, наличием поликристаллических зерен, сравнимых по размерам с толщиной пленки, а также образованием выделений элементов пленки. Очевидно, что неоднородность толщины пленки ограничивает разрешение величиной, не превышающей процентной неоднородности толщины пленки на исследуемой площади. Разрешение по глубине



Фиг. 12 Профиль концентрации оптического покрытия.

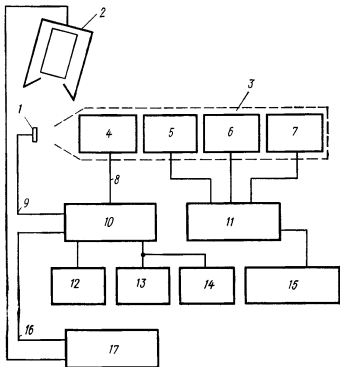
определяется относительными скоростями распыления преципитатов и матрицы пленки, содержащей выделения, а также зависимостью выхода распыления от ориентации зерен в поликристаллических пленках¹⁾. В общем разрешение по глубине не превышает примерно 10% распыляемой толщины, но в оптимальных условиях может достигать 3%. Наилучшее разрешение получено на аморфных пленках. Так, например, на фиг. 12 приведен профиль, полученный для оптического покрытия; разрешение здесь составляет 3% глубины распыления.

Г. Сканирующая оже-микроскопия

ЭОС может быть применена для двумерного элементного анализа поверхности при использовании для возбуждения мишени тонко сфокусированного электронного пучка. Первая попытка такого рода была осуществлена Макдональдом [9], который совместил АЦЗ с промышленным растровым электронным микроскопом и продемонстрировал анализ в выбранной точке [9], а также картины распределения элементов по поверхности образца [41] с субмикронным пространственным разрешением. Следующий шаг в этом направлении был сделан Покером и Хаасом [42], которые применили в стандартной сверхвысоковакуумной системе для ЭОС электронную пушку с холодным катодом. Серьезным недостатком такой системы является низкое отношение сигнала к шуму, обусловленное нестабильностью источника электронов. Третий шаг в развитии сканирующей оже-микроскопии [43] включал в себя оптимизацию электростатической пушки, помещенной внутрь АЦЗ. При этом сильно упрощается юстировка образца.

Схема сканирующей оже-системы [43], в которой используется электростатическая пушка, помещенная внутри анали-

¹⁾ См. [167] — Прим. ред.



Фиг. 13. Блок-схема установки для сканирующей оже-микроскопии

1—образец; 2—детектор вторичных электронов; 3—электронная пушка со сканирующим пучком, находящаяся внутри АПЗ; 4—отклоняющие пластины; 5—объективная линза; 6—конденсорная линза; 7—вольфрамовый катод; 8—напряжение строчной и кадровой развертки (растра); 9—сигнал поглощенных электронов; 10—блок управления сканированием; 11—блок управления электронной пушкой; 12—дисплей с телевизионным растром; 13—дисплей с запоминанием; 14—дисплей для регистрации данных; 15—источник питания; 16—сигнал вторичных электронов; 17—источник питания электронного умножителя.

затора, показана на фиг. 13. Электростатическая пушка содержит 4 электронно-оптических элемента: трехэлектродный источник электронов с вольфрамовым катодом прямого канала, конденсорную и объективную линзы и отклоняющие пластины. Блок управления обеспечивает необходимые фокусирующие напряжения для линз и питание термокатода. Блок управления сканирующей системой обеспечивает необходимые напряжения для отклонения сфокусированного электронного пучка на образце; от него же подаются все необходимые напряжения на телевизионный дисплей, а также на регистрационный дисплей и дисплей с запоминанием. В этот блок входят также электронные схемы, необходимые для измерения и индикации тока мишени, тока вторичных электронов и оже-сигнала.

Электронная пушка работает так же, как и в обычном РЭМ. Две линзы дают уменьшенное изображение кроссовера, создаваемого трехэлектродным источником, а отклоняющие пластины разворачивают пучок в растр на поверхности образца. При минимальном размере пучка около 3 мкм ток в пучке составляет $\sim 0,1$ мкА¹⁾. Уменьшив напряжение на конденсорной линзе, можно увеличить ток до 10 мкА, причем соответственно этому расширится пучок. Увеличение системы регулируется изменением напряжения на отклоняющих пластинах.

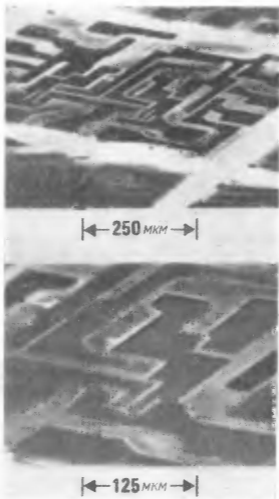
Такая сканирующая система [43] может служить для оже-анализа в выбранной точке поверхности с пространственным разрешением менее 3 мкм или для получения двумерных картин распределения заданного химического элемента по поверхности. Для контроля за рельефом поверхности и выбора участков, интересных для анализа, используются обычные вторично-эмиссионные изображения или изображения в поглощенных электронах. При получении элементной карты (изображения в оже-электронах) интенсивность изображения делают прямо пропорциональной высоте данного оже-пика. За оже-ток принимают максимальный отрицательный выброс в дифференцированном спектре оже-электронов²⁾.

Чтобы продемонстрировать возможности сканирующей оже-системы, Макдональд [43] провел трехмерный анализ микроэлектронной схемы. Вначале по телевизионному изображению были выбраны наиболее интересные участки микросхемы. Затем были сделаны микроснимки изображений в режиме поглощенных электронов (фиг. 14). Темные области на этих микроснимках — металлические соединения схемы, выполненные в виде тонкой пленки Au/Mo. Более светлые участки — кремний, легированный фосфором. Анализ в точке проводят, медленно уменьшая до нуля напряжение на отклоняющих пластинах и удерживая при этом нужный участок в центре экрана телевизионного дисплея. Зарегистрированный таким образом оже-спектр слоя SiO₂ показан на фиг. 15.

Чтобы получить двумерную элементную карту поверхности, настраивают электронный спектрометр на энергию, соответствующую отрицательному выбросу соответствующего оже-пика. С выхода синхронного детектора сигнал подают на дисплей, где он модулирует интенсивность изображения при сканировании электронным пучком мишени. На фиг. 16 приведены изображе-

¹⁾ В современных оже-спектрометрах минимальный размер пучка первичных электронов доведен до нескольких сотен ангстрем, ток пучка составляет $\sim 10^{-9}$ А — *Прим. ред.*

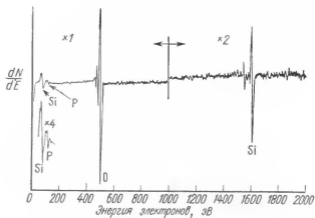
²⁾ Имеется в виду участок спектров, характеризующий данный оже-переход. В ряде случаев ток оже-электронов оценивают по полной амплитуде пика на кривой $dN(E)/dE$ (peak-to-peak). — *Прим. ред.*



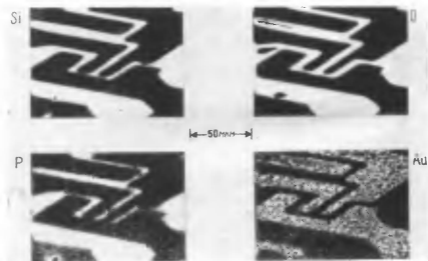
Фиг. 14. Микрофотографии, полученные в режиме поглощенных электронов. Вверху — интегральная схема, внизу — участок той же схемы, на котором находится транзистор. $I_p = 0,4$ мкА, $E_p = 5$ кэВ.

ния, полученные в оже-электронах Si, O, P и Au. Светлые области на этих изображениях соответствуют большой концентрации анализируемого элемента. Время регистрации в этом случае составляло 1 мин при токе пучка 0,4 мкА и ускоряющем напряжении 5 кВ.

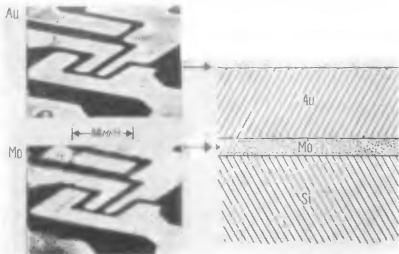
Пример трехмерного анализа с использованием сканирующей оже-микроскопии и ионного распыления приведен на фиг. 17.



Фиг. 15. Спектры оже-электронов для одной точки интегральной схемы. Поверхность окиси кремния, легированной фосфором.



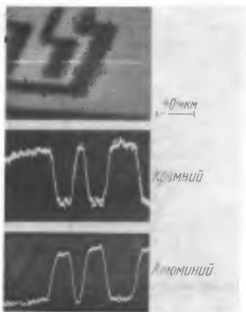
Фиг. 16. Изображения транзистора интегральной схемы в оже-электронах элементов Si, O, P и Au.



Фиг. 17. Трехмерный анализ тонкопленочной системы Si—Mo—Au.

Представлены изображения в оже-электронах Au и Mo (второе получено после удаления ионным распылением Au) и схематическое изображение анализируемой структуры.

Фиг. 18. Микрофотография транзистора, полученная в поглощенных электронах, с указанием линии сканирования (вверху) и кривые изменения оже-сигналов Si и Al вдоль линии сканирования.



Перед распылением было получено изображение в оже-электронах золота, чтобы выявить форму золотого электрода. Затем было начато ионное распыление с одновременной регистрацией оже-пика Mo. После распыления слоя золота толщиной 1 мкм появился оже-пик Mo. Распыление прекратили и сняли изображение в оже-электронах Mo (фиг. 17). Оно показывает, что слой Mo, нанесенный для увеличения адгезии между золотым электродом и кремниевой подложкой, однороден.

Точнее распределение того или иного элемента по поверхности можно установить путем однократного сканирования поверхности (фиг. 18). В этом случае электронный пучок перемещается по прямой линии на поверхности интегральной схемы, как показано на фиг 18 вверху, а сигнал, пропорциональный высоте пика оже-электронов Al или Si, подают на вход вертикального отклонения дисплея. На двух кривых нижней части фиг. 18 отклонение по оси Y прямо пропорционально концентрации Al.

IV. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

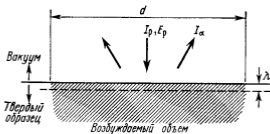
При практическом использовании ЭОС часто достаточно полуколичественного определения элементного состава. ЭОС была с необычайным успехом применена при анализе отказов, основанном, например, просто на сравнении состава поверхности хороших и плохих приборов. Но при освоении новых технологических процессов и определении химического состава новых материалов часто оказывается важным иметь точную количественную информацию. В данном разделе мы рассмотрим возможности ЭОС как метода количественного анализа¹⁾.

А. Основные механизмы и абсолютные измерения

Для проведения абсолютного количественного анализа методом ЭОС необходимо установить связь между током оже-электронов данного элемента и концентрацией этого элемента в поверхностной области. На фиг. 19 схематически показан объем, в котором генерируются оже-электроны при бомбардировке образца электронным пучком диаметром d и с энергией E_p . Ток оже-электронов, возникающих в результате оже-перехода WXY в элементе α , можно записать в виде [44]

$$I_{\alpha}(WXY) = \int_{\Omega} \int_{E_W}^{E_p} \int_0^{\infty} I_p(E, Z) \sigma_{\alpha}(E, E_W) N_{\alpha}(Z) v_{\alpha}(WXY) \times \\ \times \exp\left(-\frac{Z}{\lambda}\right) d\Omega dE dZ, \quad (6)$$

¹⁾ См. также [168—170] — Прим. ред.



Фиг 19 Область твердого тела, из которой эмиттируются оже-электроны, и область, возбуждаемая первичным пучком

где $I_p(E, Z)$ — плотность возбуждающего потока, $\sigma_\alpha(E, E_W)$ — сечение ионизации внутреннего уровня W , $N_\alpha(Z)$ — атомная плотность элемента α на глубине Z от поверхности, $\exp(-Z/\lambda)$ — вероятность выхода оже-электрона, $\gamma_\alpha(WXY)$ — вероятность оже-перехода WXY . Для простоты предполагается двумерная однородность элементного состава в слоях, параллельных поверхности.

Для дальнейшего упрощения можно предположить трехмерную однородность химического состава в области, где значительна вероятность выхода. Кроме того, имеет смысл разделить плотность возбуждающего потока на 2 компоненты: $I_p(E, Z) = I_p + I_B(E, Z)$, где $I_B(E, Z)$ — возбуждающий поток, вызванный рассеянными первичными электронами. Тогда можно написать [44]

$$I_\alpha(WXY) = I_p T N_\alpha \gamma_\alpha(WXY) \sigma_\alpha(E_p, E_W) \lambda (1 + R_B), \quad (7)$$

где R_B — коэффициент обратного рассеяния, а T — пропускание анализатора.

Чтобы проводить точный количественный анализ на основе формулы (7), необходимо знать с требуемой точностью сечение ионизации, выход оже-электронов и коэффициент обратного рассеяния. Кроме того, нужно точно измерить абсолютные значения тока оже-электронов. Анализ усложняется и шероховатостью поверхности, которая обычно уменьшает выход оже-электронов по сравнению с гладкой поверхностью¹⁾. Поскольку все эти требования нельзя выполнить в условиях обычного лабораторного оже-анализа, количественный анализ, основанный на теоретическом определении физических величин, пока что практически невозможен. В следующих разделах рассматриваются два других метода, которые делают возможной количественную ЭОС.

¹⁾ Холлоуэй, не опубликовано.

Б. Метод внешних эталонов

При таком методе оже-спектры исследуемого образца сравнивают со спектрами эталона, содержащего интересующий элемент с известной концентрацией. Концентрацию элемента α в исследуемом образце N_{α}^T можно определить по концентрации этого элемента в эталоне N_{α}^S , пользуясь формулой (7):

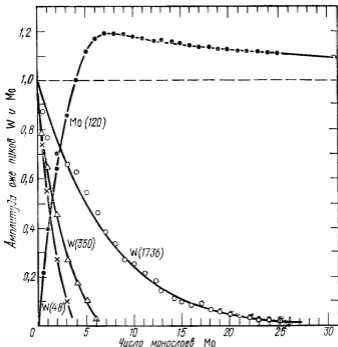
$$\frac{N_{\alpha}^T}{N_{\alpha}^S} = \frac{I_{\alpha}^T}{I_{\alpha}^S} \frac{\lambda^S}{\lambda^T} \left(\frac{1 + R_B^S}{1 + R_B^T} \right). \quad (8)$$

Важным преимуществом такого метода является то, что не нужно знать сечение ионизации и выход оже-электронов, т. е. все сводится к относительным измерениям. Если состав исследуемого образца близок к составу эталона, то глубина выхода и коэффициент обратного рассеяния выпадают из формулы (8) и все сводится к измерению отношения токов. Очевидно, что все сказанное справедливо, если измерения с исследуемым и эталонным образцами проводятся в одинаковых условиях.

Если образец и эталон различаются по составу, то нужно по возможности более точно учесть влияние матрицы на коэффициент обратного рассеяния и на глубину выхода. Кроме того, если из-за различий в матрице изменяется форма оже-пика, то высота оже-пика в дифференцированном оже-спектре не может служить точной относительной мерой оже-тока [45].

Как указывалось в разд. II, п. «В», коэффициент обратного рассеяния можно оценить, сравнив кривые зависимости выхода оже-электронов от E_p с теоретическими зависимостями сечения ионизации от E_p или с данными, характеризующими выход оже-электронов в зависимости от E_p для газов, ибо в случае газов коэффициент обратного рассеяния пренебрежимо мал. Как и можно было ожидать, эксперименты подобного рода [18] показали, что коэффициент обратного рассеяния увеличивается с ростом плотности матрицы и энергии первичных электронов. Чтобы уменьшить влияние обратного потока, можно, очевидно, работать при E_p вблизи порога ионизации, однако при этом резко уменьшается чувствительность вследствие уменьшения сечения ионизации. На практике удобнее пользоваться эмпирическими формулами, основанными на данных экспериментов, отмеченных выше. По-видимому, при наличии данных о коэффициенте обратного рассеяния в форме $R_B(E_p, E_w, D)$, где D — массовая плотность матрицы, можно обеспечить достаточную точность для количественного анализа.

Изящный эксперимент, иллюстрирующий влияние обратного рассеяния на выход оже-электронов, описан Тарнгом и Венером [46]. Они напыляли однородные слои молибдена на вольфрамовую подложку и одновременно регистрировали изменение



Фиг. 20. Зависимость амплитуд пиков оже-электронов Mo и W от толщины молибденового покрытия на вольфрамовой подложке

высоты оже-пиков каждого элемента. Как показано на фиг. 20, высота оже-пика Mo с энергией 120 эВ увеличивается примерно на 20% по сравнению с чистым молибденом при нанесении ~8 моноатомных слоев. Толщина такого покрытия немного больше глубины выхода, но мала по сравнению с глубиной проникновения первичных электронов. При таких условиях коэффициент обратного рассеяния главным образом определяется более тяжелой вольфрамовой подложкой; в случае оже-электронов Mo с энергией 120 эВ он на 20% больше для матрицы из W, чем для матрицы из Mo.

Влияние матрицы на глубину выхода установлено не вполне четко. Как говорилось в разд. II, п. «Б», имеющиеся экспериментальные данные по глубинам выхода оже-электронов лежат вблизи «универсальной кривой». Однако точность этих данных недостаточна, чтобы исключить влияние матричных эффектов на точность количественного анализа. Для улучшения возможностей количественного анализа с помощью ЭОС необходимо проведение более точных экспериментов, устанавливающих влияние матрицы на глубину выхода.

В. Метод коэффициентов элементной чувствительности

Менее точным, но исключительно ценным методом количественного анализа является метод, основанный на введении коэффициентов элементной чувствительности. Полагая, что для каждого элемента можно ввести определенный коэффициент чувствительности, атомную концентрацию элемента X записывают в виде [17, 44]

$$C_X = \frac{I_X}{S_X} \frac{1}{\sum_{\alpha} (I_{\alpha}/S_{\alpha})}, \quad (9)$$

где S_{α} — относительная чувствительность к элементу α . Очевидно, что, вводя коэффициенты чувствительности, не зависящие от матрицы, мы пренебрегаем изменением обратного рассеяния и глубины выхода в зависимости от материала, и, следовательно, метод в общем является полуколичественным. Два важных преимущества такого метода — отсутствие эталонов и нечувствительность к шероховатости поверхности. Последнее объясняется тем, что все оже-пики одинаковым образом зависят от топографии поверхности.

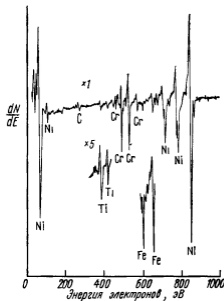
В первом приближении коэффициенты чувствительности можно установить, исходя из данных работы Палмберга и др. [17], где в идентичных экспериментальных условиях получены оже-спектры эталонных чистых элементов. При этом перед снятием каждого спектра проводилась калибровка по образцу серебра, и для каждого спектра указана соответствующая чувствительность аппаратуры. Таким образом, по этим спектрам нетрудно вычислить коэффициенты элементной чувствительности по отношению к серебру, которые фигурируют в формуле (9). Поскольку данные получены в режиме записи кривых $dN(E)/dE$, коэффициенты чувствительности необходимо вычислять по полной амплитуде («от пика до пика») дифференцированных оже-пиков, что допустимо только тогда, когда их форма не зависит от матрицы [45]¹⁾.

Г. Экспериментальные результаты

Для проверки метода коэффициентов элементной чувствительности проводились опыты с пластическим разрушением образца сплава инконель в сверхвысоковакуумной камере²⁾. Пе-

¹⁾ Количественный анализ монокристаллических образцов существенно усложняется вследствие анизотропии эмиссии оже-электронов, наблюдаемой в этом случае — *Прим ред*

²⁾ Дэвис и Йоши, не опубликовано.



Фиг. 21 Спектр оже-электронов поверхности пластического излома сплава инконель.

ред записью оже-спектра при помощи сканирующей оже-системы выбирался участок поверхности, свободный от границ зерен. Оже-спектр, представленный на фиг. 21, показывает, что единственной примесью, которую при данной чувствительности аппаратуры можно обнаружить на поверхности, является углерод. На основании коэффициентов чувствительности, вычисленных по имеющимся в литературе данным [17], и измеренных амплитуд пиков *MNV* элементов Ti, Fe, Cr и Ni по формуле (9) были вычислены атомные концентрации. В табл. 1 вычисленные таким образом атомные концентрации для поверхности образцов нержавеющей стали и инконеля, подвергавшихся пластическому излому, сравниваются с концентрациями в объеме, найденными путем спектрального анализа. Экспериментальные значения, полученные методом ЭОС, хорошо согласуются с данными для объема (табл. 1), определенными спектральным путем, и не сильно изменяются после распыления слоя мишени ионами аргона. Так и должно быть, поскольку форма оже-пиков для матриц металлических сплавов остается практически неизменной, а близость свойств составляющих сплава приводит к минимальному изменению факторов обратного рассеяния и глубины выхода. Шероховатость поверхности должна оказывать примерно одинаковое влияние на все пики.

В случае же ионных соединений, таких, например, как окислы, форма пика металлической составляющей часто значительно

Таблица 1

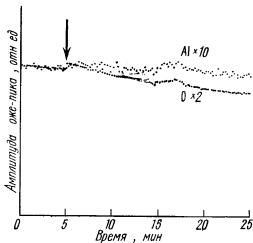
Объемные атомные концентрации и поверхностные, рассчитанные по данным измерения амплитуд оже-пиков от поверхностей излома пластичных сплавов (по Дэвису и Иоши)

Сплав	Элемент	$S_X^{(1)}$	Атомная концентрация		
			Объемная по измеренному поглощению	Поверхностная по данным ЭОС	Поверхностная по данным ЭОС после распыления
Нержавеющая сталь 304	Cr	0,31	0,205	0,24	0,23
	Fe	0,21	0,702	0,68	0,67
	Ni	0,26	0,093	0,09	0,10
Нержавеющая сталь 316	Cr	0,31	0,200	0,18	0,22
	Fe	0,21	0,656	0,71	0,67
	Ni	0,26	0,127	0,10	0,10
	Mo	0,25	0,018	0,01	0,02
Инконель 600Т	Cr	0,31	0,177	0,20	0,21
	Fe	0,21	0,084	0,07	0,07
	Ni	0,26	0,736	0,72	0,71
	Ti	0,44	0,003	0,01	0,01

¹⁾ Коэффициенты относительной элементной чувствительности S_X вычисленные по данным работы Палмберга и др. [17].

отличается от таковой для чистого металла. Кроме того, в таких соединениях изменения матрицы должны приводить к значительным изменениям глубины выхода и коэффициента обратного рассеяния. Сравнение оже-спектров поверхности скола (полученной в вакууме) MgO и магния, напыленного на поверхность скола MgO (фиг. 7), показывает характерные различия тонкой структуры [44]. Если бы выход оже-электронов не зависел от матрицы и полная амплитуда пика могла служить мерой тока оже-электронов, то плотность Mg в чистом металле должна была бы быть в два раза меньше, чем в MgO. В действительности же атомная плотность магния в MgO в 1,24 раза больше, чем в чистом элементе. Поскольку коэффициенты обратного рассеяния для Mg и MgO должны быть невелики и не должны сильно различаться, указанное расхождение следует объяснить либо большей глубиной выхода в MgO, либо ошибками в определении тока оже-электронов, обусловленными изменением формы пика.

При количественном анализе окислов, фторидов, хлоридов и т. д. необходимо исключать ошибки, связанные с воздействием сильных электронных пучков (по данным Фарбера и



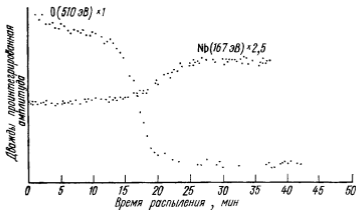
Фиг. 22 Диссоциация сапфира под действием электронной бомбардировки ($E_p = 5$ кВ).

Стрелкой отмечен момент выключения ионного пучка.

Брауна). Для примера были сняты кривые изменения амплитуды пиков алюминия и кислорода в Al_2O_3 в ходе ионного распыления и без него. Как видно из фиг. 22, при выключенном ионном пучке амплитуда пика кислорода уменьшается по сравнению с амплитудой пика алюминия. Это связано, по-видимому, с диссоциацией и выделением кислорода с поверхности сапфира. Последующие исследования показали, что повреждение поверхности электронным пучком незначительно при плотностях тока 10^{-4} А·см $^{-2}$ или меньше.

Отмечается [48], что в тех случаях, когда форма пика изменяется вследствие химического влияния матрицы, наилучшие результаты дает измерение полного оже-тока. В недавней работе Герлаха и Хедтке¹⁾ дифференцированные оже-пики оксидов металлов дважды интегрировались при помощи электронных схем, а затем сравнивались с чистыми металлами. При помощи электронной схемы учитывался также наклон фона под оже-пиком на кривой $N(E)$. На фиг. 23 представлены кривые изменения амплитуд дважды проинтегрированных сигналов в ходе ионного распыления окисной пленки ниобия толщиной 1000 Å, полученной анодированием. Если считать, что в области, подвергнутой анодированию, получается в основном соединение Nb_2O_5 , то отношение атомной плотности ниобия в чистом ниобии к таковой в Nb_2O_5 составляет 2,8. По данным фиг. 23, это отношение равно 1,5. Так как массовые плотности двух матриц почти одинаковы, коэффициенты обратного рассеяния тоже должны быть приблизительно одинаковыми и не

¹⁾ Работа не опубликована — Прим ред



Фиг. 23 Профиль концентрации для анодированного ниобия, полученный путем двукратного интегрирования амплитуд оже-пиков

могут вызывать столь большого расхождения. Оно, по-видимому, связано с разницей в глубине выхода в металле и его окисле. Отсюда следует, что при количественном анализе может оказаться необходимым проведение абсолютных измерений глубины выхода.

Представленные здесь результаты показывают, что при методе коэффициентов элементной чувствительности возможен количественный анализ с точностью в несколько процентов; при этом необходимо, чтобы матрица исследуемого образца была такая же, как и при определении коэффициентов чувствительности. В условиях обычного лабораторного анализа, когда различие в матрицах велико, точность уменьшается до 30—50%. Дальнейшее повышение точности количественного анализа потребует точного измерения коэффициентов обратного рассеяния и глубин выхода. При этом для получения поверхностей с известной однородной концентрацией лучше всего пользоваться методом излома или скола образцов в вакууме. Можно пользоваться также методом ионного распыления или скрайбирования, но здесь нужна осторожность, поскольку скорости распыления разных элементов неодинаковы. Результаты, даваемые любым из указанных методов, легко проверить, проведя анализ нескольких образцов нужного сплава с разным соотношением компонент (гл. 1).

V. ПРИЛОЖЕНИЯ

За последние несколько лет появилось много публикаций, относящихся к применениям метода ЭОС. Если первоначально он применялся преимущественно в исследованиях фундамен-

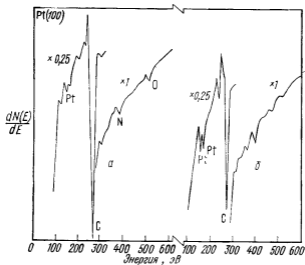
тального характера, то последние разработки в области высокочувствительной и универсальной аппаратуры привели к большому числу прикладных работ. В следующих пунктах данного раздела представлены многочисленные примеры типичных применений метода ЭОС в различных областях.

А. Фундаментальные исследования в области физики поверхности

Первые работы в области ЭОС были связаны преимущественно с фундаментальными исследованиями вследствие простоты переделки стандартных ДМЭ-систем в оже-спектрометры. В большинстве таких исследований ДМЭ использовалась для определения атомной структуры, а ЭОС — для химического анализа поверхности. В более общих случаях ЭОС использовалась для контроля элементного состава поверхности при изучении ее физических свойств. Исследовались также такие явления, как адсорбция, десорбция, сегрегация из объема к поверхности, измерялись коэффициенты диффузии и изучалась каталитическая активность поверхностей ЭОС применялась также для изучения изменений поверхностного состава сплавов во время ионного распыления, что более детально рассмотрено Венером.

1. Идентификация аномальных структур

ДМЭ дает прямую информацию о двумерной трансляционной симметрии поверхностных атомных решеток, но не позволяет идентифицировать поверхностные включения, которыми обусловлена эта структура. В комбинации с ДМЭ, ЭОС часто используется для определения химического состава поверхностных примесей. Примером такого применения является идентификация «кольцевых» структур на поверхности Pt (100) [1a]. Такая структура становится необратимой после прогрева образцов при температурах 600—800°C. Оже-спектр (фиг. 24, а), полученный с поверхности Pt (100) перед нагреванием, показывает наличие главным образом углерода. Небольшие пики Pt или даже их отсутствие указывает на то, что толщина слоя углерода достаточна, чтобы препятствовать выходу оже-электронов из платины. Очень слабая 1×1 -картина ДМЭ говорит о сильно разупорядоченной структуре. После кратковременного прогрева образца при 800°C ДМЭ-картина показывает кольцевую структуру, наложенную на дифракционную картину, соответствующую подложке. Оже-спектр, полученный в этом случае, представлен на фиг. 24, б. Наблюдаются как оже-пики подложки, так и изменения тонкой структуры оже-пика углерода. Эти результаты вместе с наблюдаемыми кольцевыми



Фиг 24 Спектры оже-электронов поверхности (100) Pt [1a]

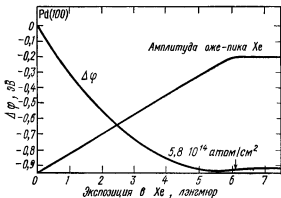
a — непосредственно после помещения в камеру и откачки слабая дифракционная картина 1×1 , *b* — после прогрева при 800°C , Pt (100) 1×5 + козьева структура графита

картинами указывают на то, что углерод при прогреве собирается в графитовые островки. Ряд других суперструктур на монокристаллических поверхностях был объяснен наличием примесей [1a]¹).

2. Изучение процессов адсорбции и десорбции

Во многих случаях при изучении адсорбции и десорбции ЭОС используется для контроля за степенью покрытия. Степень покрытия обычно калибруется с помощью дополнительных методов, таких, как ДМЭ, интерферометрия, кварцевые микровесы или эллипсометрия. Палмберг [49] при изучении адсорбции Хе на поверхности Pd (100) определял плотность покрытия по полной амплитуде оже-пика на кривой dN/dE . Изменение амплитуды пика Хе в зависимости от плотности покрытия при 77K (фиг. 25) показывает, что коэффициент прилипания Хе на Pd (100) остается равным примерно единице до покрытия порядка монослоя, а затем резко падает до нуля. На фиг. 25 приведена также зависимость изменения работы выхода $\Delta\phi$ от плотности покрытия. В литературе приво-

¹) Из пространственного распределения эмиттированных оже электронов можно получать информацию о кристаллической структуре поверхности, в том числе о локализации мест адсорбции, см, например, [171] — Прим ред



Фиг 25 Изменение работы выхода $\Delta\varphi$ и амплитуды пика оже-электронов Хе в зависимости от экспозиции Pd (100) в атмосфере Хе [49]

дятся результаты многих исследований по адсорбции и десорбции газов [50—55], а также других элементов [56—58] на поверхностях твердых тел.

Исследования сорбционных явлений иногда осложняются диссоциацией или десорбцией, вызванной электронным пучком. Например, разложение CO на C и O делает невозможным изучение кинетики адсорбции CO с использованием электронных пучков [59]. Но в большинстве случаев эффекты, связанные с влиянием электронного пучка, могут быть довольно легко учтены в эксперименте. Применение электронных пучков малых энергий и с малыми плотностями тока, а также импульсной методики [60] часто настолько уменьшает электронно-лучевые эффекты, что позволяет производить исследования методом ЭОС¹⁾.

3. Поверхностная сегрегация

Первые публикации, связанные с исследованием поверхностной сегрегации методом ЭОС, принадлежат Харрису [4, 61]. Образец устанавливался перед анализатором и нагревался электронной бомбардировкой с тыльной стороны. Харрис наблюдал сегрегацию S на поверхности Ni, содержащего небольшие количества S, при его нагревании до температур 600—900 °C. Поскольку сера легко удалялась кратковременной выдержкой на воздухе при комнатной температуре, а ее присутствие не приводило к исчезновению линии Ni в оже-спектре, был

¹⁾ Современные оже-спектрометры позволяют производить исследования при токе первичного пучка 10^{-10} А — Прим ред.

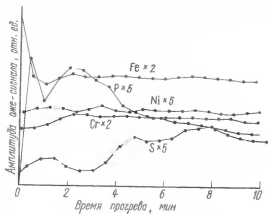
сделан вывод, что толщина сегрегированного слоя не превышает одного-двух моноатомных слоев. Харрис наблюдал также сегрегацию серы на свободных поверхностях Ti, V, Fe, Cu, Nb, Mo, Ta и W, а также сегрегацию Cr и Sb на свободных поверхностях стали. Дженкинс и Чанг [62] наблюдали сегрегацию S и P на поверхностях Cu (111) при 750°C. В последней работе показано также, что сегрегированная сера располагается на поверхности с образованием структуры $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$. Тейлор [63] опубликовал результаты по сегрегации S и P на поверхности нержавеющей стали марки 304.

Результаты последней работы по исследованию сегрегации S и P на нержавеющей стали марки 304 методом сканирующей оже-спектроскопии приведены на фиг. 26 и 27. Из фиг. 26 видно, что сера диффундирует к поверхности медленнее, чем P (объемные концентрации P и S составляют примерно 0,07 % ат.).

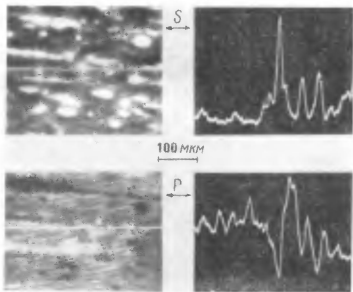
После 10-минутного прогрева при 650°C образец был охлажден до комнатной температуры. Из фиг. 27 явствует, что фосфор почти равномерно распределен по поверхности, а сера сильно локализована. Опыты с ионным распылением, проведенные совместно с ЭОС-анализом, показали, что сегрегация как S, так и P происходит непосредственно у поверхности.

Для некоторых систем были определены диффузионные параметры путем изучения кинетики десорбции и растворения [64] или сегрегации (Йоши, не опубликовано) растворенного вещества к внешним поверхностям. Диффузия и поверхностная сегрегация осажденных веществ от одной стороны тонкой пленки к другой исследовались методом ЭОС в нескольких работах [65, 66]. Было показано, что диффузия Si в W [71] и Cr в Pt [66] в исследуемом диапазоне температур происходит преимущественно по границам зерен. Методом ЭОС и ионного распыления измерялось изменение концентрации диффундирующих атомов внутри тонкой пленки [66, 67]. Диффузионные профили для Cu в Al, полученные после 85-минутного отжига при 175°C, представлены на фиг. 28; здесь y — глубина, отсчитываемая от середины сигнала кислорода, наблюдаемого на границе раздела Al/Cu. Используя результаты анализа диффузии по границам зерен, полученные Уипплом [68], Уайлдмену и др. [67] удалось разделить вклады диффузии по границам зерен и диффузии вдоль узлов решетки для Cu в Al.

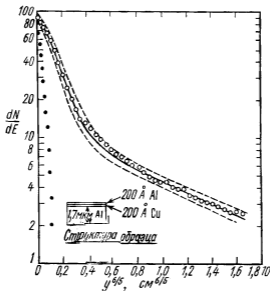
Поверхностная сегрегация, вызывающая увеличение концентрации одного или нескольких компонентов на поверхности при установлении теплового равновесия в условиях, соответствующих однофазной области на диаграмме состояния, исследовалась для многих систем [52, 53, 60—75] путем определения состава на поверхности в зависимости от времени при разных



Фиг. 26. Изменение состава поверхности фольги из нержавеющей стали марки 304 в ходе прогрева при 750 °C.



Фиг. 27. Распределение S и P по поверхности стали после нагрева. Слева изображения в оже-электронах, справа кривые линейного оже-сканирования.



Фиг. 28. Профиль концентрации Cu в тонкой пленке Al, полученный после отжига в течение 85 мин при 175 °C [67]

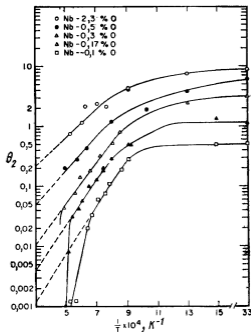
$D_1=4,5 \cdot 10^{-16}$ см²/с $\alpha D_2=4,3 \cdot 10^{-13}$ см²/с, $\delta=10$ Å, $d=0,5$ мкм

температурах. Термодинамически такая сегрегация описывается уравнением [76]

$$\frac{\theta_2}{1-\theta_2} = \left(\frac{X_2}{1-X_2} \right) \exp \frac{Q}{RT},$$

где θ_2 — отношение количества мест адсорбции, занятых атомами компонента 2, к полному числу возможных мест адсорбции; X_2 — такое же отношение чисел узлов решетки; Q — энергия, необходимая для перемещения одного моля растворенного вещества изнутри образца к его свободной поверхности.

Равновесная поверхностная сегрегация O в сплавах Nb—O и Ta—O наблюдалась в температурном диапазоне 800—1700 °C. Температурная зависимость такой сегрегации для ряда сплавов показана на фиг. 29. В низкотемпературной области имеют место поверхностное насыщение и диффузия, ограниченная кинетикой, а при высоких температурах наблюдается явное уменьшение количества растворенного вещества вследствие испарения окислов Nb. В промежуточной температурной области достигается состояние устойчивого равновесия, что позволяет найти коэффициент распределения $K = K_0 \exp(\Delta H/RT)$. В этом диапазоне температур (825—1200 °C) величина ΔH уменьшает-



Фиг. 29 Зависимость плотности покрытия поверхности кислородом от температуры сплава Nb—O. Величина θ_2 — отношение числа заполненных кислородом мест адсорбции к полному числу таких мест. Температура T — в кельвинах.

ся от 17 до 11 ккал/моль в случае сегрегации кислорода в Nb и от 19 до 6,6 ккал/моль в случае сегрегации в Ta при повышении концентрации кислорода от 0,1 до 2,2 % ат. Измерения, проведенные методом ЭОС в комбинации с ионным распылением [53], указывают на то, что сегрегация ограничена приповерхностной областью глубиной от одного до пяти монослоев.

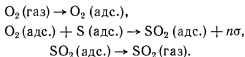
Проводились многочисленные исследования сегрегации углерода на поверхностях Ni [72, 73, 77—79]. Исследования на монокристаллических [72] и ступенчатых [73] поверхностях показывают, что сегрегация С имеет три отчетливо выраженных равновесных состояния при различных температурах. По кривым зависимости $\theta/(1-\theta)$ от $1/T$ Айсет и Блэкли [73] определили три теплоты сегрегации, соответствующие различным степеням поверхностного покрытия, что говорит об изменении химической связи на поверхности.

Феррант [71] изучал равновесную сегрегацию Al в сплавах Cu—Al (рассматриваемых в разд. V, п. «Б», 1в) и получил значение $Q = 1,38$ ккал/моль [70] для сегрегации Al в сплаве Cu—10 % ат. Al. Бонзель и Арон [69] исследовали равновесную сегрегацию Ag на поверхности сплава Cu—14,3 % вес. Al. Образцы сплава Cu—Al, посеребренные с одной стороны,

выдерживались при высоких температурах в сверхвысоком вакууме до установления равновесного состояния, одновременно методом ЭОС регистрировался химический состав с другой стороны образцов. Основываясь на температурной зависимости равновесного состава поверхности, авторы сделали вывод, что энтальпия адсорбции на поверхности сплава Cu—Al составляет 14,6—14,9 ккал/моль.

4. Поверхностные реакции

В литературе имеется несколько примеров реакций типа газ—металл и газ—поверхностная примесь. Так, методами ЭОС и масс-спектрометрии исследовалось [80] взаимодействие кислорода с серой S, сегрегированной на поверхностях Ni (111). Изучая скорость роста оже-пика кислорода и уменьшения пика S при различных температурах и парциальных давлениях кислорода, Холлоуэй и Хадсон [80] пришли к выводу, что поверхностные реакции идут в 3 этапа, а именно:



Здесь σ —вакантное место адсорбции кислорода. Изучение кинетики роста пика кислорода и уменьшения пика серы позволило сделать заключение, что скорость всего процесса определяется стадией, на которой образуется $\text{SO}_2(\text{адс.})$, а реакция начинается с образования зародышевых центров в отдельных местах адсорбции серы на поверхности, после чего зона реакции разрастается вширь.

ЭОС в комплексе с ДМЭ применялась при изучении взаимодействия O с C на поверхности Mo (111) [55] и с CO на поверхностях Pd (111). Адсорбция и взаимодействие O и N на поверхностях Nb исследовались Фаррелом и др. [52].

Б. Металловедение и материаловедение

Такие химические свойства, как коррозия, коррозия материалов в напряженном состоянии, окисление, каталитическая активность, а также механические свойства—усталость, износ, сцепление, сопротивление процессам деформации и поверхностный излом—зависят от свойств поверхности. Точно так же химические процессы, протекающие на границах зерен, влияют на такие механические свойства, как пластичность и усталость при высоких и низких температурах, и такие химические свойства, как коррозия вдоль границ и коррозионные напряжения.

Эти процессы оказывают влияние и на электрические свойства. Химические процессы вблизи поверхности или на границах зерен могут быть обусловлены проникновением примесей извне или сегрегацией из объема.

Известно, что атомная структура и энергия свободных поверхностей и поверхностей раздела иные, нежели в объеме. Свободная энергия таких поверхностей часто понижается вследствие адсорбции и сегрегации примесей или компонентов сплава из объема. Если сегрегация происходит в условиях термодинамического равновесия с объемом (т. е. не ограничена диффузией), то ее рассматривают как равновесную сегрегацию. Поскольку такая сегрегация определяется силами на поверхности, ее область должна ограничиваться несколькими атомными слоями. Неравновесная сегрегация на поверхностях и границах раздела происходит в отсутствие термодинамического равновесия, например при охлаждении во время фазовых переходов в твердом теле, вследствие захвата компонентов сплава вакансиями во время термической обработки или при изменении распределения концентрации вследствие механической обработки. Таким образом, неравновесная сегрегация в значительной мере определяется диффузией и ее протяженность от поверхности или границы раздела может быть различной. В ряде работ по исследованию сегрегации методом ЭОС проводился неразрушающий химический анализ поверхности и были продемонстрированы большие преимущества ЭОС перед большинством других методов, имеющих меньшую чувствительность или анализирующих большие глубины образца. Совместное применение ЭОС и ионного распыления в некоторых случаях позволило разделить равновесную и неравновесную сегрегацию.

Ниже мы приведем примеры использования ЭОС для установления связи между процессами, протекающими на поверхностях или границах раздела, и свойствами материалов.

1. Свойства поверхности

а Механические свойства и поверхностная сегрегация

Было высказано предположение, что одной из причин высокотемпературных разрушений борсодержащих сталей после отжига выделений при температуре 650—750 °С является сегрегация бора к границам зерен или к карбидным включениям на границах. Полагая, что поверхностная сегрегация должна протекать подобно сегрегации на границах зерен, Бишоп и Ривьер [81] провели опыты по изучению поверхностной сегрегации на образцах железа, легированного бором. Они установили, что скорости сегрегации В максимальны в диапазоне 700—800 °С, т. е. в области температур, при которых производится отжиг

выделений, чем подтверждается предположение о том, что В является одним из элементов, определяющих охрупчивание сталей. Кроме того, наблюдалась сегрегация N и S на поверхности Fe.

Методом ЭОС исследовалась температурная зависимость поверхностной сегрегации на образцах циркалоя [82]. По поведению и форме оже-пика С можно было судить о поверхностной сегрегации и образовании соответствующего карбида металла при температурах выше 300 °С. Образование хрупкого слоя карбида на поверхности, по-видимому, является одной из причин появления минимума пластичности, который наблюдается при определенных скоростях деформации в температурном интервале 300—350 °С.

Поверхностная сегрегация и образование поверхностных фаз в сплавах в некоторых интервалах температур оказывают сильное влияние на поведение сплавов во время механической обработки. Исследования сплавов на базе Al и Cu, проведенные методом ЭОС¹⁾, существенно помогли разобраться во многих вопросах, таких, как сопротивление деформации при прокатке и волочении, поверхностные дефекты в готовых изделиях, а также позволили установить причины плохой адгезии при плакировании готовых изделий.

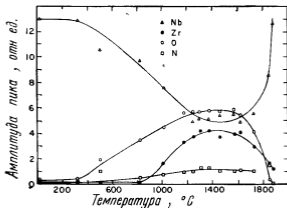
Томпсон и др. исследовали методом ЭОС роль свинца при обработке стали. Изучая состав, толщину и характер покрытия свинцом и окисными пленками поверхностей стружки и инструмента, они показали, что при обработке свинцовистой стали на поверхности стружки и режущего инструмента образуется несплошная пленка свинца толщиной 20—40 Å, которая ухудшает контакт между обрабатываемым материалом и инструментом. Наличие значительных количеств кислорода на поверхности стружки объясняют поверхностным окислением при повышении температуры в ходе механической обработки.

б. Коррозия и окисление

Добавка небольших количеств Zr значительно улучшает коррозионные свойства некоторых систем. Так, добавка 0,01% Zr в жидком Вi предупреждает разъедание жидким металлом контейнеров из низколегированной стали. Обнаружено также, что добавкой 1% Zr может быть резко уменьшена преимущественная коррозия на границах зерен Nb под действием жидкого Li. Антикоррозионное действие Zr связано, по-видимому, с образованием стабильных соединений С, N и О.

В работе [83] с целью изучения процессов образования и стабильности таких поверхностных соединений методом ЭОС

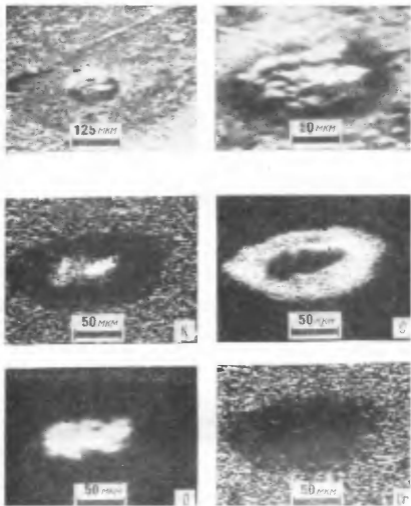
¹⁾ По данным аналитической лаборатории фирмы Physical Electronics, Industries, Inc., Иден Прери, шт. Миннесота.



Фиг. 30 Зависимость амплитуды пиков Nb, Zr, O и N от температуры, начиная с которой образец охлаждался до комнатной температуры [83]

был исследован промышленный сплав Nb — 1% Zr, подвергавшийся термической обработке. Некоторые результаты этого исследования приведены на фиг. 30. Образец в течение нескольких минут нагревался при температурах, указанных на оси абсцисс, а затем охлаждался до комнатной температуры и проводился оже-анализ. Поверхностная сегрегация кислорода впервые отмечалась при температуре нагрева, равной 500°C, а далее возрастала, достигая максимума при 1300°C. При дальнейшем повышении температуры нагрева образцов часть кислорода диффундировала в них обратно в объем, в то время как оставшаяся часть, а также сегрегировавший Zr сохраняли стабильную концентрацию на поверхности. Так, концентрация сегрегировавшего Zr составляла около 30% ат. После прогрева при температурах выше 1000°C наблюдалась сегрегация N. При температурах, превышающих 1500°C, Zr десорбировался с поверхности, вероятно, в виде окислов. Профили концентрации, полученные методом ионного распыления, показали, что сегрегация O, Zr и N ограничена несколькими атомными слоями. Эти эксперименты четко указывают на образование стабильных поверхностных соединений при различных температурах отжига и делают понятным антикоррозионное действие добавок Zr.

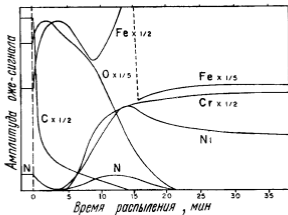
Венер с сотр. [84] изучал коррозию поверхностей нержавеющей стали марки 304, инконеля и сплавов CoCrAlY под действием эвтектических смесей расплавленных солей а) $\text{NaCl} + \text{NaNO}_3$ и б) $\text{KF} + \text{NaF} + \text{KNO}_3$. Оже-анализ и профили концентрации позволили получить информацию о продуктах коррозии на поверхности и в приповерхностной области образцов. В некоторых образцах, долгое время подвергавшихся воздействию



Фиг. 31. Ямка на поверхности образца нержавеющей стали марки 304, возникшая после выдерживания его в течение 7 дней в расплавленной смеси солей $KF-NaF-NaNO_3$ при $350^\circ C$ [84].

Два верхних снимка — изображения в режиме поглощенных электронов, четыре нижних — оже-изображения.

смеси «б», продукты коррозии не имели прочного сцепления с образцом и могли быть довольно легко удалены. Анализ этих образцов методом сканирующей ЭОС дал информацию о химических процессах в областях вблизи зон реакции. В растровом режиме были детально изучены точечная коррозия и



Фиг. 32. Профиль концентрации для образца из нержавеющей стали марки 304, прогретого в течение 2 ч на воздухе при 200°C [87].
Скорость распыления $5-10 \text{ \AA}/\text{мин}$

образование выступов и впадин с окружающими их характерными гало. В качестве примера информации, получаемой в такого типа опытах, на фиг. 31 приведены результаты исследования поверхности образцов из нержавеющей стали марки 304. Изображения в оже-электронах были получены после удаления ионным распылением слоя толщиной $\sim 1500 \text{ \AA}$. Путем распыления была получена дополнительная информация об изменении состава по глубине образца на различных участках поверхности, что позволило лучше понять коррозионные процессы.

В литературе появился ряд работ, в которых методом ЭОС изучались начальные стадии окисления. Феррант [85] исследовал окисление сплава $\text{Cu}-19,6\% \text{ Al}$ при температуре 700°C в атмосфере кислорода (парциальное давление $5 \cdot 10^{-4} \text{ мм рт. ст.}$) и наблюдал полное покрытие поверхности окислом алюминия. Изучение роста окисной пленки при различных температурах показало, что при формировании окисла важную роль играет процесс термически активированной диффузии. При помощи квадрупольного масс-спектрометра и ЭОС исследовалась кинетика окисления Re в температурном интервале $300-2000 \text{ K}$ (при давлении кислорода от 10^{-9} до $10^{-6} \text{ мм рт. ст.}$). В другой работе методами ЭОС и эллипсометрии по Шоу исследовался рост PbO на свинце.

ЭОС применялась для изучения окисления на воздухе нескольких промышленных сплавов [86, 87]. Бетц и др. [87] исследовали изменения, происходящие на поверхностях нержавеющей стали марок 304 и 321 и инконеля после выдержки на воздухе при различных температурах. С помощью оже-анализа,

проводимого одновременно с распылением образца, были получены профили концентрации. На фиг. 32 представлены результаты для образца нержавеющей стали 304, подвергнутого окислению в течение 2 ч при температуре 200 °С. Окисление при температурах ниже 200 °С вызывает образование окислов железа в тонкой приповерхностной области, а при более высоких температурах образуются окислы, богатые хромом. Полученные результаты авторы работы объясняют тем, что окислы, богатые хромом, являются термодинамически устойчивой фазой продуктов окисления этих сплавов. Образование окисла железа при низких температурах связано, по-видимому, с ограничением кинетики миграции Сг к поверхности.

в. Адгезия, трение и износ

Бакли [88] применил установку для ДМЭ—ЭОС при исследовании поверхностных включений и их влияния на адгезионные свойства монокристаллов Fe. Он показал, что влияние метана или этана [91] на прочность срая Fe—Fe минимально, тогда как O [88] и H₂S [90] снижают его прочность практически до нуля. Подобные же исследования проводились и со сплавными системами. Феррант и Бакли [91] обнаружили поверхностную сегрегацию Al в сплавах Al—Cu, содержащих 1,5 и 10% ат. Al. Количество сегрегировавшего Al соответствует одному атомному слою ~100%-ного алюминия. Повышенная по сравнению с чистой медью адгезия, наблюдавшаяся на поверхностях таких сплавов, коррелировала с сегрегацией Al на свободных поверхностях [71, 92].

В работе [93] исследовалось влияние предварительной обработки на адгезионные свойства красок, наносимых на сталь поверх гальванического покрытия. Оже-анализ стали показал, что поверхность, промытая смесью керосина с ацетоном и спиртом, почти свободна от углерода и обладает отличными адгезионными качествами. Проводя оже-анализ различных поверхностей, Гьёстен и Чавка [93] предложили эмпирическую формулу для индекса адгезии А. И.

$$A.И. = \frac{(Zn)(O)}{(C)},$$

где величины в скобках — амплитуды соответствующих ожепиков.

Оже-спектры шлифованных подложек из окиси алюминия, отожженных при температуре 1400—1500 °С, показали, что происходит сегрегация Ca и Si к поверхности. Поверхности, на которых в результате сегрегации имеются Ca и Si, обладают хорошей адгезией к пленкам Ta₂N—TiPdAu, тогда как протравленные образцы и отожженный сапфир обладают слабой адгезией,

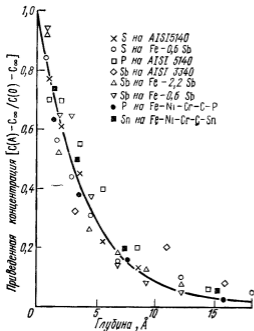
ЭОС успешно применяется в гальванотехнике для идентификации инородных включений, являющихся причиной отслаивания, вспучивания, слабой адгезии или обесцвечивания гальванических покрытий. При помощи установки для ЭОС—РЭМ изучались тонкие слои осажденного электролитическим способом Ni, содержащие участки со слабой связью Ni—Ni и, следовательно, склонные к разрушению [95, 96]. Оже-анализ участков поверхности изломов показал, что главным компонентом, полностью определяющим наблюдаемые нарушения, является Ag.

Результаты, полученные методом ЭОС, позволили лучше разобраться в явлениях износа трущихся материалов [93]. Было показано, что для металлокерамического материала на основе Fe, используемого в тормозных устройствах и содержащего износостойчивую добавку состава MX, концентрация M на поверхности, подвергающейся износу, в 7 раз больше, чем в объеме. Снятые профили концентрации показали, что глубина сегрегации составляет 35 Å. Таким образом, добавка сегрегирует к поверхности износа в довольно значительных количествах, создавая эффективную поверхность износа.

Уоттерсон и Саймонс [97], стремясь добиться большей ясности в таких поверхностных явлениях, как коррозия, адгезия, износ, смачивание, исследовали поверхностную сегрегацию S, P, N, C, Sn, Sb и Ca в термообработанных сталях. Преобладающей являлась сегрегация серы, причем с помощью ионного распыления было показано, что область сегрегации расположена вблизи поверхности. Однако никаких прямых связей с какими-либо свойствами поверхности в данной работе не прослеживается.

2. Явления на границах зерен

Многие механические свойства и коррозионные явления связаны с химическими процессами на границах зерен. Хрупкость на границах зерен, межкристаллитная коррозия, коррозионное растрескивание под действием межкристаллитных напряжений, а также рост зерен в большой степени определяются сегрегацией к границам зерен, и поэтому для их исследования вполне пригодна ЭОС. Для этого производят излом материалов по границам зерен. Поверхности, полученные таким способом, содержат большое число межкристаллитных границ, и анализ методом ЭОС позволяет получить сведения об этих границах и о химических процессах вблизи них. Излом обычно производят в сверхвысоком вакууме и сразу же проводят анализ, чтобы свести к минимуму посторонние загрязнения. Чтобы избежать загрязнения активных поверхностей, необходимо обеспечить

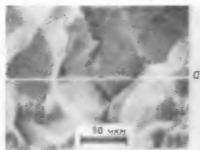


Фиг 33 Зависимость приведенной концентрации сегрегировавших элементов на поверхности излома от средней толщины слоя, удаленного ионным распылением [102].

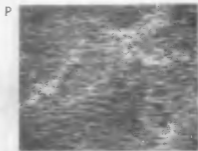
давление в рабочей камере $\sim 10^{-9}$ мм рт. ст. и ниже. В большинстве случаев рабочую камеру предварительно обезгаживают путем прогрева. В данном пункте раздела мы остановимся на исследованиях, посвященных химическим процессам на поверхностях излома и связи этих процессов с различными свойствами. Сюда же включены исследования материалов порошковой металлургии, где подготовка поверхности частиц самым решающим образом влияет на свойства конечной продукции.

а. Охрупчивание сплавов на основе железа

ЭОС чрезвычайно успешно применяется для идентификации примесей, сегрегирующих на границах зерен во многих марках сталей и других сплавов на основе железа. Уже первые опыты [98, 99] с образцами низколегированной стали, содержащими номинально 3,5% Ni, 1,6% Cr, 0,4% C и 0,03% Sb, ясно показали, что при обработке, приводящей к охрупчиванию, наблюдается сегрегация серы к границам зерен. При этом было зарегистрировано также увеличение концентрации Cr и Ni на границах зерен. Сегрегация же в сталях после обработки, не вызывающей охрупчивания, не наблюдалась. Методом ионного распыления и ЭОС определялась глубина области сегрегации



Фиг. 34. *a* — микрофотография, полученная в режиме регистрации тока мишени, показывающая поверхность излома охрупченной стали марки 3340; *б* — изображения той же поверхности, полученные в оже-электродах Fe, P, Sb и Ni.

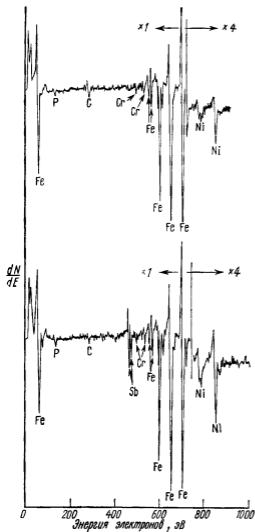


50 мкм



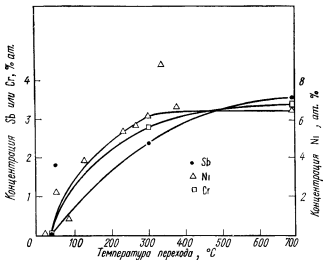
[100]; было показано, что все примесные элементы, в том числе Sb [98—102], P [100, 102, 103] и Sn [102, 104], концентрируются в пределах очень узкой области (1—4 атомных слоя) вблизи границы между зернами (фиг. 33). Глубина области сегрегации Ni [101, 103] больше (порядка нескольких сотен ангстрем) и не уменьшается экспоненциально по мере распыления; это говорит [101] о том, что в основе механизма сегрегации лежит неравновесный процесс.

Методом сканирующей ЭОС [105] исследовалось распределение сегрегировавших примесей по поверхностям излома стали



Фиг. 35. Спектры оже-электронов для участков границ зерен, обедненного (вверху) и обогащенного (внизу) сурьмой

3340. Результаты исследования, представленные на фиг. 34, показывают, что P сегрегирует равномерно по всем границам зерен, а Ni и Sb — только на определенных фасетках. Спектры, полученные с двух таких фасеток, показаны на фиг. 35. Приведенные данные подтверждают очень сильную зависимость сегрегации от структуры и энергии границ зерен. В большинстве случаев степень охрупчивания можно было прямо связать с наблюдающейся сегрегацией на границах зерен. На фиг. 36 пред-



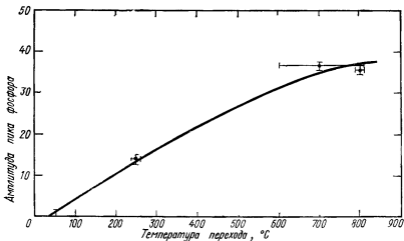
Фиг. 36. Степень охрупчивания стали марки 3340 и концентрация Sb, Ni и Cr на границах зерен [101].

По оси абсцисс отложена температура перехода из вязкого состояния в хрупкое, а по оси ординат — избыточная концентрация Sb, Ni и Cr на границах зерен.

ставлена зависимость состава на границах зерен от температуры перехода из вязкого состояния в хрупкое. Аналогичные исследования, проведенные на сталях, легированных Ni—Cr—Mo—V [106], также указывают на прямую связь между сегрегацией и охрупчиванием.

Одновременное присутствие Ni и Cr в низколегированных сталях приводит к большей сегрегации Sb, P или Sn на границах, чем в том случае, когда они присутствуют по отдельности [101, 102]. Добавка Mo [104] в сталь для подшипников, содержащую Sb, только изменяет кинетику охрупчивания, тогда как длительная выдержка при 480°C увеличивает сегрегацию и связанное с ней охрупчивание. Однако в сурьмянистой стали, содержащей 0,1% Ti, сегрегация при длительной температурной обработке уменьшается [107].

Исследование методом ЭОС изломов по границам зерен в сплавах Fe—P и Fe—P—S показало, что в области феррита P и S необратимо сегрегируют к границам зерен, а в области аустенита сегрегация отсутствует. Кроме того, показано, что в отсутствие S элементы Ni и Cr не требуются для охрупчивания и что наличия P, S и, возможно, Sb на границах зерен достаточно, чтобы вызвать повышенную хрупкость железа.



Фиг. 37. Сегрегация Р к границам зерен и температура перехода вольфрама из вязкого в хрупкое состояние [111].

Необратимое охрупчивание сплавов Fe—Te [109] является, как установлено, следствием сегрегации Te к границам зерен.

Сегрегацию Si, Sn и S к границам зерен Fe изучали Хондрос и Сих [110], стремясь прямо измерить поверхностную активность этих элементов на границах зерен. Было показано, что отношения концентраций на поверхности к объемным, равные 3,462 и 10^4 , обратны максимальной растворимости в твердом состоянии — закономерность, обнаруженная и при других измерениях активности на границах раздела.

б. Охрупчивание сплавов цветных металлов

Вольфрам, полученный методами порошковой металлургии, часто оказывается очень хрупким при высоких температурах перехода из пластичного в хрупкое состояние, порядка 825 °C. Было высказано предположение, что охрупчивание связано с сегрегацией кислорода к границам зерен, однако исследования методом ЭОС [111] не показали какого-либо увеличения концентрации кислорода на поверхностях излома. Вместо этого было обнаружено, что концентрация фосфора на границах зерен сильно зависит от температуры перехода (фиг. 37) [111]. Концентрация Р на границах зависела от размеров зерен и во всех случаях фосфор был локализован в приграничной области толщиной менее 20 Å.

ЭОС была применена для выяснения связи между охрупчиванием меди, содержащей различные количества Вi, и сегрегацией Вi на границах зерен. Было показано, что концентрация

В₁ в приграничной области составляет ~30 % ат., а толщина этой области очень мала. В другой работе [114] тем же методом изучалось охрупчивание меди, содержащей 0,0025—0,01 % Те. В материале, подвергнутом термической обработке на твердый раствор и старению в течение одного дня при 540 °С, наблюдалась сегрегация Те и связанное с ней охрупчивание. Более длительное старение приводило к образованию второй фазы как в матрице, так и в области вблизи границ зерен. Образование второй фазы приводило к исчезновению хрупкости, что авторы работы объясняют десегрегацией Те от границ.

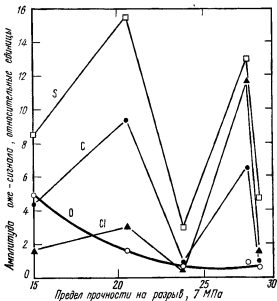
При медленном растяжении поликристаллического Ni, обогащенного водородом, наблюдается хрупкий излом по границам зерен. ЭОС-исследования показали, что охрупчивание Ni водородом связано с сегрегацией некоторых примесей на границах зерен [115]. Предполагается, что водород проникает в образцы Ni преимущественно вблизи линий пересечения границ зерен со свободной поверхностью. Присутствующие на границах зерен Sb и Sn являются центрами рекомбинации водорода и стимулируют его поглощение металлом.

В другой работе с применением ЭОС [118], где объектами исследования служили сплавы на базе Ni, легированного S, было показано, что причиной охрупчивания является сегрегация серы на границах зерен (ее концентрация в этих местах достигает 12 % ат.). Было также показано, что увеличение пластичности при легировании сплава малыми добавками таких элементов, как Hf, Zr и La, связано с уменьшением концентрации серы на границах зерен.

Методом ЭОС исследовалась роль выделений TiC в термическом охрупчивании мартенситностареющих сталей серии 250. Было показано, что сегрегировавший карбид титана очень сильно локализован возле прежних границ зерен аустенита. Дальнейшее уменьшение вязкости разрушения по мере старения, по-видимому, связано с уменьшением силы сцепления на границе TiC — матрица вследствие сегрегации В.

в. Охрупчивание материалов порошковой металлургии

При одинаковых условиях прессования и спекания прессовки порошков железа, приготовленные разными методами, различаются по плотности и прочности на разрыв. Предполагалось, что эти различия вызваны разницей в способах предварительной обработки поверхности или изменениями, происходящими при спекании. Химические процессы, протекающие на границах раздела между частицами, можно изучать методом ЭОС, исследуя поверхности излома, который происходит преимущественно вдоль границ между частицами. В проводившихся недавно исследованиях с применением ЭОС [118] плотность и предел



Фиг. 38. Концентрация S, Si, C и O на поверхности излома образцов железа, изготовленных методом порошковой металлургии, и их предел прочности на разрыв.

прочности на разрыв различных образцов сопоставлялись с концентрацией примесных элементов на поверхности излома; результаты представлены на фиг. 38. Связь между концентрацией примесных элементов и плотностью материалов, изготовленных методом порошковой металлургии, была такой же; только присутствие кислорода оказывает вредное воздействие на прочность. Железные прессовки с низкой плотностью (и высокой прочностью) характеризуются узким профилем концентрации, тогда как в материалах с самой низкой плотностью довольно протяженная область сегрегации порядка 300 Å. Путем изучения образцов железа с низкой плотностью методом сканирующей оже-спектроскопии по Йоши было показано, что O, C и Ca локализованы в одних и тех же областях на поверхности излома. Это говорит о том, что включения в железе с малой плотностью представляют собой соединения O, C и Ca. В то же время для образца Fe с высокой плотностью распределения O и C по поверхности излома не сильно коррелируют друг с другом.

г. Межкристаллитная коррозия

В аустенитных нержавеющей сталях, подвергавшихся термической обработке на твердый раствор, часто наблюдается кор-

розия по границам зерен после прогрева при 450—900°C. Полагают, что такое явление (sensitization) вызвано выделением на границах зерен карбидов, богатых хромом. Поскольку карбиды богаты хромом, предполагалось, что область, прилегающая к границам зерен, обеднена Cr; обеднение хромом и считалось причиной слабого сопротивления коррозии. Такое объяснение, по-видимому удовлетворительно, если речь идет о коррозии в растворах слабых окислителей, но оно не годится для наблюдаемой межкристаллитной коррозии сталей, подвергавшихся обработке на твердый раствор, в которых не обнаруживается заметных количеств карбидов. Шодрон [119] и Армийо [120] показали, что высокочистые сплавы устойчивы к коррозии. Эксперименты этих и других исследователей показывают, что обеднение хромом и деформационные теории [121] не могут объяснить всех наблюдаемых свойств. Чтобы лучше разобраться в вопросах коррозии аустенитных нержавеющей сталей, Йоши и Стейн [122] провели исследование методом ЭОС поверхностей свежих изломов некоторых сталей и связали химические процессы на границах зерен с процессом коррозии в растворах сильных и слабых окислителей. Результаты работы представлены в табл. 2.

Сера, обычный примесный элемент, иногда являющийся специальной добавкой в нержавеющей сталях, сегрегирует к границам зерен во время высокотемпературной ($\sim 1050^\circ\text{C}$) обработки, не выявляющей межкристаллитной коррозии. Если затем сталь подвергается обработке при температуре 600—850°C, то на границах зерен происходит обеднение Cr и обогащение Ni. Коррозионные свойства, характеризуемые потерей массы на единицу площади за единицу времени в растворах бихромата в азотной кислоте (сильный окислитель), очень хорошо коррелируют с концентрацией серы на границах зерен и, по-видимому, никак не связаны с обеднением хромом. Коррозионные же свойства в растворах $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—CuSO}_4$ сильно зависят от обеднения Cr и не зависят от сегрегации S или Si. Установлено, что минимальное содержание Cr на границах зерен, требуемое для обеспечения хорошей сопротивляемости межкристаллитной коррозии, составляет $\sim 13\%$ вес. В других исследованных сталях наблюдалась сегрегация P и N, и она считается причиной слабой коррозионной устойчивости в растворах бихромата в азотной кислоте.

Имеется много данных, указывающих на то, что межкристаллитная коррозия под напряжением во многих материалах определяется примесями. Для более полной оценки влияния примесей необходимы ЭОС-исследования этих материалов совместно с изучением коррозии под напряжением. Другой интересной

Оже-анализ поверхностей излома нержавеющей стали марки 304 [122]

Обработка	Скорость коррозии, мг/см ² ·ч						
	C/Fe	Si/Fe	S/Fe	Cr/Fe	Ni/Fe	Катиодный рас- твор бихрома- та в азотной кислоте а)	Видоизмененный тест Страусса б)
1) 2 ч 1050 °С, З.В. а)	0,0128	Не обя.	1,230	0,664	0,102	2,25	Пренебрежимо мала
2) 2 ч 1050 °С, З.В. +2 ч 850 °С, З.В.	0,177	0,066	0,588	0,515	0,111	0,84	0,016
3) 2 ч 1050 °С, З.В. +2 ч 650 °С, З.В.	0,011	0,111	0,920	0,525	0,109	2,93	Пренебрежимо мала
4) 2 ч 1050 °С, З.В. +2 ч 600 °С, З.В.	0,0645	Не обя.	0,881	0,548	0,103	2,64	Пренебрежимо мала
5) 2 ч 1050 °С, З.В. +3 дня 650 °С, З.В.	0,283	Не обя.	0,850	0,459	0,119	0,87	0,447

а) Скорость уменьшения массы определялась после 14-часовой коррозии в растворе бихромата в азотной кислоте.

б) Скорость уменьшения массы определялась после 60-часовой коррозии.

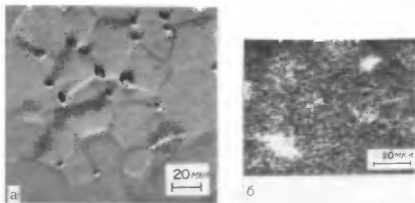
в) З.В. — завалка в воде.

областью применения метода ЭОС является исследование материалов, в которых проникновение жидких металлов вдоль границ зерен оказывается зависящим от состава границы.

д. Стабильность зернистых структур

Вольфрамовая проволока, изготовленная методом порошковой металлургии из WO_3 (куда перед восстановлением в атмосфере водорода добавляют силикат калия и хлорид алюминия), широко применяется при изготовлении нитей для ламп накаливания вследствие ее высокого сопротивления ползучести при высоких температурах. Считается, что данное ее свойство обусловлено жесткой зернистой структурой, обязанной своим существованием частицам муллита [123] или пузырькам [124]. ЭОС-исследования поверхностей излома вольфрамовых стержней, легированных Al, K и Si, показали, что K сегрегирует на границах зерен. Алюминия и кремния обнаружено не было, но была установлена сильная корреляция между плотностью пузырьков и содержанием K [125]. Результаты показывают, что пузырьки образованы калием и что K ответствен за образование жестко-связанных зернистых структур. Известно, что добавка 0,1% MgO в Al_2O_3 увеличивает скорости спекания и существенно повышает плотность спеченного Al_2O_3 . Было высказано предположение, что роль MgO сводится к уменьшению подвижности границ зерен, вызванному сегрегацией к этим границам растворенного вещества [126]. ЭОС-исследования поверхностей излома показывают небольшое увеличение концентрации Mg на них по сравнению с объемом [127, 128]; было установлено, что на границах зерен концентрация Mg^{2+} составляет 0,4% ат. при объемной концентрации Mg^{2+} , равной 0,2% ат. [131]. Другим элементом, присутствовавшим в значительных количествах на поверхностях излома, был Ca. Более подробное изучение свеженарезанных поверхностей на сканирующем оже-спектрометре показало, что сигнал Mg увеличивается от локализованных включений, расположенных в углах зерен; содержание Mg^{2+} здесь составляет ~4% ат. На фиг. 39, а показана оптическая микрофотография рельефа полированного участка Al_2O_3 , полученного спеканием с MgO и последующим медленным охлаждением; на фиг. 39, б представлено изображение поверхности излома аналогичного образца, полученное в оже-электронах, которое свидетельствует об увеличении концентрации магния в местах включений.

ЭОС-исследования Al_2O_3 с добавкой NiO [137] не обнаружили заметной сегрегации добавки, однако в Al_2O_3 с добавкой CaO и в технически чистой Al_2O_3 наблюдается довольно сильная сегрегация Ca. Эксперименты по ионному распылению позволи-



Фиг. 39. *а* — микрофотография, показывающая рельеф полированного образца из окиси алюминия; *б* — изображение поверхности излома окиси алюминия, полученное в оже-электронах Mg.

ли установить, что область локализации сегрегировавших примесей составляет 5—10 первых атомных слоев вблизи границы зерен.

С использованием ЭОС проведены исследования поверхностей излома горячепрессованного MgO с добавками NaF и LiF [128]. В условиях горячей прессовки добавки присутствовали на границах зерен; но после отжига в этих же местах наблюдались только Ti и Ca. Было показано, что химические изменения на границах зерен, вызванные отжигом, ответственны за изменение физических свойств и обусловлены присутствием жидкой фазы во время горячей прессовки.

В. Активность катализаторов

Каталитическая активность многих материалов является чисто поверхностной характеристикой и поэтому сильно зависит от структуры поверхности и ее химических свойств. Поверхностные примеси могут влиять на каталитическую активность, вызывая изменения в структуре поверхности [130—132], а также и более непосредственно. Химический состав поверхности катализаторов может изменяться вследствие адсорбции из окружающей среды, сегрегации из объема и загрязнений во время эксплуатации.

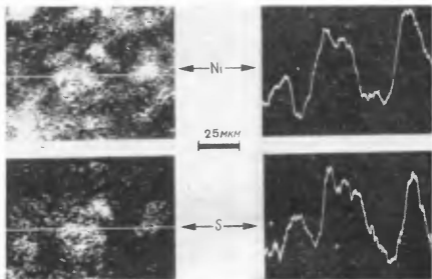
Методом ЭОС исследовались поверхности нескольких катализаторов на основе Pt и ее сплавов. После обычных процессов полировки и травления поверхности Pt содержали почти ис-

ключительно С и S на глубине в несколько атомных слоев [133—134]. Эти элементы, как полагают, являются продуктами химического разложения и могут быть удалены только путем длительного прогрева, ионной бомбардировки или прогрева при низких давлениях кислорода. Тепловая обработка Pt [135] при 400 °С в течение 4 ч при атмосферном давлении кислорода приводит к полному удалению С и S с поверхности. Поверхность платины, обработанная таким образом, содержит не более нескольких моноатомных слоев кислорода и пассивна к внешним загрязнениям из атмосферы (которые обычно оказывают воздействие на необработанные поверхности Pt).

В работе [136] методом ЭОС и ДМЭ в сочетании с анализом остаточных газов исследовалась кинетика окисления СО на поверхностях Pt (110). Опыты показали, что в процессе окисления преобладают два разных механизма каталитической активности. При низких температурах ($100\text{ }^\circ\text{C} < T < 200\text{ }^\circ\text{C}$) СО остается адсорбированным на поверхности платины, поскольку, хотя кислород адсорбируется, имеется индукционный период для образования CO_2 , сильно зависящий от температуры. При высоких температурах или в тех случаях, когда кислород был предварительно адсорбирован на поверхности Pt, реакция с СО начинается сразу же и от температуры не зависит.

При окислении аммиака и синтезе HCN часто применяются платиновые катализаторы в виде тонких сеток. После обработки катализатора из сплава Pt—10% Rh сероводородом с концентрацией 0,01% в течение 110 ч (без остановки производственного процесса) выход HCN увеличивается на 4%, а температура реакции повышается на 20 °С. Исследование такого катализатора методом ЭОС [130] показало, что поверхность содержит большие количества С вместе с Rh, Ag, S и N. Измерение профилей концентрации позволило определить глубину локализации перечисленных элементов. Оказалось, что область, где присутствует углерод, распространяется глубоко, а S и N концентрируются в первых нескольких слоях. Это говорит о том, что обработка сероводородом не приводит к образованию объемных включений серы. Серебро, причина появления которого не установлена, присутствует в области толщиной до нескольких тысяч ангстрем. Отмечено также, что вблизи поверхности концентрация Rh больше, чем в объеме.

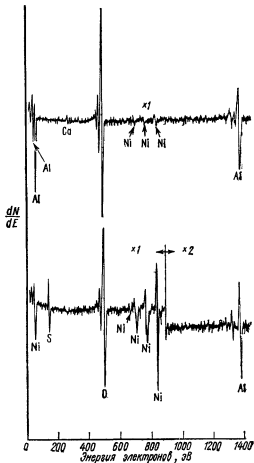
Методом ЭОС исследовались медные катализаторы, которые часто применяются в реакциях окисления и дегидрогенизации [137]. Целью исследования было выяснить причины различия в их характеристиках. Было обнаружено, что катализатор с плоскими параметрами содержит в приповерхностной области



Фиг. 40. Изображения в оже-электронах (слева) и соответствующие кривые (справа) линейного сканирования концентрации Ni и S на поверхности истощенного катализатора для процесса метанации.

4,9% ат. Pb, т. е. примерно в 3 раза больше, чем хорошие катализаторы. Свинец, который, как известно, является вредной примесью для многих медных катализаторов, по-видимому, мигрирует к поверхности в процессе изготовления. При аналогичных исследованиях (по Базину) катализатора Pd—Al, используемого для селективной гидрогенизации диенов в потоке олефина, ароматического углеводорода и парафина, было обнаружено, что небольшие количества Fe являются вредной примесью, покрывая активную поверхность палладия.

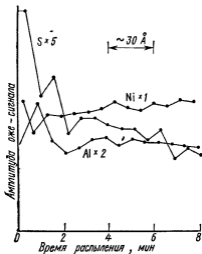
Состав поверхности, который может сильно отличаться от состава в объеме при минимальном воздействии извне или даже при отсутствии воздействия, играет еще более важную роль для сплавных катализаторов. Оже-анализ поверхностей фольги из сплава Ni—Au [138] показал повышенное содержание Au на поверхностях сплавов в условиях теплового равновесия при высокой температуре. Хемосорбция водорода или кислорода при комнатной температуре вызывает увеличение поверхностной концентрации Ni. Поскольку связи Ni—O и Ni—H сильнее связей Au—O и Au—H, должна происходить преимущественная миграция Ni к поверхности из приповерхностного слоя.



Фиг. 41. Спектры оже-электронов на участках (диаметром 5 мкм) с высоким (внизу) и низким (вверху) содержанием серы.

В результате экспериментального исследования катализатора из сплава 50% Ni—50% Al¹⁾, применяемого при метанаии природного газа, установлено, что причиной деактивации является покрытие поверхности небольшими количествами S. Места локализации S на поверхности определялись методом сканирующей ЭОС. Изображения (фиг. 40), полученные в оже-электронах Ni, S, Al и O, ясно показывают, что Ni и S находятся в одних и тех же областях. Спектры (фиг. 41), полученные с участков с высоким и низким содержанием серы, подтверждают

¹⁾ По данным аналитической лаборатории фирмы Physical Electronics Industries, Inc., Иден-Прери, шт. Миннесота.



Фиг. 42. Профили концентрации в истощенном катализаторе.

это. Из приведенных данных следует, что S преимущественно адсорбируется или сегрегирует на поверхностях, богатых никелем. Профили концентрации, полученные с поверхности истощенного катализатора (фиг. 42), показывают, что сера локализована в приповерхностной области Ni глубиной $\sim 30 \text{ \AA}$.

Г. Полупроводниковая техника

Полупроводниковая техника была одной из первых областей применения ЭОС — для анализа отказов¹⁾. В настоящее время ЭОС также играет здесь важную роль в усовершенствовании технологии. Полупроводниковые приборы во многих отношениях являются идеальными объектами для исследования методами ЭОС. Тонкопленочные структуры в таких приборах имеют хорошо известные толщину и ширину. Методом регистрации профилей концентрации можно анализировать поверхностные и межслойные загрязнения, а также исследовать взаимную диффузию с превосходным разрешением по глубине. Сканирующая оже-микроскопия позволяет локализовать область анализа на контактной площадке, оксидном окне, резисторе или другом нужном элементе.

1. Анализ отказов

Причиной выхода прибора из строя часто оказываются ничтожные количества вредной примеси, появляющейся на поверх-

¹⁾ То есть причины выхода из строя (отказа) приборов. — Прим. ред.

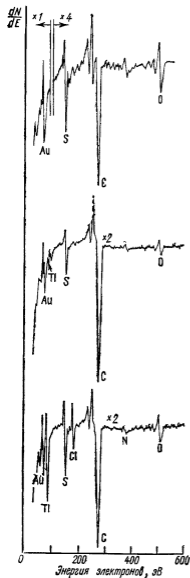
ности на одном из этапов производственного процесса. Например, такие примеси, как углеводороды и щелочные металлы, оставшиеся на поверхности после очистки, могут приводить к ослаблению адгезии тонких пленок или «отравлению» прибора. Неполное удаление фоторезиста также может быть причиной слабой адгезии тонких металлических пленок. Точно так же неполное удаление пассивирующего слоя с металлической контактной площадки может привести к уменьшению механической прочности контакта или повышению его сопротивления.

Отказ термокомпрессионных соединений на выводных рамках¹⁾ и контактных площадках, выполненных из пленки Au, чаще всего вызван образованием окислов примесных металлов на поверхности золота. Такие окислы обычно образуются при отжиге, необходимом для повышения адгезии тонких пленок. Все активные металлы (такие, как Fe, Ni, Cr, Ag, Cu и др.), находящиеся в слое золота, могут вызывать ухудшение контакта. Кроме того, металлические компоненты могут диффундировать к поверхности из нижележащих слоев и образовывать окислы на поверхности золота. Обычно толщина таких окисных слоев не превышает нескольких сотен ангстрем, а поэтому для их надежного обнаружения требуется метод, чувствительный к условиям на поверхности.

Роль ЭОС в обнаружении и идентификации примесей, ответственных за ухудшение качества соединений, показана в недавней публикации Вагнера и др. [139]. Исследовалась толстая пленка золота на подложке из окиси алюминия; было обнаружено, что на поверхности пленки имеется высокая концентрация меди, хотя использовались материалы с чистотой 99%. Вагнер показал также, что ультразвуковые сварные соединения алюминиевых проволочек с гальваническим золотым покрытием не выдерживают испытания на отрыв из-за примесей (C, Ag, Cd и O), появляющихся на поверхности после термической обработки прибора. Интересно, что эти примеси не влияют на прочность соединения, если они распределены равномерно в слое золота.

На фиг. 43 представлены спектры оже-электронов, полученные для выводных рамок из гальванического золотого покрытия в местах прочных и непрочных контактов [140]. Как нетрудно видеть, слабая механическая прочность соединения связана с присутствием таллия на поверхности. Профили концентрации показали, что область сегрегации таллия занимает несколько атомных слоев вблизи поверхности. Более полное исследование показало, что о прочности механических соединений можно судить по количеству (относительной амплитуде пика оже-электронов) таллия, присутствующего на поверхности.

¹⁾ Для интегральных схем. — Прим ред.



После того как причина отказа была установлена, удалось найти источник таллия — он был примесью в растворе электролита для нанесения золотого покрытия.

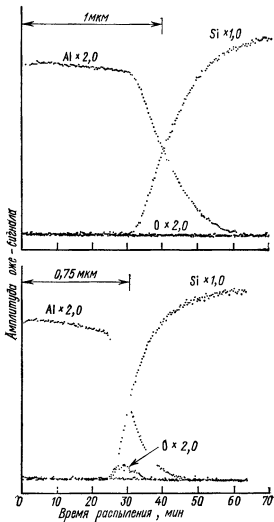
Образование окислов на поверхности или границе раздела может быть причиной не только механического, но и электрического отказа. Методом ЭОС Морабито [141] показал, что окись цинка на поверхности прижимного контакта с гальваническим золотым покрытием была непосредственной причиной высокого контактного сопротивления. Оксидный слой имел толщину не более нескольких сотен ангстрем и был локализован в области контакта.

Профили концентрации для сплавных контактов алюминий — кремний с хорошими и плохими электрическими характеристиками показаны на фиг. 44. Нетрудно видеть, что на границе раздела алюминий — кремний в плохом контакте имеется по крайней

Фиг. 43. Амплитуда оже-пика таллия и прочность соединения с выводными рамками (для ИС) с золотым гальваническим покрытием.

Прочность соединения уменьшается сверху вниз от очень хорошей до плохой.

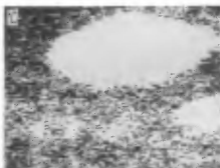
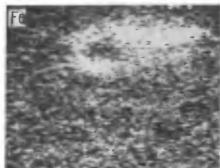
мере несплошной оксидный слой, и весьма вероятно, что это приводит к увеличению сопротивления контакта. Было установлено, что примеси попадают на поверхность кремния из остаточных газов в вакуумной камере перед напылением алюминия.



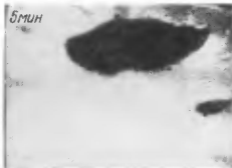
Фиг. 44. Профили концентрации в контактах Al—Si.

Вверху — контакт с низким сопротивлением, внизу — контакт с высоким сопротивлением.

На фиг. 45 приведен пример использования сканирующей ЭОС для анализа отказов. Здесь представлена двумерная картина состава участка выводной рамки из золотого покрытия [43]. ЭОС-анализ выявил локализованные примеси железа, хлора и углерода на поверхности. Результаты трехмерного анализа примесных частиц представлены на фиг. 46. На изображениях



← 25 мкм →



← 25 мкм →

Фиг. 45. Элементный анализ частиц на выводной рамке с золотым гальваническим покрытием [43].

Изображения в оже-электронах Fe, Cl и C.

Фиг. 46. Трехмерный анализ частиц на выводной рамке с золотым гальваническим покрытием [43].

Изображения в оже-электронах Au, полученные после разных периодов распыления.

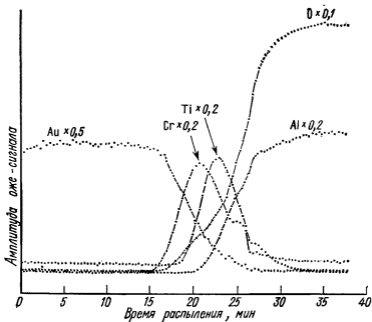
в оже-электронах золота, полученных после распыления в течение 5, 15 и 35 мин (~ 700 А), видна форма частицы на разной глубине. Идентификация частицы загрязнения и измерения ее толщины позволили установить, на каком этапе технологического процесса вводилась эта примесь.

2. Технологический контроль

Метод ЭОС-анализа поверхности и метод профилей концентрации очень удобны при разработке и апробировании технологических процессов изготовления приборов. Такими методами можно, например, определять состав на поверхности и на границах раздела до очистки и после нее. Путем прямого сравнения могут быть получены характеристики взаимной диффузии, необходимые для обеспечения заданных механических, электрических и оптических свойств тонких пленок.

Как показано в работе [139], примеси Cl, F и S, оставшиеся после конечного этапа очистки МОП/БИС, могут влиять на работу прибора. Анализ поверхности методом ЭОС помог улучшить процесс очистки. Сняв профили концентрации, удалось показать, что обесцвечивание тонкопленочных металлизационных систем, используемых для изготовления выводов у резисторов из нитрида тантала, вызвано присутствием меди и серы в верхнем слое палладия [141]. Поскольку профили показали, что удаление меди и серы из палладия при распылении происходит с одинаковыми скоростями, был сделан вывод, что Cu и S химически связаны.

Пример анализа состава тонкопленочной металлизационной системы по глубине путем снятия профилей концентрации приведен на фиг. 47. Система состоит из трех отдельных металлических слоев на подложке из окиси алюминия (для улучшения адгезии золота на керамических поверхностях обычно применяются тонкие слои хрома и титана). Профиль показывает, какие параметры важны, и может служить целям технологического контроля. Например, можно контролировать взаимную диффузию слоев титана и хрома в зависимости от температуры отжига. Для этого можно взять несколько специальных образцов или даже готовых приборов и обработать их при разных температурах. Тогда по профилям концентрации можно будет судить о проникновении хрома сквозь пленку золота или в керамическую подложку. Можно также, снимая профили концентрации, контролировать толщину наносимой пленки хрома в различных технологических условиях. Объединив контроль за толщиной пленки с контролем взаимной диффузии Cr—Ti, можно определять оптимальную толщину пленок в зависимости от температуры отжига и опытным путем оптимизировать металлизационную



Фиг. 47. Профили концентрации металлизационной системы Au—Cr—Ti на Al_2O_3 .

систему. Профиль концентрации позволяет определять и максимально допустимое количество загрязнений на поверхности раздела между титаном и окисью алюминия. Сопоставляя данные об адгезии или о сопротивлении контактов с профилями концентрации углерода и кислорода, можно, например, контролировать качество операций по очистке керамики и чистоту окружения.

Финн и др. [142] показали, что ЭОС совместно с рентгеноструктурным анализом можно использовать для изучения сплавления и химического взаимодействия, протекающего на границе раздела Pt/GaAs после термической обработки прибора при температуре 300—400 °C. Их эксперимент показал, что взаимную диффузию Pt и GaAs можно непосредственно наблюдать, сравнивая профили концентрации в обработанном и необработанном образце. Из анализа профиля концентрации образца, обработанного при 400 °C в течение 1 ч, следует, что на поверхности Pt присутствуют Ga и As и что Pt протиффундировала в подложку из GaAs. Результаты рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о том, что после термической обработки образуются соединения $PtAs_2$, Pt_3Ga и $PtGa$.

В ходе исследования профилей концентрации омических контактов Робинсон и Джарвис [143] анализировали тонкие пленки никеля и золота — германия на подложках из GaAs до и после сплавления. Профили концентрации показывают, что до отжига пленки никеля (150 Å) и золота — германия (340 Å) на подложке из GaAs имели четкие границы по толщине. Но после отжига (460 °C в течение 40 с) было получено, что Ga, As, Au и Ge продиффундировали в пленку никеля. Результаты ЭОС-анализа, а также микрофотографии, полученные в растровом электронном микроскопе, показывают, что после отжига верхний слой никеля перестал быть сплошным и равномерным. Кроме того, исследование нагретого GaAs показало, что дифференциальная обратная диффузия галлия зависит от кристаллической ориентации GaAs.

В своих более поздних исследованиях омических контактов Робинсон [144] тем же самым методом изучал процесс образования силицида палладия на монокристаллическом кремнии. Сравнение данных рентгеноструктурного анализа толстого слоя Pd₂Si с данными исследования низкоэнергетического участка оже-спектра кремния показало, что наиболее четко выраженные пики можно связать со свободным кремнием и кремнием в форме Pd₂Si. В общем полученные результаты указывают на то, что поверхность обогащена кремнием и слой Pd₂Si образуется за счет диффузии.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают свою признательность д-рам Г. Ричу, Р. Веберу, Г. Венеру, Р. Герлаху и Н. Макдональду за то, что они критически прочитали рукопись статьи.

ЛИТЕРАТУРА

- 1а *Palmborg P. W.*, в книге: *The Structure and Chemistry of Solid Surfaces*, ed. G. A. Somorjai, Wiley, New York, 1969, p. 29—1.
- 1б *Stein D. F., Weber R. E., Palmborg P. W.*, *Journ. Metals*, **23**, 39 (1971)
- 1в *Chang C. C.*, *Surface Sci.*, **25**, 53 (1971).
- 1г. *Palmborg P. W.*, в книге: *Electron Spectroscopy*, ed D. A. Shirley, North-Holland, Amsterdam, 1972, p. 835
- 1д. *Weber R. E.*, *Journ. Cryst. Growth*, **17**, 342 (1972).
- 1е. *Gallon T. E., Matthew J. A.*, *Rev. Phys. Technol.*, III **1**, 31 (1972).
- 1ж. *Riviere J. C.*, *Contemp. Phys.*, **14**, 513 (1973).
- 1з. *Chang C. C.*, в книге: *Characterization of Solid Surfaces*, eds. P. F. Kane, G. B. Larrabee, Plenum Press, New York, 1974, p. 509.
2. *Auger P.*, *Journ. Phys. Radium*, **6**, 205 (1925).
3. *Lander J. J.*, *Phys. Rev.*, **91**, 1382 (1953).
4. *Harris L. A.*, *Journ. Appl. Phys.*, **39**, 1419 (1968).

5. Weber R. E., Peria W. T., Journ. Appl. Phys., **38**, 4355 (1967).
6. Hafner H., Simpson J., Kuyatt C. E., Rev. Sci. Instrum., **39**, 33 (1968). (Имеется перевод: ПНИ № 1, 34, 1968) Зашкара В. В., Корсунский М. И., Космачев О. С. — ЖТФ, **36**, 132 (1966). Sar-el H. Z., Rev. Sci. Instrum., **38**, 1210 (1967). (Имеется перевод: ПНИ, № 9, 10, 1967.) Blauth E., Zs Phys., **106**, 128 (1957).
7. Palmberg P. W., Bohn G. K., Tracy J. C., Appl. Phys. Lett., **15**, 254 (1969)
8. Palmberg P. W., Journ. Vac. Sci. Technol., **9**, 160 (1972).
9. MacDonald N. C., Appl. Phys. Lett., **16**, 76 (1970).
10. Bishop H. E., Riviere J. C., Journ. Appl. Phys., **40**, 1740 (1969).
11. Hannequin J. F., Viaris de Lesegno P., Surface Sci., **42**, 50 (1974). Haas T. W., Springer R. W., Hooker M. P., Grant J. T., Phys. Lett., **A47**, 317 (1974) Muskel R. G., Bauer W., Thin Solid Films, **19**, 69 (1973).
12. Chung M. F., Jenkins L. H., Surface Sci., **22**, 479 (1970).
13. Assad W. N., Burhop E. H., Proc. Phys. Soc., **71**, 369 (1958).
14. Assad W. N., Proc. Roy. Soc., Ser. A, **249**, 559 (1959); Nucl. Phys., **44**, 399 (1963); **63**, 337 (1965); **66**, 494 (1965).
15. Bergstrom I., в книге: Alpha-, Beta-, and Gamma-Ray Spectroscopy, Vol. II, North-Holland, Amsterdam, 1965. (Имеется перевод: Альфа-, бета- и гамма-спектроскопия. Под редакцией К. Зигбана. Вып. 2. — М.: Атомиздат, 1969)
16. Shirley D. A., Phys. Rev., **A 7**, 1520 (1973).
17. Palmberg P. W., Handbook of Auger Electron Spectroscopy, Physical Electronics Industries, Edina, 1972
18. Vrakking J. J., Meyer F., Surface Sci., **47**, 50 (1975).
19. DuCharme A. R., Gerlach R. L., Journ. Vac. Sci. Technol., **10**, 188 (1973)
20. Burhop E. H., Proc. Cambridge Phil. Soc., **36**, 43 (1940); Arthurs A. M., Moisewitsch B. L., Proc Roy Soc, Ser. A, **247**, 550 (1958)
21. Rudge M. R., Schwartz S. B., Proc Phys. Soc, **88**, 563 (1966).
22. Gerlach R. L., DuCharme A. R., Surface Sci., **32**, 329 (1972).
23. Bishop H. E., Brit. Journ. Appl Phys., **18**, 703 (1967).
24. Goto K., et al., Appl. Phys. Lett., **24**, 358 (1974).
25. Gallon T. E., Journ. Phys., **5**, 822 (1972).
26. Szalkowski F. J., Somorjai G. A., Journ. Chem. Phys., **56**, 6097 (1972).
27. Wagner C. D., Biloen P., Surface Sci., **35**, 82 (1972).
28. Wagner C. D., American Chemical Society Meeting, Houston, Texas, Nov. 1974
29. Kowalczyk S. P., et al., Phys Rev., **B8**, 2387 (1973).
30. Haas T. W., Grant J. T., Dooley G. J., в книге: Adsorption — Desorption Phenomena, ed. F. Ricca, Academic Press, New York, 1972, p. 359.
31. Coad J. P., Phys. Lett., **A35**, 185 (1971)
32. Fortner R. J., Muskel R. G., Surface Sci., **28**, 339 (1971).
33. Haas T. W., Grant J. T., Phys Lett., **A30**, 272 (1969).
34. Amelio G. G., Surface Sci., **22**, 301 (1970)
35. Hagstrum H. D., Phys. Rev., **150**, 495 (1966)
36. Becker G. E., Hagstrum H. S., Surface Sci., **30**, 125 (1972).
37. Suckafus E. N., Journ. Vac. Sci. Technol., **11**, 308 (1974).
38. Pines D., Elementary Excitations in Solids, Benjamin, New York, 1964.
39. Mularie W. M., Peria W. T., Surface Sci., **26**, 125 (1971).
40. Spangenberg K. K., Vacuum Tubes, McGraw-Hill, New York, 1948.
41. MacDonald N. C., Waldrop J. R., Appl. Phys Lett., **19**, 315 (1971)
42. Pocker D. J., Haas T. W., Journ. Vac. Sci. Technol., **12**, 370 (1975).
43. MacDonald N. C., в книге Electron Microscopy. Physical Aspects, eds. D Beaman, B. Siegel, Wiley, New York, 1974.
44. Palmberg P. W., Anal Chem., **45**, 549A (1973)
45. Weber R. E., Johnson A. L., Journ. Appl. Phys., **40**, 314 (1969).

46. *Tarng M. L., Wehner G. K.*, Journ Appl Phys, **44**, 1534 (1973).
47. *Thomas S.*, Journ. Appl. Phys, **45**, 161 (1974); *Palmberg P. W., Rhodin T. N.*, Journ. Phys Chem Solids, **29**, 1917 (1968).
48. *Grant J. T., Haas T. W., Houston J. E.*, Journ. Vac. Sci. Technol., **11**, 227 (1974); *Houston J. E.*, Rev. Sci. Instrum., **45**, 897 (1974). (Имеется перевод ПНИ, № 7, **26**, 1974.) *Grant J. T., Hooker M. P., Haas T. W.*, Surface Sci, **46**, 672 (1974).
49. *Palmberg P. W.*, Surface Sci, **25**, 598 (1971).
50. *Florio J. V.; Robertson W. D.*, Surface Sci., **18**, 398 (1969).
51. *Musket R. G., Ferrante J.*, Journ Vac Sci Technol., **7**, 14 (1970).
52. *Farrell H H., Isaacs H. S., Strongin M.*, Surface Sci., **38**, 31 (1973).
53. *Joshi A., Strongin M.*, Scr. Met, **8**, 413 (1974).
54. *Ertl G., Koch J.*, в книге: Adsorption — Desorption Phenomena, ed F. Ricca, Academic Press, New York, 1972, p 345.
55. *Lambert R. M., Linnett J. W., Schwartz J. A.*, в книге: Adsorption — Desorption Phenomena, ed. F. Ricca, Academic Press, New York, 1972, p. 381.
56. *Thomas S., Haas T. W.*, Journ. Vac Sci Technol, **9**, 840 (1972).
57. *Bauer E. et al.*, Journ Appl. Phys., **45**, 5164 (1974).
58. *Davis L. E., Levenson L. L., Melles J. J.*, Journ Cryst. Growth, **17**, 354 (1972).
59. *Tracy J. C., Palmberg P. W.*, Surface Sci., **14**, 274 (1969).
60. *Byrum B W.*, Rev. Sci. Instrum, **45**, 707 (1974). (Имеется перевод: ПНИ, № 5, 102, 1974.)
61. *Harris L. A.*, Journ Appl. Phys, **39**, 1428 (1968).
62. *Jenkins L. H., Chung M F.* Surface Sci, **24**, 125 (1971).
63. *Taylor N. J.*, Journ Vac Sci. Technol, **6**, 241 (1969).
64. *LaGues M, Domange J L.*, Surface Sci., **47**, 77 (1975).
65. *Chang C. C., Quintana G.*, Journ Electron Spectrosc., **2**, 363 (1973).
66. *Danyluk S., et al.*, Thin Solid Films, **25**, 483 (1975)
67. *Wildman H. S., Howard J K, Ho P. S.*, Journ. Vac. Sci. Technol, **12**, 75 (1975)
68. *Whipple R. T.*, Phil Mag, **45**, 1225 (1954).
69. *Bonzel H. P, Aaron H. B.*, Scr. Met, **5**, 1057 (1971).
70. *Ferrante J*, Scr Met, **5**, 1129 (1971).
71. *Ferrante J*, Acta Met, **19**, 743 (1971)
72. *Shelton J. C, Patti H. R, Blakely J M.*, Surface Sci, **43**, 493 (1974).
73. *Isett L. C, Blakely M.*, Journ Vac Sci. Technol., **12**, 237 (1975).
74. *Kunimori K.*, Surface Sci., **46**, 567 (1974).
75. *Bellina J. J., Rath B B.*, в книге: Proc AIME Meeting (Pittsburgh, Pennsylvania, May 20, 1974)
76. *McLean D.*, Grain Boundaries in Metals, Oxford University Press, London, 1957.
77. *Blakely J M, Kim J. S, Potter H C*, Journ Appl Phys, **41**, 2693 (1970).
78. *Coad J. P, Riviere J C*, Surface Sci, **25**, 609 (1971).
79. *Sickafus E N*, Surface Sci, **19**, 181 (1970).
80. *Holloway P H., Hudson J B*, Surface Sci, **33**, 56 (1972)
81. *Bishop H. E, Riviere J. C*, Acta Met, **18**, 813 (1970).
82. *Dooley G J*, Journ Vac Sci. Technol, **9**, 145 (1972).
83. *Joshi A., Varma M N, Strongin M.*, Met Trans, **5**, 861 (1974).
84. *Sparrow E. M. et al.*, Rep. No NSF/RANN/SE/GI-34871/PR/74/2, 1974
85. *Ferrante J.* NASA Tech Note, TND 7479, 1973
86. *Stoddart C. T., Hondros E D.*, Nat Phys Sci, **237**, 90 (1972)
87. *Betz G et al.*, Journ Appl Phys, **45**, 5312 (1974).
88. *Buckley D H*, NASA Tech Note, TND 5756, 1970
89. *Buckley D H*, NASA Tech Note, TND 5322, 1970
90. *Buckley D H*, Int Journ Nondestr Test, **2**, 171 (1970)
91. *Ferrante J., Buckley D. H.*, NASA Tech. Note, TND 6095, 1970.

92. Buckley D. H., Journ Adhesion, **1**, 264 (1969).
93. Gjosten N. A., Chavka N G., Journ. Test Eval., **1**, 183 (1973).
94. Sundahl R. C., Journ Vac Sci. Technol, **9**, 181 (1972).
95. Waldrop J. R., Marcus H L., Journ. Test Eval., **3**, 194 (1973)
96. Marcus H. L. et al., Journ Electrochem. Soc., **119**, 1348 (1972)
97. Watterson K. F., Simmons G. W., Gl. Committee of ASTM, Williamsburg, Virginia, December 6—8, 1972.
98. Marcus H. L., Palmberg P. W., Trans AIME, **245**, 1164 (1969).
99. Stein D F., Joshi A, LaForce R. P., ASM Trans. Quart., **62**, 776 (1969).
100. Palmberg P. W., Marcus H. L., ASM Trans Quart., **62**, 1016 (1969).
101. Joshi A, Stein D. F., ASTM-STP, 499, 1972, p 59.
102. Markus H. L., Hackett L H., Palmberg P. W., ASTM-STP, 499, 1972, p. 90.
103. Viswanathan R., Met Trans, **2**, 809 (1971)
104. Suzuki H G, Ono M, Japan Institute of Metals, Kanazawa, October 1971.
105. Joshi A., Scr. Met., **9**, 251 (1975).
106. Viswanathan R., Sherlock T. P., Met. Trans, **3**, 459 (1972).
107. Schulz B J, McMahon C J., ASTM-STP, 499, 1972, p. 104
108. Ramasubramanian P. V., Stein D. F., Met Trans., **3**, 2939 (1972).
109. Rellick J. R. et al., Met Trans, **2**, 1492 (1971).
110. Hondros E D., Seah M. P., Scr. Met., **6**, 1007 (1972).
111. Joshi A., Stein D. F., Met Trans., **1**, 2543 (1970).
112. Joshi A., Stein D. F., Journ. Inst. Metals, **99**, 178 (1971).
113. Powell B. D., Mykura H, Acta Met., **21**, 1151 (1973).
114. Marcus H. L., Paton N. E., Met. Trans., **5**, 2135 (1974).
115. Latinsion R. M., Opperhauser H., Met Trans., **5**, 483 (1974).
116. Johnson W C. et al., Scr Met, **8**, 971 (1974).
117. Johnson W. C., Stein D F, Met Trans, **5**, 549 (1974).
118. Joshi A, Wildermuth J, Stein D. F., Int. Journ. Powder Met, **11**, 137 (1975).
119. Chaudron G., EURAEC-976, Quart. Rep. 6, October—December, 1963.
120. Armijo J. S., Corrosion, **24**, 24 (1968).
121. Streicher M. A., Journ. Electrochem. Soc., **106**, 161 (1959); Coriou H., Hurl J., Plante G., Electrochem. Acta, **5**, 105 (1961).
122. Joshi A, Stein D. F., Corrosion, **28**, 321 (1972).
123. Walter J. L., Trans. AIME, **239**, 272 (1967).
124. Moon D M, Koo R. C, Met Trans., **2**, 2115 (1971).
125. Sell H. G., Journ. Inst. Metals, **100**, 275 (1972).
126. Jorgenson P. J., Westbrook J. H., Journ. Amer. Ceram Soc., **47**, 332 (1964).
127. Marcus H. L., Fine M. E., Journ Amer. Ceram. Soc, **55**, 568 (1972).
128. Johnson W. C., Stein D F, Rice R. W., в книге: Proc. Bolton Landing Conf. (August 1974).
129. Stein D. F., Journ. Vac. Sci. Technol., **12**, 268 (1975).
130. Schmidt L. D, Luss D, Journ. Catal., **22**, 269 (1971).
131. McCarroll J. J, Edmonds T., Pikhethly R. C., Nature (London), **223**, 1260 (1969).
132. Somorjai G. A., Journ. Catal., **23**, 453 (1972).
133. Palmberg P. W., в книге: Proc. 4th Int. Mater. Conf. (Univ. Calif., Berkeley, June, 1968), 1969, p 29
134. Somorjai G. A., Catal. Rev., **7**, 87 (1972).
135. Pignet T. P., Schmidt L. D., Jarvis N. L., Journ Catal, **31**, 145 (1973).
136. Bonzel H. P, Ku R, Journ Vac. Sci. Technol, **9**, 663 (1972).
137. Bhasin M M, Journ Catal, **34**, 356 (1974)
138. Williams F. L., Boudart M., Journ. Catal., **30**, 438 (1973).
139. Wagner N. K., Hart A. R., McQuitty D. W., в книге: Proc. Government Microelectronics Conf. (Boulder, Colorado, June, 1974).

140. MacDonald N. C., Riach G. E., Electron Packaging Prod, 13, 50 (1973).
141. Morabito J. M., Thin Solid Films, 19, 21 (1973).
142. Finn M. C. et al., в книге Proc. 15th Electronics Materials Conference (Las Vegas, August 1973)
143. Robinson G. Y., Jarvis N L., Appl. Phys Lett, 21, 507 (1972).
144. Robinson G. Y., Appl. Phys. Lett., 25, 158 (1974)
145. Tarny M. L., Wehner G. K., Phys. Electr. Conf. (1972).
146. Ridgeway J. W., Hanemann D., Surface Sci., 24, 451 (1971); 26, 683 (1971).
147. Palmberg P. W., Rhodin T N, Journ Appl Phys., 39, 2425 (1968).
148. Jacobi K., Hölz J., Surface Sci., 26 (1971)
149. Baer Y et al., Solid State Commun, 8, 1479 (1970)
150. Steinhardt R. G. et al., в книге Proc. Int Conf Electron Spectrosc., Asilomar, 1971, p 557.
151. Seah M. P., Surface Sci., 32, 703 (1972).
- 152*. Протопопов О. Д. Оже-спектроскопия в применении к исследованиям поверхности сложных эмиттеров. — М.: Институт электроники, 1970.
- 153*. Митягин А. Ю., Черевачкий Н. Я., Дворянkin В Ф.—Изв АН СССР/Неорганические материалы, т 7, 1971, с. 2121
- 154*. Кораблев В. В. Электронная оже-спектроскопия. — Л.: изд-во ЛПИ им. М. И. Калинина, 1973
- 155*. Гомоюнова М. В. — ЖТФ, т. 46, 1976, с. 1137.
- 156*. Davis L. E., MacDonald N. C., Palmberg P. W., Riach G. E., Weber R. E., Handbook of Auger Electron Spectroscopy, 2nd ed., Physical Electronics Industries, Edina, 1976.
- 157*. Powell C. J., Surface Sci, 44, 29 (1974).
- 158*. Norman D., Woodruff D. P., Surface Sci., 75, 179 (1978)
- 159*. Митягин А. Ю., Пактелеев В. В., Черевачкий Н. Я. — Р и Э, т. 21, 1976, с. 589
- 160*. Powell C. J., Rev. Mod. Phys., 48, 33 (1976).
- 161*. Каюченко В. А., Крынько Ю. Н., Мельник П. В., Находкин Н. Г. — ФТТ, т. 20, 1978, с. 250.
- 162*. Wagner C. D., Farad. Disc Chem. Soc., 160, 291 (1975).
- 163*. Hoogewijs R., Fiermans L., Vennik J, Surface Sci., 69, 273 (1977).
- 164*. Onsgaard J. H., Morgen P, Journ. Vac. Sci. Technol., 15, 44 (1978).
- 165*. Hagen A. L., Glick A. J., Phys. Rev., B13, 1580 (1976).
- 166*. Бобыкин Б. В., Волкова И. Г., Галль П. Н., Карецкая С. П., Кельман В. М., Невинный Ю. А., Холин Н. А. — ЖТФ, т. 48, 1978, с. 853.
- 167*. West G. A., Journ. Vac. Sci. Technol., 13, 198 (1976).
- 168*. Chang C. C., Surface Sci., 48, 9 (1975).
- 169*. Bouwman R., Van Mechel J. B., Hotschek A A., Surface Sci, 57, 441 (1976).
- 170*. Pons F., Le Hérycy J, Langeron J. P, Surface Sci., 69, 547, 565 (1977).
- 171*. Woodruff D. P., Surface Sci., 53, 538 (1975).

ВТОРИЧНО-ИОННАЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ

И. А. Мак-Хью (J. A. McHugh)*

ОБОЗНАЧЕНИЯ

- S_A^\pm — коэффициент эмиссии вторичных положительных и отрицательных ионов элемента A (число вторичных ионов на одну первичную частицу).
- γ_A^\pm — отношение числа вторичных ионов к полному числу выбитых (заряженных и нейтральных) частиц элемента A .
- C_A — атомная концентрация элемента A в матрице образца.
- S — коэффициент распыления (число атомов на один первичный ион).
- i_A^\pm — вторичный ионный ток, измеренный в приборе (число ионов за секунду).
- f_a — относительное содержание изотопа a элемента A .
- η_A — эффективность регистрации ионов данного изотопа во вторично-ионном масс-спектрометре.
- I_p — полный ток первичных ионов (число ионов в секунду).
- D_p — плотность тока первичного ионного пучка (число ионов в секунду на квадратный сантиметр поверхности).
- d — диаметр первичного ионного пучка.
- R_p — средняя проекция длины свободного пробега первичного иона на начальное направление пучка (средний проективный пробег).
- ΔR_p — среднеквадратичное отклонение проективного пробега R_p .
- \mathcal{P}_A — коэффициент относительной чувствительности к элементу A (измеренный по отношению к заданному эталонному элементу).
- e_s — параметр, характеризующий электронные свойства эмиттирующей ионы поверхности.

I. ВВЕДЕНИЕ

Возможности получения сведений о составе внешнего атомного слоя твердого тела значительно расширились в связи с разработкой и усовершенствованием в последнее десятилетие метода вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) и других

* General Electric Company, Knolls Atomic Power Laboratory, Schenectady, N. Y., U. S. A.

методов (см. другие главы книги). Большинство таких методов близко к тому, чтобы анализировать саму поверхность, поскольку основная информация о составе материала поступает из его приповерхностной области толщиной порядка 10 \AA , а чувствительность всех таких методов достаточна для обнаружения малых долей моноатомного слоя большинства элементов. В данной главе речь будет идти о применении для анализа поверхности или объема твердого тела методов масс-спектрометрии с распылением ионами (главным образом ВИМС).

Взаимодействие быстрых ионов с твердым телом приводит к выбиванию атомов и молекул материала как в нейтральном, так и в заряженном состоянии. На таком явлении сравнительно эффективного образования заряженных частиц (вторичных ионов) и на принципе высокочувствительных масс-спектрометрических измерений и основан метод ВИМС. Хотя у него, как у любого другого метода, имеются свои недостатки, только он один дает столь широкие возможности исследования и поверхности, и объема твердого тела в одном приборе. Наиболее важными характерными особенностями метода, которые вызывают повышенный интерес к нему, являются очень низкий порог чувствительности для большинства элементов ($< 10^{-4}$ моноатомного слоя), измерение профилей концентрации малых количеств примесей с разрешением по глубине $\leq 50 \text{ \AA}$, разрешение по поверхности порядка микрометра, возможность изотопического анализа и обнаружения элементов с малыми атомными номерами (H, Li, Be и т. д.).

Первые опыты по ВИМС были частью общего исследования образования отрицательных ионов при ионной бомбардировке металлических поверхностей, проводившегося Арно и сотр. [1, 2] и Слоаном и Прессом [3] в конце 1930-х годов. Но эти работы не вызвали непосредственного интереса к ВИМС как методу анализа поверхности и не привели к правильной оценке его потенциальных возможностей. В 1949 г. Герцог и Вибёк [4] сообщили о созданном ими ионном источнике для масс-спектрометров, в котором использовалось распыление заряженных частиц, но прошло почти 10 лет, прежде чем стал очевиден интерес ряда исследователей к этому вопросу.

Свидетельством пробуждения все расширяющегося интереса к процессу вторичной ионной эмиссии и методу ВИМС явились исследования Векслера и Беньяминовича [5] и Хонига [6]. В середине 1960-х годов свой вклад в фонд знаний об основных закономерностях вторичной ионной эмиссии внесли многие другие ученые [7—25]. В тот же период были разработаны специальные приборы ВИМС для анализа малых участков поверхности [26—31] и опубликованы исследования, иллюстрирующие отдельные аналитические приложения метода [28, 32—41].

Начиная с середины 1960-х годов и до наших дней интерес к ВИМС как методу анализа поверхности и объема твердого тела постоянно возрастал, о чем свидетельствует число публикаций по данному вопросу, появившихся за последние 7 лет. Хорошие обзоры по вторичной ионной эмиссии и сопутствующим явлениям можно найти в книгах Картера и Коллигона [42] и Каминского [43]. Применению метода ВИМС для анализа поверхности и объема твердого тела посвящены фундаментальные обзоры Хонига [44], Беннингховена [45], Вернера и де Грфта [46, 47], Фогеля [48, 49], Эванса [50] и других [51—53] ¹⁾.

Основные физические и приборные параметры, характеризующие метод ВИМС, охватываются формулами (1)—(3). Коэффициент вторичной ионной эмиссии S_A^\pm , т. е. число (положительных или отрицательных) ионов на один падающий ион, для элемента A в матрице образца дается выражением

$$S_A^\pm = \gamma_A^\pm C_A S, \quad (1)$$

где γ_A^\pm — отношение числа вторичных ионов (положительных или отрицательных) элемента A к полному числу нейтральных и заряженных распыленных частиц данного элемента, а C_A — атомная концентрация данного элемента в образце. Множитель S — полный коэффициент распыления материала (число атомов на один первичный ион). В него входят все частицы, покидающие поверхность, как нейтральные, так и ионы. Величины γ_A^\pm и S сильно зависят от состава матрицы образца, поскольку отношение γ_A^\pm связано с электронными свойствами поверхности, а S в большой степени определяется элементарными энергиями связи или теплотой атомизации твердого тела. Любой теоретический способ пересчета измеренного выхода вторичных ионов в атомные концентрации должен давать абсолютное значение отношения γ_A^\pm или набор его приведенных значений для любой матрицы.

Вторичный ионный ток i_A^\pm (число ионов в секунду), измеряемый в приборе ВИМС, дается выражением

$$i_A^\pm = \eta_A S_A^\pm I_p, \quad (2)$$

¹⁾ Данному явлению посвящены также монографии [195, 196]. Подробная библиография по вопросу вторичной ионной эмиссии, выполненная до 1974 г., опубликована в работе [197]. В последние годы появилось много новых публикаций, а также состоялись специальные конференции по данному вопросу. В СССР материалы по вторичной ионной эмиссии и использованию метода ВИМС активно обсуждались на конференциях по эмиссионной электронике (Киев, 1973, Махачкала, 1976, Ленинград, 1979) и по взаимодействию атомных частиц с твердым телом (Москва, 1972; Киев, 1974; Харьков, 1976, Минск, 1978) и опубликованы в сборниках трудов этих конференций. См. также обзорные работы [198—200]. — *Прим ред*

где i_A^\pm — ионный ток для моноизотопного элемента (для данного компонента многоизотопного элемента ионный ток равен $f_a i_A^\pm$, где f_a — содержание изотопа a в элементе A). Величина η_A — эффективность регистрации ионов данного изотопа в используемом приборе ВИМС. Она равна произведению эффективности переноса ионов через масс-анализатор на чувствительность ионного детектора. Множитель η_A обычно можно рассматривать как константу, не зависящую от вида элемента или массы изотопа, если энергетические распределения вторичных ионов примерно одинаковы и имеют максимум при нескольких электронвольтах, так что зависящее от массы изменение чувствительности детектора частиц мало. Наконец, I_p — полный ток первичных ионов (число ионов в секунду), падающих на образец.

Конечно, величина I_p связана с плотностью тока первичных ионов D_p (число ионов за секунду на 1 см^2) и диаметром пучка d (см). Если для простоты принять, что сечение пучка круглое, а плотность D_p тока постоянна в пределах сечения, то

$$I_p = (0,25\pi) D_p d^2. \quad (3)$$

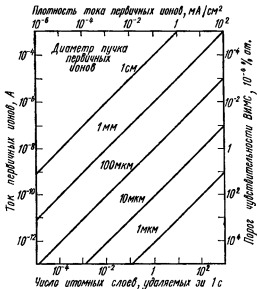
При существующих источниках первичных ионов, используемых в приборах ВИМС, плотность тока на образец, как правило, не превышает 100 мА/см^2 (в случае однозарядных ионов ток 1 мА соответствует потоку $6,2 \cdot 10^{15}$ ион/с). В табл. 1 приводятся типичные значения параметров, входящих в формулы (1)–(3), для различных элементов, матриц и приборов.

Таблица 1

Типичные значения параметров
в формулах (1)–(3)

γ_A^\pm	$10^{-5}—10^{-1}$
S	$1—10$
η_A	$10^{-5}—10^{-2}$
D_p	$10^{-6}—10^{-2} \text{ мА/см}^2$
d	$10^{-4}—10^{-1} \text{ см}$

Самое важное значение в вопросе о возможностях ВИМС как метода анализа поверхностей имеет взаимосвязь между параметрами пучка первичных ионов, скоростью распыления поверхности и порогом чувствительности для элементов. Из-за отсутствия информации о такой взаимосвязи часто возникают неправильные представления о возможностях метода. Соотношения между током первичных ионов, диаметром и плотностью



Фиг. 1. Зависимость между током первичных ионов, диаметром пучка, скоростью удаления атомных слоев и порогом чувствительности ВИМС.

Скорость удаления атомных слоев вычислена по данным о коэффициенте распыления типичной матрицы, а порог чувствительности ВИМС — по экспериментально измеренным значениям для типичной системы элемент—матрица.

пучка, скоростью распыления поверхности и порогом чувствительности при типичных условиях иллюстрируются графиком, представленным на фиг. 1. Скорость удаления (число монослоев в секунду) атомов мишени при заданной энергии ионов пропорциональна плотности их тока D_p , а порог чувствительности при регистрации методом ВИМС (минимальное количество элемента, которое можно обнаружить в отсутствие перекрывания пиков масс-спектра) обратно пропорционален полному току ионов I_p . Коэффициент пропорциональности между порогом чувствительности ВИМС и I_p определен автором исходя из результатов измерений для ряда элементов в различных матрицах путем приближенной оценки, основанной на экспериментальных значениях для типичных пар элемент—матрица. При построении графика на фиг. 1 предполагалось, что площадь захвата анализатора, из которой вторичные ионы отбираются в анализатор, не меньше сечения пучка первичных ионов. Данное условие обычно выполняется в масс-спектрометрии, если диаметр области, из которой поступают ионы, не превышает 1 мм.

Распыление ионным пучком — разрушающий процесс. Но если требуется, чтобы поверхность оставалась практически без изменения, то анализ методом ВИМС можно проводить при очень малых скоростях распыления образца (менее 10^{-4} монослоя в секунду). Чтобы при этом обеспечить достаточную чувствительность метода ($\sim 10^{-4}$ монослоя), как видно из фиг. 1, необходим первичный ионный пучок с током 10^{-10} А диаметром ~ 1 мм. При столь низкой плотности тока первичных ионов ($\sim 10^{-5}$ мА/см²) скорость поступления на поверхность образца атомов или молекул остаточных газов может превысить скорость их распыления первичным пучком. Поэтому измерения методом ВИМС в таких условиях следует проводить в сверхвысоком или чистом (криогенном) вакууме.

Указанные приборные условия приемлемы не во всех случаях анализа. Например, определение профиля концентрации примесей, присутствующих в малых количествах в поверхностной пленке толщиной свыше 500 Å, удобно проводить при диаметре пучка, равном 100 мкм, и при скорости распыления, превышающей 10^{-1} атомных слоев в секунду. Еще более высокие плотности ионного тока требуются, чтобы обеспечить статистически значимые количества вторичных ионов с единицы площади поверхности, необходимые при исследовании распределения по поверхности следов элементов при помощи ионного микроскопа [31] или масс-спектрального микроскопа [27]. На основании сказанного и данных фиг. 1 мы заключаем, что невозможно обеспечить поверхностное разрешение в несколько микрометров для примеси, содержание которой равно $\sim 10^{-4}\%$, при скорости распыления менее 10^{-3} атомных слоев в секунду. Это взаимно исключающие условия.

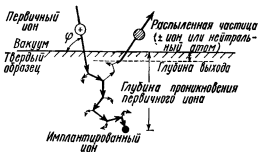
Методом ВИМС анализ поверхности можно проводить в двух разных режимах: при малой и большой плотности тока, распыляющего образец. В режиме малой плотности распыляющего тока изменяется состояние лишь малой части поверхности, благодаря чему почти выполняется основное требование, предъявляемое к методам анализа самой поверхности. В режиме же высоких плотностей токов и соответствующих больших скоростей распыления проводится измерение профилей распределения элементов по глубине, микроанализ и определение следовых количеств элементов ($< 10^{-4}\%$). В соответствии со всеми этими вариантами создан ряд приборов ВИМС, в которых применяются разные способы создания и фокусировки первичных ионных пучков и разные анализаторы вторичных ионов (разд. III). Цель данной главы — дать читателю основную информацию практического характера, чтобы у него выработалось правильное общее представление о преимуществах и недостатках метода ВИМС. Сегодня тот, кто занимается анализом поверхности, должен

уметь критически подходить к решению своей задачи с учетом всех существующих методов.

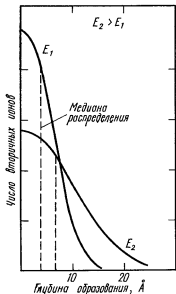
Чтобы более логично и упорядоченно представить материал, мы разбили главу на пять разделов. Разд. II посвящен явлению вторичной ионной эмиссии (т. е. механизмам и эффективности образования ионов, составу образующихся частиц и влиянию первичных ионов). В разд. III рассматриваются основные принципы приборов, в том числе и таких, как масс-спектрометры тлеющего разряда и с ионизацией распыленных нейтральных атомов, разбираются преимущества и недостатки каждого из них. В разд. IV—VI рассматриваются вопросы о возможностях количественного анализа при методе ВИМС, об измерении профилей концентрации (с особым упором на вопросе о достоверности получаемых сведений о распределении элементов) и о применении ВИМС для решения иных задач анализа поверхности.

II. ВТОРИЧНАЯ ИОННАЯ ЭМИССИЯ

Быстрый ион, падающий на твердую мишень, либо отражается от одного из поверхностных атомов (что мало вероятно), либо проникает внутрь твердого тела и теряет свою энергию в результате ряда упругих и неупругих парных столкновений с атомами мишени. Такой каскад столкновений схематически изображен на фиг. 2. Распыление происходит тогда, когда атомы отдачи, возникающие на поверхности или вблизи нее, имеют направление и энергию, необходимые для выхода из твердого тела. Выбитые частицы покидают поверхность в нейтральном, возбужденном или заряженном (положительно или отрицательно) состоянии. Средняя кинетическая энергия распыленных частиц обычно порядка 10 эВ, но хвост распределения простирается до сотен электронвольт [25].



Фиг. 2. Схема взаимодействия быстрого иона с твердым телом и процесса распыления.



Фиг. 3 Примерные кривые распределения вторичных ионов по глубине их образования при двух разных энергиях первичных частиц E_1 и E_2 ($E_2 > E_1$).

Распыленные частицы выходят из поверхностного слоя, толщина которого превышает 20 Å и сильно зависит от характеристик каскада столкновений (углового и энергетического распределений атомов отдачи), вызываемого в твердом теле первичным ионом (фиг. 2). Эти характеристики определяются многими параметрами, а главным образом — энергией первичного иона и атомными номерами и массами первичного иона и атомов мишени. Распределение распыленных частиц по глубине их возникновения под поверхностью зависит также от энергий связи атомов в твердом теле. Материалы с малой поверхностной энергией связи характеризуются меньшей средней глубиной выхода распыленных частиц. Влияние энергии первичных частиц на глубину возникновения вторичных ионов иллюстрируется примерными кривыми распределения, представленными на фиг. 3. Хотя медиана распределения, т. е. глубина, с которой выходит половина вторичных частиц, может составлять менее 6 Å, значительная доля вторичных ионов выходит из гораздо более глубоких слоев вещества. Например, кривая распределения фиг. 3, соответствующая первичной энергии ионов E_2 , показывает, что примерно 15% вторичных ионов выходит с глубины, превышающей 15 Å. Уменьшение энергии первичных ионов до E_1 приводит к такому распределению, при котором с глубины, превышающей 15 Å, выходит менее 1% вторичных частиц. Получить прямые экспериментальные данные о глубине выхода весьма трудно, однако Хониг [44] сделал ряд косвенных оценок.

В большинстве случаев при анализе методом ВИМС на поверхности образца имеется по крайней мере монослойное инодродное покрытие. И тем не менее в масс-спектре вторичных ионов обнаруживаются и атомы материала матрицы. Это объясняется формой рассмотренных выше распределений распыленных ионов по глубине их возникновения и низким порогом чувствительности, характерным для метода ВИМС. Для уменьшения числа вторичных ионов, выходящих из глубинных слоев твердого тела, можно снизить энергию первичных ионов так, чтобы она была меньше 1 кэВ. Тогда основные перемещения атомов будут происходить на поверхности или вблизи нее, а не в глубине (т. е. на расстояниях свыше 50 Å от поверхности) твердого тела. С проблемой, иллюстрируемой графиком фиг. 3, должны сталкиваться все методы диагностики поверхности, при которых производится распыление частиц ионами средней энергии. При методе ВИМС глубина зоны, из которой поступает информация, изменяется даже в несколько более широких пределах, чем при других методах, таких, как спектроскопия медленных рассеянных ионов, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и оже-спектроскопия (гл. 3—5).

А. Механизм явления

Определение вероятности того, что распыленный атом или молекула уйдет с поверхности в виде иона, представляет собой сложную квантовомеханическую задачу, затрагивающую взаимодействие основных и возбужденных состояний атома или молекулы с электронными состояниями твердого тела и его поверхности. Коэффициент вторичной ионной эмиссии определяется рядом процессов: ионизацией в результате деактивации возбужденных атомов, выбитых из материала; перераспределением электронов и ионизацией при диссоциации поверхностных соединений; процессами поверхностной или резонансной ионизации. Вклад каждого из этих процессов в полный ток ионов зависит от характеристик первичного ионного пучка, свойств анализируемого элемента, матрицы и условий на поверхности. Различные теоретические модели вторичной ионной эмиссии рассматриваются в работе Жуа [54].

При распылении пучком ионов средней энергии (>5 кэВ) основной вклад в образование вторичных положительных ионов вносят процессы резонансной ионизации и автоионизации *возбужденных* частиц, которые вышли из твердого тела в вакуум. Второй и обычно менее важный вклад в создание вторичных ионов дает резонансная ионизация частиц, находящихся в *основном состоянии*. Краткий обзор по вопросу о резонансном, оже- и автоионизационном процессах дается в работе [55]. Степень ионизации γ_A^{\pm} при таком механизме существенно за-

висит от того, сохранит ли частица A возбужденное состояние на пути от места ее возникновения до поверхности и далее.

Основными факторами, определяющими «выживание» в возбужденном состоянии, являются скорость и среднее время жизни (время релаксации) возбужденных частиц в приповерхностном слое и электронная структура поверхности, через которую (или из которой) частицы должны выйти. В первом приближении возникновение исходных возбужденных атомов в каскаде столкновений должно происходить независимо от свойств матрицы; однако в металле свободные состояния зон проводимости будут способствовать быстрой деактивации возбужденных состояний из-за большей вероятности туннельных переходов, тогда как в диэлектрике с его широкой запрещенной зоной деактивация должна протекать значительно медленнее.

В пользу таких процессов свидетельствуют многочисленные наблюдения в опытах с металлами и диэлектриками. Например, коэффициенты вторичной ионной эмиссии компонента, входящего в состав диэлектрика, обычно в 10^2 — 10^3 раз больше, чем для соответствующего металла [25, 56, 57], и эффективность излучения фотонов в этом случае также в 10^2 — 10^3 раз больше, чем для типичных металлов [58]. Средняя скорость распыленных частиц больше для материалов с высокой энергией связи атомов [59] (например, для диэлектрических соединений), а более быстрые частицы эффективнее ионизируются [11].

Механизм, лежащий в основе образования отрицательных вторичных ионов, почти во всех отношениях противоположен механизму испускания положительных ионов. Сохранение распыленными частицами начального возбуждения здесь не является решающим фактором. Вероятность образования отрицательных ионов зависит в основном от резонансных процессов при малых энергиях, определяемых электронным сродством распыленных атомов в основном состоянии и энергиями связи электронов в поверхностных состояниях.

Для расчета абсолютных и относительных вероятностей ионизации атомов разных элементов в различных матрицах было предложено много моделей. Ранние попытки оценить вероятность эмиссии положительных ионов на основе уравнений поверхностной ионизации Саха—Лэнгмюра и Добрецова оказались неудачными [5]. Чтобы объяснить расхождение между экспериментально измеренным коэффициентом вторичной ионной эмиссии и предсказываемым уравнением Саха—Лэнгмюра, Векслер и Ципинюк [60, 61] предложили рассматривать механизм неадиабатического электронного обмена. Недавно Юрела [62, 63] установил, что при описании эмиссии и положительных, и отрицательных ионов достаточно хорошие результаты для ряда проводящих и полупроводящих объектов и диэлектриков

дает термодинамическая модель неравновесной поверхностной ионизации. Для более детального ознакомления с применениями теорий поверхностной ионизации при анализе данных о вторичной ионной эмиссии читатель может обратиться к работе [63].

Жуа и Кастэн [64] высказали предположение, что вторичные положительные ионы образуются вблизи поверхности в результате оже-деактивации или автоионизации возбужденных частиц, выбитых из образца. Такой механизм детально рассмотрен в работах Жуа и Энекэна [65] и Жуа [66—68]. Блэз [69] полагает, что автоионизационные состояния возникают в результате возбуждающего воздействия на валентные электроны атома в процессе прохождения им границы металл—вакуум. Такая модель объясняет некоторые общие закономерности вторичной ионной эмиссии для переходных элементов в слаболегированных сплавах.

В расчете эмиссии положительных ионов из металлов, проведенном в работе Шрёера и др. [70—72], предполагается, что распыленные частицы покидают поверхность в виде нейтральных атомов в основном состоянии и ионизируются в результате перехода валентных электронов атома в незаполненную часть зоны проводимости металла. Квантовомеханическая вероятность таких переходов рассчитывается на основе адиабатического приближения с использованием упрощенных матричных элементов. Полученное им выражение для вероятности ионизации функционально связано с формулами для сечения перезарядки при атомных соударениях [73]. Жуа и Тулуз [74] отметили, что любое зависящее от времени возмущение возбуждает электроны вблизи уровня Ферми и этот неадиабатический эффект приводит к возбуждению эмиттированной частицы. Механизм образования вторичных ионов, учитывающий оже- и резонансную нейтрализацию выбитых ионов, рассматривается в работе Беннингховена [75].

Андерсен [76, 77] и Андерсен и Хинтхорн [52, 78] с некоторым успехом предсказали относительные изменения коэффициентов эмиссии положительных ионов для окислов и обогащенных кислородом матриц. Они считали, что заполнение атомных уровней в распыленных частицах определяется равновесной статистической термодинамикой ансамбля, состоящего из электронов, ионов и нейтральных атомов. В этих условиях для определения отношения чисел частиц, находящихся в ионизованном и нейтральном состояниях, для данного элемента можно использовать уравнение Саха—Эггерта.

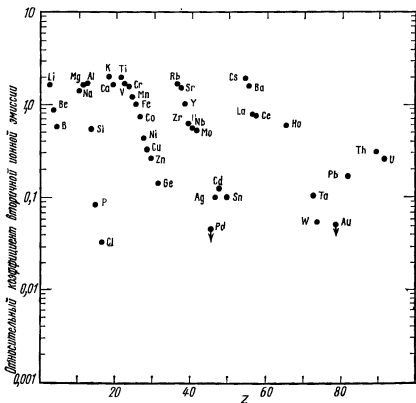
Отмеченные выше механизмы, несмотря на то что они основываются на совершенно различных представлениях, с большим или меньшим успехом предсказывали наблюдаемые на опыте основные закономерности вторичной ионной эмиссии. То,

что разные модели могут давать одни и те же основные закономерности, не удивительно, ибо относительные вероятности ионизации распыленных частиц определяются в первом приближении относительными различиями структуры атомов и заселенностью их возбужденных состояний. Основная тенденция во всех моделях задается одними и теми же важнейшими параметрами или же параметрами, которые косвенно связаны с одной и той же величиной. Но пока что нет единого теоретического подхода, который позволил бы точно предсказывать вероятность ионизации элемента в любой матрице исходя из фундаментальных положений.

Б. Коэффициент вторичной ионной эмиссии

Основное влияние на коэффициент вторичной ионной эмиссии оказывают электронные и химические свойства поверхности, определяемые характеристиками матрицы и равновесной концентрацией химически активных адсорбированных частиц. В качестве яркого примера такого эффекта можно привести абсолютные значения S_A^\pm для Al, Cr и V, возрастающие в 10^3 раз при переходе от чистой поверхности металлов к полностью окисленной [79]. Кроме того, относительные коэффициенты эмиссии для разных элементов в одной и той же матрице могут достигать 10^4 . Но разброс таких значений уменьшается, если в качестве матрицы взять не металл, а окисел или диэлектрик. На фиг. 4 приведены относительные коэффициенты эмиссии положительных ионов ряда элементов из матрицы-диэлектрика Al_2O_3 . Измерение абсолютных значений коэффициентов вторичной ионной эмиссии с помощью одних масс-спектрометрических методов — задача весьма сложная из-за неопределенности в эффективности сбора ионов. Этот параметр сильно зависит от начальной энергии и направления выбивания вторичных ионов. Данные, представленные для различных элементов на фиг. 4, получены автором главы на одной установке ВИС, причем в них не вносилась поправка на полный коэффициент выбивания ионов. Этот график позволяет оценить лишь в общем различия в коэффициентах для разных элементов.

Другим эффектом, обусловленным влиянием матрицы, является наблюдавшееся экспериментально изменение коэффициента вторичной ионной эмиссии при изменении ориентации монокристаллической мишени [80—86]. Он не представляется удивительным, если учесть, что и коэффициент распыления [87], и электронные свойства поверхности зависят от того, какая грань кристалла выходит на поверхность [43]; например, плотноупакованные грани металлов характеризуются большей работой выхода. Кроме того, на передачу энергии первичного иона



Фиг. 4. Относительные коэффициенты вторичной ионной эмиссии для ряда элементов, находящихся в матрице тугоплавкого оксида. Представлены относительные значения, полученные на определенной установке ВИМС, которые нельзя считать абсолютными значениями

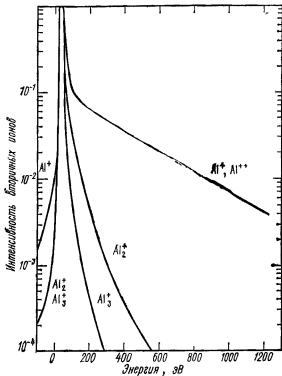
атомам, лежащим вблизи поверхности, влияет явление каналирования. Температура мишени оказывает воздействие на вторичную ионную эмиссию монокристаллов [83]; однако не наблюдалось ее заметного влияния на коэффициенты распыления [88, 89] и вторичной ионной эмиссии [24, 83] чистых или окисленных поликристаллических металлов. Температура образца может сказаться на концентрации химически активных атомов, адсорбированных на поверхности, и поэтому повлиять на S_A^{\pm} . Однако этот эффект обусловлен именно изменением адсорбционного покрытия, а не непосредственно температурой образца. Температура влияет на полный коэффициент распыления некоторых оксидов или диэлектриков [90]; в таких частных случаях возможна температурная зависимость и величины S_A^{\pm} .

В. Виды вторичных ионов

В масс-спектрах заряженных вторичных частиц преобладают однозарядные атомные или молекулярные ионы. Последние присутствуют в виде ионизованных двухатомных, трехатомных и т. д. молекул, образованных атомами элементов (M и N), входящих в состав матрицы, а если эти элементы образуют окислы, то в спектре вторичных ионов наблюдаются частицы вида M_x^\pm , $M_xN_y^\pm$, $M_xO_y^\pm$, $M_xN_yO_z^\pm$. Выход молекулярных ионов зависит от их электронных свойств, в частности от энергии диссоциации комплекса. Для объяснения ряда экспериментальных данных об относительных коэффициентах эмиссии молекулярных ионов Жуа [91] и Лелейтером и Жуа [92, 93] были использованы полуэмпирические формулы квантовой химии.

Еще более сложный масс-спектр вторичных ионов получается для элементов с многими изотопами, образующими комбинированные молекулярные ионы. Но задача анализа облегчается тем, что число молекулярных ионов быстро уменьшается по мере увеличения числа атомов, образующих молекулу. Если бы не это обстоятельство, то из-за перекрывания пиков масс-спектр вторичных ионов вообще вряд ли поддавался бы расшифровке. Соотношение ионов в различных зарядовых состояниях M^{2+}/M^+ и доля молекулярных ионов MN^+/M^+ зависит от начального распределения по энергиям выбитых частиц [25, 94—97]. На фиг. 5 приведены примеры таких распределений для атомарных, молекулярных и многозарядных ионов [25]. При измерениях методом ВИМС в режиме высокой чувствительности используется низкоэнергетическая часть спектра. Это делается по двум причинам. Во-первых, ионов с малыми энергиями просто больше, а, во-вторых, во всех установках ВИМС эффективность собирания максимальна именно для медленных ионов. В этих условиях отношение M^{2+}/M^+ обычно меньше 10^{-2} , а доля двухатомных ионов лежит в пределах от 10^{-3} до 1. Характерные масс-спектры положительных и отрицательных ионов, полученные автором главы для двух образцов из нержавеющей стали, приведены на фиг. 6, а и б. В режиме сбора лишь быстрых вторичных ионов (например, с энергией не менее 100 эВ) масс-спектр существенно видоизменяется: в нем преобладают атомарные ионы [25].

Регистрируя атомные и молекулярные ионы, выбиваемые из образца, можно получать информацию о химическом составе атомных слоев в непосредственной близости к поверхности или на ней самой. Интенсивность выбитых ионов второстепенных компонентов матрицы пропорциональна их атомной концентрации в данной матрице. Из масс-спектров молекулярных вторичных ионов для поверхностных пленок можно получить некоторые

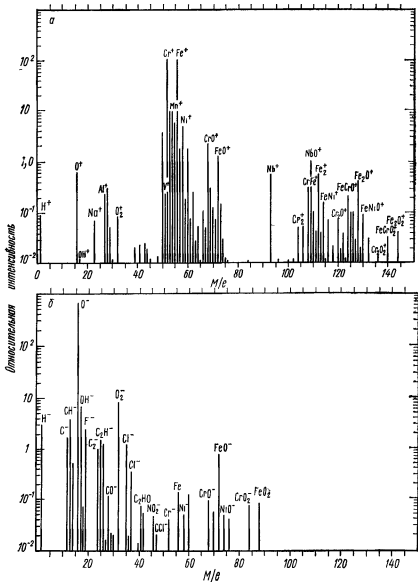


Фиг. 5. Энергетическое распределение различных вторичных ионов Al, выбиваемых из сплава Al—Mg ионами Ag^+ с энергией 12 кэВ [25].

сведения о молекулярной структуре и атомных связях. При этом необходимо, чтобы в изучаемой структуре не возникали заметные радиационные нарушения. Последнее может быть достигнуто снижением дозы первичных ионов ниже 10^{14} ион/см² или постоянным восстановлением молекулярной пленки на поверхности подложки путем адсорбции из газовой фазы. Беннингховен [45] показал, что наблюдение за осколочными вторичными ионами из пленок углеводородов позволяет идентифицировать исходную (материнскую) молекулу.

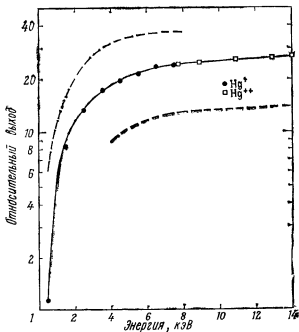
Г. Влияние первичных ионов

К характеристикам первичного (или падающего) пучка, которые могут прямо или косвенно влиять на вторичную ионную эмиссию, относятся энергия, масса и угол падения первичного пучка ионов, плотность тока ионного пучка, химическая природа бомбардирующих мишень ионов.



Фиг. 6. Масс-спектры

a—положительные вторичные ионы из нержавеющей стали марки 347, *б*—отрицательные вторичные ионы из нержавеющей стали марки 304 Энергия первичных ионов $^{16}O^-$ равна 15 кэВ, их ток равен 10^{-9} А.



Фиг. 7. Зависимость выхода вторичных ионов Ta⁺ от энергии первичных ионов ²⁰²Hg⁺ [24].

Штриховыми линиями проведены примерные кривые энергетической зависимости полного выхода распыления типичных элементов. Относительное положение этих кривых по оси ординат не существенно.

Энергией, массой и углом падения первичного пучка определяются характеристики каскада столкновений в поверхностном слое данной мишени. Эти параметры влияют на коэффициент распыления S , а также на величину S_A^\pm , поскольку она в первом приближении пропорциональна S . Примером могут служить данные Мак-Хью и Шеффилда [24] о влиянии на S_A^\pm энергии первичных ионов (фиг. 7). Коэффициент S_A^\pm сначала быстро возрастает при увеличении энергии в области нескольких килоэлектронвольт, а затем примерно при 10 кэВ выходит на плато. Аналогичное поведение коэффициентов распыления (пунктирные кривые) и коэффициента вторичной ионной эмиссии S^+ (сплошная кривая) подтверждает, что величина S_A^\pm прямо пропорциональна S . Энергетическая зависимость такого вида, как на фиг. 7, наблюдается не только для системы Hg⁺ → Ta, но является общей закономерностью, характерной для любой иной комбинации первичный ион — мишень. В большинстве установок

ВИМС используются пучки первичных ионов с энергией выше 4 кэВ.

Энергия первичных ионов влияет главным образом на величину S_A^\pm . Но имеются также вторичные эффекты, которые могут играть важную роль с точки зрения диагностики поверхности: изменение средней глубины выхода вторичных ионов, разрушение приповерхностного слоя и образование зоны, содержащей внедренные первичные частицы. (Такие явления будут рассмотрены в соответствующих разделах данной главы.)

В некоторых случаях наблюдается зависимость S_A^\pm от плотности первичного ионного тока D_p . Но такая зависимость не является прямым эффектом плотности, т. е. не связана с пространственным перекрытием каскадов столкновений. Подобные каскады можно рассматривать как независимые события даже при $D_p = 100$ мА/см². Например, если принять, что время релаксации каскада столкновений меньше 10^{-12} с (время торможения иона в твердом теле $\sim 10^{-13}$ с), то среднее расстояние между центрами одновременно существующих каскадов при $D_p = 100$ мА/см² будет больше 2500 Å. Такое расстояние велико по сравнению с диаметром области, охватываемой одним каскадом столкновений (в среднем меньше 200 Å).

Влияние плотности тока на величину S_A^\pm может быть обусловлено изменением температуры облучаемого образца: если теплопроводность мишени мала, а диаметр ионного пучка велик, то рассеяние энергии, приносимой первичными частицами, происходит медленно и температура приповерхностного слоя может повыситься. Этот эффект зависит от повышения температуры и свойств матрицы.

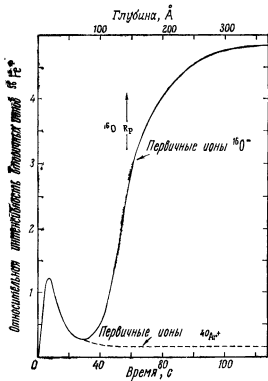
В основном же влияние D_p на S_A^\pm связано с изменением равновесной концентрации активных частиц, адсорбированных на поверхности. Плотностью тока пучка определяется скорость распыления поверхностного слоя, а следовательно, и равновесная концентрация адсорбированных частиц; изменение этой концентрации приводит к соответствующему изменению S_A^\pm . Это особенно ясно при распылении ионами инертных газов химически активных металлов в присутствии таких газов, как, например, кислород. При анализе методом ВИМС объемного состава твердого тела обычно используют ионные пучки большой плотности. Это делается с очевидной целью увеличения ионного сигнала объемных компонент по отношению к сигналам, обусловленным частицами загрязнений, поступающими из окружающей мишень среды.

При анализе внешних слоев твердого тела, когда в силу необходимости плотность первичного тока и доза облучения образца должны быть малыми ($< 10^{14}$ ион/см²), химическая

природа падающих ионов не влияет на S_A^\pm . Однако при высоких дозах ионов ($> 10^{15}$ ион/см²), когда имплантация первичных частиц начинает изменять характер матрицы и природу бомбардируемой поверхности, роль химической природы первичных ионов возрастает. В этих условиях сорт первичной частицы становится уже важным фактором, ибо величина S_A^\pm очень чувствительна к свойствам матрицы. Андерсен [76, 77] для увеличения и стабилизации тока положительных вторичных ионов различных веществ широко использовал распыление их электроотрицательными частицами (например, ионами кислорода). Распыление же электроположительными ионами, как показали Крон [16] и Андерсен [76, 77], увеличивает эмиссию отрицательных вторичных ионов.

Влияние на S_A^\pm сорта первичных ионов и ряд других важных эффектов, наблюдаемых при использовании ВИМС, ярко проявляются в приведенных на фиг. 8 зависимостях интенсивности вторичных ионов $^{56}\text{Fe}^+$ от времени распыления образца (или глубины) при облучении его по нормали к поверхности ионами $^{16}\text{O}^-$ и $^{40}\text{Ar}^+$. Возрастание тока ионов $^{56}\text{Fe}^+$ на начальном участке кривой является результатом распыления инородных поверхностных загрязнений, приводящего к обнажению существовавшей и ранее пленки окисла. При дальнейшем распылении образца интенсивность ионов $^{56}\text{Fe}^+$ достигает максимума и начинает уменьшаться, когда достигается граница раздела окисел — металл, так как при переходе от окисла к металлу величина S_{Fe}^+ уменьшается. Влияние сорта первичных ионов становится совершенно явным, когда толщина удаленного распылением слоя достигает значения, близкого к средней глубине проникновения ионов в твердое тело. При нормальном падении пучка последняя равна среднему проективному пробегу R_p . В этих условиях концентрация внедренного кислорода достаточно велика, чтобы заметно влиять на величину S_{Fe}^+ .

Для данного сорта ионов средняя глубина проникновения частиц в твердое тело определяется энергией и углом падения, а следовательно, эти величины задают и положение границы легированного слоя, матрица которого существенно отличается от матрицы исходного материала (или его поверхностного слоя). Если понизить энергию ионов $^{16}\text{O}^-$ до 1 кэВ и меньше, то средняя глубина проникновения составит ~ 50 Å, т. е. легированный слой окажется достаточно близко к поверхности, чтобы он мог устранить снижение интенсивности ионов $^{56}\text{Fe}^+$, связанное с удалением поверхностной окисной пленки. Если средняя глубина проникновения химически активных ионов намного больше 40 Å, то в пределах верхних 40 Å вещества нет никаких заметных различий в профилях концентрации, даваемых ионами $^{40}\text{Ar}^+$ и $^{16}\text{O}^-$,



Фиг. 8. Зависимость интенсивности вторичных ионов $^{56}\text{Fe}^+$ от времени облучения при бомбардировке железа по нормали к поверхности ионами $^{16}\text{O}^-$ и $^{40}\text{Ar}^+$ (данные автора главы).

Для большей легкости сравнения обе кривые нормализованы так, чтобы пики $^{56}\text{Fe}^+$, отвечающие поверхностной пленке окисла, совпадали по высоте и положению. Величина $R_p \approx 140 \text{ \AA}$ для ионов ^{16}O с энергией 16,5 кэВ, падающих на мишень из Fe.

Так как аргон — инертный газ, усиления вторичного тока он не вызывает и при дальнейшем распылении образца сигнал ионов $^{56}\text{Fe}^+$ стремится к постоянной величине, определяемой парциальным давлением химически активных газов в окрестности мишени и плотностью тока пучка. При облучении же ионами кислорода сигнал ионов $^{56}\text{Fe}^+$ продолжает возрастать и за точкой, соответствующей средней глубине проникновения ионов кислорода в матрицу Fe, до тех пор, пока скорость введения кислорода не станет равной скорости его распыления (т. е. в твердом теле устанавливается постоянная концентрация внедренного кислорода). Такие условия достигаются на глубине порядка $R_p + \Delta R_p$, где ΔR_p — среднеквадратичное отклонение от

среднего проективного пробега [98]. Некоторые из эффектов, о которых говорилось выше, изучались в работе Льюиса и др. [99].

III. ОБОРУДОВАНИЕ ВИМС

Установка ВИМС состоит из четырех основных блоков: источника первичных ионов и системы формирования пучка, держателя образца и вытягивающей вторичные ионы линзы, масс-спектрометра для анализа вторичных частиц по отношению массы к заряду (m/e) и высокочувствительной системы регистрации ионов. Для получения первичных ионов в большинстве установок используются газоразрядные или плазменные источники. Совместно с соответствующей системой формирования и транспортировки пучка эти источники обеспечивают широкие пределы скорости распыления поверхности — от 10^{-5} до 10^3 А/с. Разделение вторичных частиц по m/e производится либо магнитными, либо квадрупольными анализаторами. Наиболее широко распространенным анализатором в установках ВИМС, очень удобным при анализе состава образцов и обнаружении малых количеств (следов) элементов в них, является магнитный спектрометр с двойной фокусировкой (в котором осуществляется анализ по энергии и по импульсу), что связано с его высокой чувствительностью к относительному содержанию. Для таких многоступенчатых магнитных спектрометров фоновый сигнал, возникающий из-за хвостов основных пиков материала матрицы (рассеяние стенками, на атомах газа и т. д.), может быть сведен к уровню менее 10^{-9} для общего фона и всего 10^{-6} для масс, близких к основному пику [35]. Все же в отдельных конкретных случаях более практичным может оказаться менее дорогой квадрупольный анализатор. Квадрупольные и магнитные установки для анализа масс вторичных ионов сопоставляются в работе Руденауэра [100].

Последние сведения о современном оборудовании ВИМС можно найти в опубликованных недавно обзорах Эванса [50, 101] и Либла [102], и мы отсылаем читателя, интересующегося подробностями, к этим работам и оригинальным статьям об отдельных приборах¹⁾. В данном разделе не рассматриваются подробно конкретные установки, а основное внимание уделено принципам действия устройств, их важнейшим достоинствам и ограничениям, которые различные конструкции установок имеют с точки зрения осуществления анализа методом ВИМС.

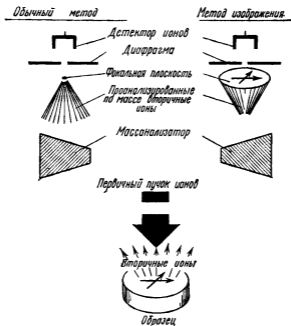
¹⁾ См также [201—206] — *Прим ред.*

А. Принципы действия установок

При масс-анализе вторичных ионов применяются два основных метода: обычный масс-спектрометрический и метод прямого изображения [27]. Они схематически сопоставлены на фиг. 9. При первом методе анализатор с хорошим разрешением передает на высокочувствительный ионный детектор заметную часть быстрых вторичных ионов, идущих с большой площади образца ($\sim 1 \text{ мм}^2$). Выделенные по массе вторичные частицы собираются в точечный фокус на входной щели детектора. В этом статическом случае получаемая информация усредняется по поверхности образца и невозможно установить, из какой точки (например, области диаметром 1 мкм) поверхности приходят вторичные ионы. При методе прямого изображения в фокальной плоскости анализатора создается стигматическое ионное изображение поверхности и путем соответствующего диафрагмирования (или преобразования изображения при помощи чувствительной к электронам или ионам эмульсии) легко можно получить информацию о точках выхода ионов с данным m/e с поверхности образца.

Все установки с прямым изображением основаны на идее прибора Кастэна и Слодзяна [27]; все иные приборы представляют собой варианты обычной масс-спектрометрической методики. Для получения вторично-ионного изображения поверхности при обычном подходе необходимо проводить последовательный анализ вторичных частиц при сканировании поверхности мишени первичным ионным пучком малого диаметра. При этом для получения изображения мишени на экране электронно-лучевой трубки (ЭЛТ) проще электрически сканировать первичный пучок, нежели механически перемещать сам образец. Электронный луч в ЭЛТ синхронизирован с первичным ионным пучком, и усиленным сигналом вторично-ионного детектора модулируется интенсивность электронного луча в ЭЛТ. Получаемое при таком методе увеличение изображения равно отношению длины строки на экране ЭЛТ к расстоянию на поверхности образца, пробегаемому первичным ионным пучком в процессе сканирования.

Все установки ВИМС позволяют осуществлять анализ поверхности и распределения концентрации элемента по глубине. Они различаются в таких важных отношениях, как порог чувствительности при детектировании, разрешение по массам, плотность тока первичного пучка, вакуумные условия в окрестности мишени, а также возможность проведения анализа распределения элементов по поверхности, или топографического ($x-y$) анализа, путем сканирования зондом или формирования изображения. К устройствам для топографического анализа



Фиг. 9. Схема обычного метода и метода прямого изображения при масс-спектрометрическом анализе вторичных ионов

относят лишь те, которые позволяют получить разрешение по поверхности не хуже 10 мкм. Все существующие установки ВИС можно разделить на три группы в соответствии с принципом их устройства и пригодностью для микроанализа: 1) не позволяющие осуществлять анализ распределения элементов по поверхности; 2) дающие сведения о распределении по поверхности с помощью сканирующего ионного зонда; 3) дающие сведения о распределении по поверхности методом прямого изображения.

1. Установки, не обеспечивающие анализа распределения частиц по поверхности

Ряд вторично-ионных масс-спектрометров был сконструирован для решения частных аналитических проблем или исследования различных закономерностей вторичной ионной эмиссии. Используемые на ранней стадии исследований этого явления анализаторы с однократной фокусировкой (секторные магниты) имели весьма ограниченное разрешение по массам и низкую чувствительность, что было обусловлено большим разбросом начальных энергий вторичных ионов. Либл и Герцог [29, 30]

сконструировали для анализа твердого тела масс-спектрометр с двойной фокусировкой и источником с распылением, который позже был выпущен в продажу фирмой GCA¹⁾. Он работает в обычных вакуумных условиях (10^{-6} — 10^{-7} мм рт. ст.) и имеет сфокусированный ионный пучок диаметром $\sim 0,5$ мм и максимальной плотностью тока более $50 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$. Установка со сходными параметрами описана Нишимурой и Окано [103].

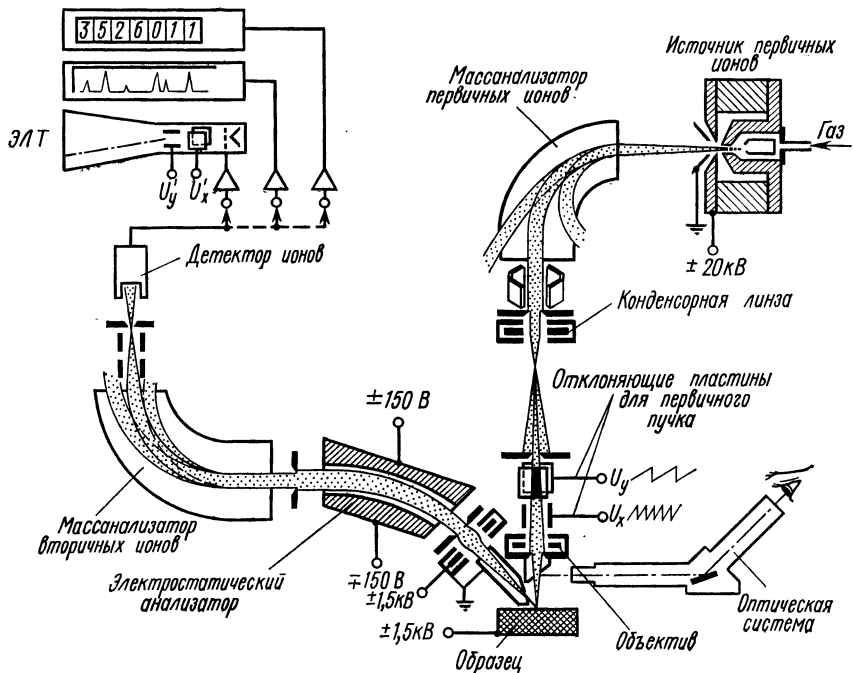
Беннингховен [104, 105] в своей установке ВИМС для анализа поверхности использовал первичный ионный пучок с малой плотностью тока и сверхвысоковакуумное оборудование. Он применил магнитный и квадрупольный анализаторы. В последней сверхвысоковакуумной установке Беннингховена и Лёбаха [106, 107] используется сепарированный по массам первичный пучок, сверхвысокий вакуум в области мишени и квадрупольный анализатор вторичных ионов по m/e . В настоящее время большое внимание уделяется квадрупольным анализаторам [106—110], поскольку они, будучи просты и недороги, позволяют получать сведения о поверхности и профиле концентрации примеси почти во всех случаях, когда не требуется информации о распределении по поверхности или очень малых количествах примеси. Виттмак и другие [110] добились снижения фона при работе с квадрупольным фильтром масс за счет предварительной селекции вторичных ионов плоскопараллельным электростатическим анализатором с малой диафрагмой, а также внеосевого расположения ионного детектора.

2. Установки, позволяющие получать сведения о распределении элемента по поверхности, со сканирующим ионным зондом

Установки ВИМС, относящиеся к этой категории, обычно называют ионными зондами. Либл [31] и Лонг и Друммонд [111, 112] описали ионный микрозонд со сфокусированным первичным ионным пучком диаметром в несколько микрометров. Первый промышленный прибор такого типа был выпущен фирмой ARL²⁾; он основан на конструкции Либла [31]. В этой установке первичный пучок анализируется по массам и может быть сфокусирован в пятно диаметром от 2 и менее до 300 мкм. Масс-спектрометр представляет собой устройство с двойной фокусировкой и хорошим пропусканием частиц, позволяющее создавать стигматическое изображение при среднем разрешении по массам. Схема такого прибора приведена на фиг. 10. Недавно Либл [113] сконструировал и изготовил сверхвысоковакуумную установку для исследования поверхностей, позволяющую

¹⁾ GCA Corporation, GCA Technology Division, Бедфорд, шт. Массачусетс.

²⁾ Applied Research Laboratories, Санленд, шт. Калифорния.



Фиг. 10. Схема ионного микрозонда фирмы Applied Research Laboratories (ARL) [127].

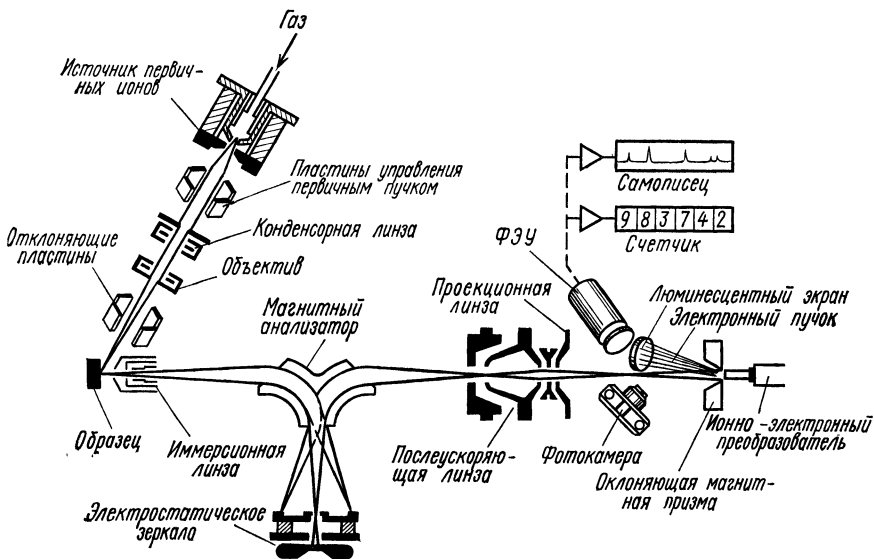
производить микрозондовый анализ с помощью как ионов, так и электронов (либо независимо, либо одновременно). Фирма Hitachi¹⁾ выпускает установку, которая во многих отношениях подобна микрозонду фирмы ARL, хотя и не обладает рядом особенностей последнего. Конструкции фирмы Hitachi посвящены статьи Тамуры и др. [114—116]. Фирма AEI Scientific Apparatus²⁾ предлагает оборудование для преобразования одного из выпускаемых ею масс-спектрометров Маттауха — Герцога с двойной фокусировкой и искровым ионным источником в сканирующий ионный микрозонд [50]. От других приборов он отличается своим высоким разрешением по массам ($M/\Delta M = 10\,000$ при определении по уровню впадины, равному половине высоты).

3. Установки с прямым изображением

Первой установкой ВИМС, которая позволила получить изображение объекта в лучах выделенных по m/e ионов и визуаль-

¹⁾ Hitachi Ltd., Kokubunji, Токио, Япония.

²⁾ AEI Scientific Apparatus Limited, Манчестер, Великобритания.



Фиг. 11. Схема масс-спектрального ионного микроскопа типа Ion Microanalyzer фирмы CAMECA Instruments [50].

но наблюдать распределение элемента по поверхности, был масс-спектральный микроскоп, созданный Кастэном и Слодзяном [27]. Прибор такого типа выпускается фирмой CAMECA Instruments¹⁾ [117]; его схема представлена на фиг. 11. Уникальная особенность масс-спектрального микроскопа — возможность наблюдать за интенсивностью вторичных ионов со специально выделенного микроучастка поверхности независимо от размеров и местоположения первичного пучка, пока хотя бы часть его попадает на интересующий нас участок поверхности. Эта возможность является ценной в некоторых случаях анализа методом ВИМС распределения элементов по поверхности и в объеме. Ниже будут рассмотрены некоторые из наиболее важных преимуществ, а также и недостатков, свойственных различным типам приборов.

Б. Порог чувствительности

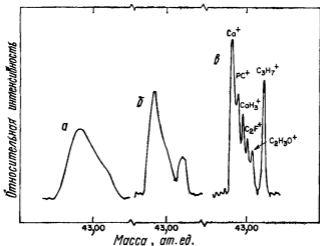
Минимально обнаружимый уровень содержания элемента в данной матрице зависит от свойств самого элемента, химического состава матрицы, в которой он присутствует, сорта первичных ионов, их тока, попадающего на образец, телесного угла

¹⁾ CAMECA, Курбева, Франция.

отбора частиц и эффективности прохождения вторичных ионов через анализатор, его общего фона, а также фона и эффективности детектора. Все перечисленные факторы, кроме двух первых, определяются конструкцией прибора и, следовательно, могут быть оптимизированы с целью достижения наиболее высокой чувствительности. Поскольку распыление является разрушающим процессом, для минимизации количества потребляемого материала необходимы высокоэффективные анализаторы и высокая чувствительность. Ввиду того что различные конструкции установок ВИМС предназначены либо для выявления тех или иных отдельных особенностей, либо для обеспечения наибольших удобств измерений, они весьма сильно различаются по чувствительности. Удобной мерой чувствительности может служить отношение числа регистрируемых вторичных ионов к числу первичных при неких стандартных условиях: образец, сорт первичных частиц и некоторое минимальное разрешение по массе. Установки ВИМС, позволяющие регистрировать $\sim 10^6$ ион/с характерного элемента из оксидной матрицы (например, ионы Fe^+ из образца Fe_2O_3) при токе первичного пучка 10^{-9} А, классифицируются как имеющие чувствительность, достаточную для обнаружения следов элементов и для микроанализа поверхности.

Химический состав матрицы образца оказывает непосредственное влияние на порог чувствительности для тех или иных элементов и является основным источником неконтролируемых изменений этой величины. Матрица влияет на порог чувствительности двояким образом: от нее зависит коэффициент S_{Δ}^{\pm} из-за различий в электронных свойствах материалов, и она может давать нежелательные молекулярные и многозарядные ионы, которые окажутся в масс-спектре в диапазоне масс, интересующем исследователя (разд. II, п. «В»). Но число молекулярных ионов быстро уменьшается с ростом числа атомов, входящих в состав молекулы, и в большинстве случаев при концентрациях элемента, не превышающих 10^{-4} , особых сложностей в связи с наложениями пиков не возникает.

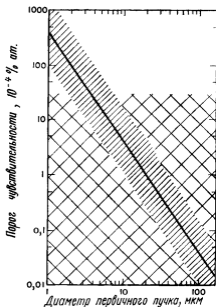
Перекрытие пиков от атомарных и молекулярных ионов можно выявить двумя способами: путем анализа быстрых вторичных ионов (разд. II, п. «В» и фиг. 5) или применением анализаторов по m/e с разрешением $M/\Delta M > 3000$. В первом случае коэффициент ионной эмиссии уменьшается примерно во столько же раз, во сколько коэффициент выбивания молекулярных ионов уменьшается по сравнению с атомарными. В некоторых случаях этот метод вполне приемлем; но при решении многочисленных задач обнаружения следов примесей или микроанализа поверхности недопустимо большое снижение чувствительности, характерное для этого метода. Второй способ



Фиг. 12. Участок масс-спектра вторичных ионов флюоропатита вблизи массы 43 при разном разрешении по массам: а — 300, б — 1000, в — 3000 [121].

является более прямым и с точки зрения анализа более предпочтителен. Чтобы выявить сложную структуру отдельных пиков в масс-спектрах, ряд исследователей [118—121] использовали для ВИМС приборы с высоким разрешением по массе. На фиг. 12, взятой из работы [121], представлена форма пика с массой 43 ат. ед. при разных разрешениях анализатора. Высокое разрешение очень важно для уменьшения или исключения неопределенности в идентификации пиков m/e , особенно если основной целью является обнаружение следов элементов на уровне атомных концентраций, не превышающих 10^{-5} .

Вопрос о пороге чувствительности метода ВИМС для различных элементов исследовался многими авторами [46, 47, 105, 122—124] как теоретически, так и на основе результатов экспериментальных измерений. При этом были получены следующие примерные значения, подтвердившиеся в некоторых строго определенных условиях: менее 10^{-7} моноатомного слоя, атомная концентрация 10^{-9} и менее 10^{-18} г элемента. Но эти значения характерны лишь для некоторых частных случаев и не являются нормой на практике. Обычно мы имеем дело со сложными спектрами с многократными наложениями линий, в силу чего порог чувствительности оказывается сильно зависящим от природы матрицы образца. Поэтому, указывая порог чувствительности, необходимо указывать и соответствующие дополнительные факторы, в частности тип матрицы, и не следует делать огульные утверждения относительно того или иного элемента.



Фиг. 13 Зависимость порога чувствительности типичного прибора ВИМС от диаметра первичного ионного пучка [124]

Сплошной линией проведена кривая зависимости, соответствующая постоянной плотности тока 5 мкА/см^2 . Заштрихованная область вблизи этой линии соответствует интервалу плотностей ионного тока используемых обычно в микрозондах или масс-спектральных микроскопах. В области с двойной штриховкой возможно наложение сигналов сложных молекулярных ионов при низком разрешении по массе.

Если пренебречь возможным перекрытием пиков, то порог чувствительности для некоторого элемента в матрице обратно пропорционален току первичных ионов I_p , попадающему на образец. На фиг. 1 и 13 показано, как изменяется порог чувствительности в зависимости от различных параметров, влияющих на ток первичных ионов. Приведенные здесь значения порога чувствительности основаны на экспериментальных данных автора обзора, полученных в типичных для анализа условиях, когда первичными частицами служат ионы O_2^+ . Область с простой штриховкой на фиг. 13 вблизи линии 5 мА/см^2 соответствует диапазону плотностей токов первичных частиц, обычно применяемых в установках типа ионного микрозонда или масс-спектрального микроскопа. Область с двойной штриховкой отвечает условиям, при которых существенно наложение линий сложных молекулярных ионов, и необходимо позаботиться об идентификации пиков по m/e . Истинное положение или высота этой области зависит как от матрицы образца, так и от разрешения по массам и чувствительности масс-анализатора. Для микроанализа поверхности, т. е. исследования областей диаметром $< 3 \text{ мкм}$, методами ионного зонда или масс-спектрального микроскопа минимально детектируемый уровень сигнала выше уровня, при котором становится важным перекрытие пиков молекулярных ионов (фиг. 13); следовательно, если требуется

осуществить только общий анализ малых участков твердого тела, то высокое разрешение по массам не обязательно. Если же интересоваться следами элементов в сложных матрицах, то необходимо иметь масс-анализатор с высоким разрешением по массам.

В. Анализ следов элементов

Предполагаемый порог чувствительности метода ВИМС для многих элементов близок к 10^{-9} . Но для обеспечения общего порога чувствительности такого порядка на практике необходимо использовать (как видно из сказанного в разд. III, п. «Б») масс-анализаторы с высоким разрешением и высокой чувствительностью к относительному содержанию и, кроме того, контролировать ряд эффектов, о которых говорится ниже.

Большая часть вторичных ионов выходит из нескольких наружных атомных слоев твердого тела, а поэтому вещество, адсорбированное на поверхности, выступает в спектре как важный компонент твердого тела или его поверхности. Среда, окружающая образец, обычно содержит молекулы углеводородов, H_2 , N_2 , O_2 , H_2O , CO_2 и CO . Поэтому обнаружение в матрице следов таких элементов, как C , N , H и O , оказывается весьма сложным в том случае, если не приняты специальные меры для сведения к минимуму их влияния. Меры эти таковы: проведение измерений в сверхвысоком вакууме, свободном от углеводородов, применение криогенной и геттерной откачки объема вблизи образца и работа при высоких плотностях тока первичных ионов, при которых скорость удаления поверхностных слоев в результате распыления намного больше скорости поступления частиц загрязнений. При давлении 10^{-8} мм рт. ст. скорость прихода на мишень атомов или молекул остаточных газов приблизительно равна скорости поступления ионов первичного пучка с плотностью тока $\sim 10^{-8}$ mA/cm^2 .

Источниками загрязнений служат также поверхности, расположенные вблизи мишени, на которые попадает значительное количество распыленного вещества. Часть этого вещества в результате испарения или распыления вторичными и отраженными ионами может возвращаться на мишень. Это так называемый «эффект памяти», и его значение в конкретном анализе зависит от предыстории образца. Данный эффект наиболее значителен в приборах, где используются большие токи первичных ионов, а вытягивающие линзы расположены вблизи поверхности изучаемого образца.

Чтобы предупредить внедрение в образец того элемента, содержание которого определяется, особенно важна химическая чистота первичного ионного пучка. При типичных условиях (скорость распыления образца, пробег и разброс по пробегам

первичных ионов) и в предположении, что распыление продолжается достаточно долго, для того чтобы воздействовать на уже легированную зону, а основным источником ионов примеси является обратное распыление ранее внедренных частиц, присутствие в первичном ионном пучке 10^{-6} загрязнений должно проявиться как объемная примесь с атомной концентрацией $\sim 10^{-7}$. Чтобы гарантировать чистоту первичного ионного пучка и исключить возможность осложнений на уровне следов элементов, желательно осуществлять сепарацию пучка первичных ионов по массе.

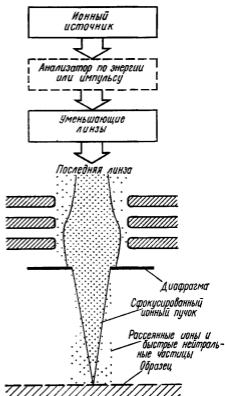
Чтобы уменьшить влияние загрязнения поверхности остаточными газами, при анализе объемного состава твердого тела обычно пользуются первичными ионными пучками с высокой плотностью тока. При этом область малой плотности тока, т. е. периферийная часть пучка, дает основной вклад во вторично-



Фиг. 14. Микрофотография поверхности Al, облучаемой ионами Ag^+ , полученная путем регистрации ионов Al^+ [101].

Снимок сделан в масс-спектральном микроскопе фирмы CAMECA Instruments и показывает усиление выхода ионов из периферийной области первичного пучка обусловленное адсорбцией O_2 из атмосферы остаточных газов. Микрофотографии в ионах O^+ или AlO^+ имеют такой же вид.

ионный сигнал того элемента, который присутствует одновременно как в остаточном газе, так и в твердом теле в виде микропримеси. Этот эффект отчетливо виден на микрофотографии, приведенной на фиг. 14. Эта микрофотография получена на масс-спектральном микроскопе фирмы CAMECA Instruments и изображает участок поверхности алюминия, облучаемый ионами Ag^+ . Светлое кольцо на этой фотографии обусловлено усилением



Фиг. 15 Компоненты сфокусированного ионного пучка, связанные с рассеянными ионами и нейтральными атомами.

эмиссии ионов Al^+ из периферийной области первичного ионного пучка, вызванным адсорбцией кислорода. На периферии скорость адсорбции остаточных газов превышает скорость их распыления. К подобному эффекту может привести не только загрязнение атомами остаточных газов (обычно наиболее существенное), но и любые иные источники поверхностных загрязнений, действующие во время измерений. Для установок ВИМС, основанных на обычной методике масс-спектрометрии, указанная проблема более важна, чем для масс-спектральных микроскопов (разд. III, п. «А»). В последнем случае можно в плоскости изображения поместить вырезающую диафрагму так, чтобы отбирать лишь ионы, выходящие из средней, эффективно распыляемой части мишени, где равновесная поверхностная концентрация адсорбированных загрязнений минимальна.

Другой эффект, в известной мере аналогичный рассмотренному выше эффекту периферийной области пучка, поясняется схемой, представленной на фиг. 15. Он связан с облучением большой площади образца быстрыми нейтральными атомами,

образующимися в результате перезарядки при столкновениях первичных ионов с атомами, а также рассеянными ионами, возникающими при фокусировке первичного ионного пучка на мишень. Размер облучаемой этими частицами области определяется ограничивающими диафрагмами на пути ионного пучка и обычно превышает 250 мкм. Роль этого эффекта зависит от давления остаточных газов, конструкции линз, расположения и размеров диафрагм и геометрического устройства электродов колонны. Такая нефокусированная часть облучающего мишень потока непосредственно не зависит от сфокусированного ионного тока, поступающего на образец, но в основной своей части определяется полным потоком ионов в колонне.

В микронзондовом варианте метода ВИС эти эффекты гораздо более серьезны, нежели в масс-спектральных микроскопах. Но к существенным ошибкам при анализе с применением микронзонда они приводят только в том случае, когда большая площадь, облучаемая нефокусированной частью пучка, заметно отличается по составу от анализируемой точки. При диаметре пучка, равном нескольким микрометрам, нефокусированный компонент может облучать большую площадь поверхности образца и составлять более 1% ионного потока. Особенно неблагоприятные условия возникают, если детали колонны формирования первичного пучка (ионный источник, линзы, отражатель, диафрагмы) размещены на одной оси, пересекающейся с осью анализатора вторичных частиц. Этот эффект можно сильно ослабить, если отклонить первичный пучок от оси прибора и диафрагмировать его вблизи самого образца.

Другой метод, использованный автором обзора и пригодный при объемном анализе в условиях, когда поверхность образца неоднородна по составу или загрязнена элементами, присутствие которых в объеме и исследуется, заключается в нанесении на поверхность пленки слоя высокочистого углерода (или другого элемента, отсутствующего в объеме и не представляющего интереса в проводимом анализе) толщиной 200—500 Å. В анализируемой точке этот слой может быть легко удален первичным пучком большой плотности. В то же время «хвост» малой плотности тока на краях пучка и нефокусированные компоненты первичного пучка будут попадать на поверхность из чистого углерода, и, следовательно, области поверхности, отличные от центральной, не дадут какого-либо вклада в сигнал.

Г. Ионное изображение

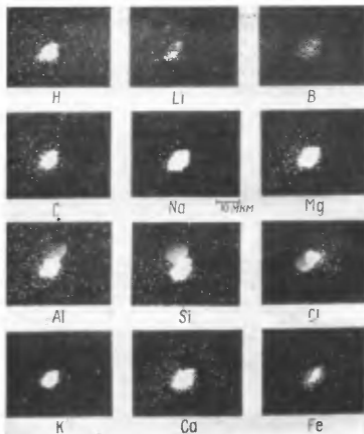
Вторично-ионное изображение, дающее двумерную картину размещения элемента по поверхности, может быть получено либо методом масс-спектрального микроскопа, либо методом сканирующего микронзонда. Различные факторы, влияющие на по-

верхностное разрешение при этих двух методах, анализируются в работах Слодзяна [27, 28, 125] и Либла [102, 113, 126].

В масс-спектральных микроскопах разрешение по поверхности не зависит от размеров первичного ионного пучка; оно определяется абберациями оптики анализатора вторичных ионов и хроматическими абберациями, обусловленными разбросом вторичных ионов по энергиям. Если улучшать разрешение введением фильтра энергий, то снижается «светосила» прибора (число регистрируемых вторичных ионов, приходящихся на одну первичную частицу). В масс-спектральных микроскопах достигнуто поверхностное разрешение ~ 1 мкм [50, 117, 123].

В приборах со сканирующим микрозондом поверхностное разрешение ограничено диаметром первичного пучка, а потому определяется качеством системы, фокусирующей первичный пучок. При высокой степени фокусировки (пучки диаметром менее 1 мкм) значительный вклад в полный поток первичных частиц, падающих на образец, может составить нефокусированный компонент (разд. III, п. «В») и, следовательно, должны быть приняты меры для его устранения. Светосила прибора такого типа остается постоянной при любом поверхностном разрешении, так как она определяется анализатором вторичных ионов, а не размерами первичного пучка. В микрозондовых приборах было достигнуто разрешение 1—2 мкм [31, 102]. Предельное разрешение, которое можно надеяться получить в приборах с вторичной ионной эмиссией, — порядка 100 Å. Это ожидаемое значение — физический предел, обусловленный характеристиками каскадов столкновений, перемешиванием в приповерхностных слоях, вызываемым первичными ионами, и средней глубиной выхода вторичных ионов. Однако практически из-за ограниченной выходной интенсивности источника первичных ионов и недостаточно высокого качества оптики электростатических линз нижний предел размеров ионного пучка оказывается ~ 1000 Å.

При одинаковом поверхностном разрешении и при одинаковых плотностях первичного тока масс-спектральный микроскоп требует для получения ионного изображения большой площади (например, 200×200 мкм²) меньше времени, чем сканирующий микрозонд. Дело в том, что в микроскопе информация собирается одновременно от всех точек поверхности, а не последовательно от точки к точке. Но если интересоваться малыми участками (20×20 мкм²), то время формирования изображения, получаемого при помощи микрозонда, оказывается таким же, как и в масс-спектральном микроскопе, или даже меньшим. Это объясняется большим усилением в регистрирующей системе микрозондовых устройств (электронный умножитель и ЭЛТ с модуляцией яркости) и сравнительно низкой чувствительностью фотоэмульсий, применяемых для регистрации изображений.



Фиг. 16. Вторично-ионные микрофотографии, полученные при помощи ионного микрозонда для ряда элементов, присутствующих в пыльнке размером 6 мкм [127].

При анализе малых площадей сканирующий микрозонд дает еще два преимущества: меньше участок поверхности, испытывающий возмущение, а изображение, получаемое на экране ЭЛТ, сразу же пригодно для анализа. Пример такого рода ионных изображений малого объекта приведен на фиг. 16. Это изображения пыльнки размером 6 мкм [127], полученные при помощи ионного микрозонда фирмы ARL с малозумящим ионным детектором, способным регистрировать отдельные ионы. Время выдержки, необходимое для получения микрофотографии (пленка фирмы Polaroid, съемка с экрана ЭЛТ), состав-

ляет от 1 с до 3 мин в зависимости от концентрации и вторично-ионных характеристик элемента в образце. Концентрации H, Li и B в пылинке составляли приблизительно 0,01, 0,002 и 0,001 % вес.

Д. Требования к первичному ионному пучку

Первичный ионный пучок играет очень важную роль в приборах ВИМС; поэтому целесообразно остановиться на некоторых желаемых характеристиках пучка и системы его формирования, о которых ранее не говорилось. Эта система должна создавать сфокусированный и стабильный пучок ионов инертного газа (например, Ar^+), а также положительных и отрицательных ионов химически активного газа (например, O_2^+ и O^-). Ионы активных газов нужны при объемном анализе твердого тела [52, 77], а при облучении отрицательными ионами снижается роль зарядки поверхности [128].

Накопление заряда на поверхности зависит от рода первичных ионов, их заряда, энергии и плотности тока, размеров облучаемой области, а также проводимости и толщины слоя диэлектрика. Локальные изменения потенциала поверхности могут вызывать ряд нежелательных эффектов: смещение пучка, миграцию элементов в имплантированной зоне (разд. IV и разд. V, п. «Б»), а также изменение энергии вторичных ионов и уменьшение эффективности их собирания вследствие искажения вытягивающего ионы поля в непосредственной близости от поверхности образца. Расчет влияния зарядки поверхности на траектории вторичных ионов, выбиваемых из диэлектриков, проведен в работе Ричардса и др. [129].

В ВИМС существует несколько способов уменьшения образования положительного заряда на поверхности: облучение ее широким потоком электронов, которые эмиттируются расположенным неподалеку термокатодом [25], облучение пучками отрицательных ионов [128], повышение давления кислорода вблизи образца до 10^{-4} мм рт. ст. (предложено Бланшаром). При исследовании объема диэлектриков (в отличие от тонких диэлектрических пленок на проводнике) для эффективного отбора вторичных ионов в анализатор необходимо создать между образцом и электродом, вытягивающим вторичные ионы, надлежащий градиент электрического поля. С этой целью на поверхность диэлектрика наносят проводящую пленку или накладывают металлическую сетку.

Газоразрядные источники, используемые обычно для получения первичных ионов, сильно повышают давление газов в объеме прибора; поэтому крайне желательно предусмотреть дифференциальную откачку системы формирования пучка.

Сепарация первичных ионов по массам важна для очистки пучка, но не только от инородных элементов, а и от молекулярных частиц, что необходимо для определения характеристик каскадов столкновений и их влияния на разрешение по глубине и перемешивание атомов в приповерхностном слое (разд. V). Кроме того, система формирования первичного пучка должна позволять развертывать его в растр для однородного распределения первичного потока по поверхности, что необходимо при изучении профилей концентрации примеси. Наконец, при анализе микрообластей желательна иметь возможность визуально наблюдать за поверхностью образца вблизи места попадания ионного пучка посредством высококачественной оптической системы с большим увеличением.

Е. Масс-спектрометрический анализ нейтральных распыленных частиц

При распылении большинства материалов доля частиц, выходящих из мишени в виде нейтральных атомов, значительно выше, чем выходящих в виде ионов. Поэтому естественным развитием и дополнением ВИМС является метод ионизации и последующего анализа выбитых нейтральных частиц. Такой метод получил название масс-спектрометрии *ионизованных нейтральных атомов* [44]. Одним из его преимуществ является то, что нейтральные частицы можно ионизовать за счет такого процесса, который не зависит ни от матрицы, ни от свойств поверхности образца. Основные же недостатки масс-спектрометрии ионизованных нейтральных атомов — то, что ионизируются все частицы, присутствующие в газовой среде прибора, а эффективность отбора ионизованных частиц в анализатор значительно меньше, чем в ВИМС. Если доля ионов среди выбитых вторичных частиц $\gamma_{\text{д}}^{\pm}$ превышает 10^{-4} (что выполняется для большинства элементов и матриц), то масс-спектрометрия ионизованных нейтральных атомов не может конкурировать с ВИМС по абсолютной чувствительности $S_{\text{д}}^{\pm}$. Некоторые важные и привлекательные особенности метода продемонстрированы в работах Коберна и др. [130—133], а Хониггом [44] опубликован обзор по вопросу о масс-спектрометрии ионизованных нейтральных атомов.

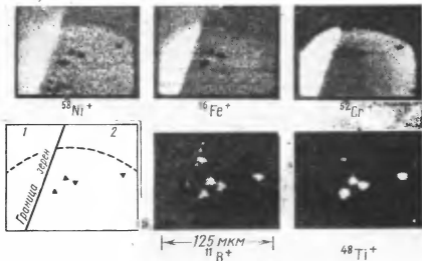
Нейтральные частицы, выбитые из мишени газовыми ионами из разряда, ионизируются вслед за тем электронным ударом, путем перезарядки или за счет пеннинговского процесса в газоразрядной плазме. Чувствительность метода и целесообразность его применения зависят от эффективности отбора образовавшихся ионов и от того, оптимизованы ли условия разряда так, чтобы вероятность ионизации анализируемых нейтральных ча-

стиц была больше вероятности ионизации всех других частиц газового разряда. В ранней работе Хонига [8] для распыления и ионизации использовался разряд постоянного тока при низком давлении. В этих условиях пик основных ионов разряда был весьма интенсивен, что вызывало существенное перекрытие пиков в масс-спектре и тем самым ограничивало возможности использования метода.

Коберн и Кей [130—132], а также Оксер и Герхард [134] исследовали распыление и ионизацию нейтральных атомов в высокочастотном разряде в инертных газах. Они показали, что такой метод имеет практическую ценность. Разброс по энергиям ионов, отбираемых из источника с высокочастотным тлеющим разрядом, не превышает 1 эВ, и для их разделения по массам эффективно использовался квадрупольный анализатор без предварительного фильтра энергий [133]. Коберн и Кей установили, что нейтральные атомы ионизуются в основном за счет пеннинговского механизма [131]. Эффективность ионизации нейтральных частиц в этом случае лишь слабо зависит от природы частиц и совсем не зависит (в противоположность методу ВИМС) от типа матрицы и условий на поверхности образца. Следовательно, относительные ионные сигналы с достаточно хорошим приближением равны относительным концентрациям соответствующих элементов в матрице. При использовании образцов с большой поверхностью (~ 10 см²) в этом приборе удалось регистрировать атомные концентрации элементов на уровне 10^{-6} [133]. Типичные значения скоростей распыления лежат в интервале от 10^{-2} до 10 моноатомных слоев в секунду, причем с равным успехом могут анализироваться как проводники, так и диэлектрики. Таким образом, не давая сведений о распределении вещества по поверхности, метод масс-спектрометрии тлеющего разряда позволяет определять химический состав поверхности и объема, а также дает возможность измерять распределение элемента по глубине. Метод имеет ряд привлекательных особенностей, которые делают целесообразным его дальнейшее развитие.

IV. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Коэффициент вторичной ионной эмиссии S_{\pm}^{\pm} зависит от целого ряда факторов, таких, как состояние поверхности образца, природа его матрицы, и различных эффектов, вызываемых первичным пучком (разд. II, п. «Б»). Следовательно, сопоставление интенсивностей вторичных ионов данного элемента из различных точек поверхности образца не всегда непосредственно отражает распределение этого элемента по поверхности. При оценке такого рода данных и особенно при интерпретации



Фиг. 17. Ионные микрофотографии границы зерен на образце из инконеля, сделанные (автором главы) после предварительного облучения образца широким пучком ионов $^{16}\text{O}^-$ с энергией 18,5 кэВ.

Край области, подвергавшейся такому облучению, отмечен штриховой линией, граница зерен — сплошной, а включения, обогащенные Ti, — треугольничками. Вторичная ионная эмиссия с поверхности зерна 1 усилилась значительно больше, чем с поверхности зерна 2.

ионного изображения поверхности необходимо соблюдать осторожность. Это иллюстрируется данными фиг. 17, где приведены ионные микрофотографии образца из сплава инконель. Относительное содержание Ni, Fe и Cr в каждом зерне сплава одно и то же, но абсолютные значения коэффициента ионной эмиссии этих элементов от двух зерен существенно различаются (более чем в 3 раза). Эти изменения вызваны эффектами, зависящими от химической природы и кристаллической структуры материала, а также от относительной ориентации зерен на поверхности. К таким эффектам относятся каналирование первичных ионов, индуцированная облучением рекристаллизация [135], различия в концентрации внедренного кислорода и различия в угловом распределении вторичных ионов, выбитых из по-разному ориентированных зерен сплава. Относительные изменения интенсивности ионов при переходе от одного зерна к другому приблизительно одинаковы для всех элементов. Если измеряемые интенсивности в каждой точке отнести к интенсивности ионов основного элемента, то разница между зернами сглаживается или совсем исчезает. Наблюдения такого рода показы-

вают, что любые количественные оценки следует основывать не на абсолютных значениях коэффициента S_A^{\pm} , а на относительных значениях выхода различных ионов из анализируемой точки.

Точность и воспроизводимость результатов измерений относительных коэффициентов ионной эмиссии в ВИМС оказывается весьма удовлетворительной (в контролируемых условиях $\leq 5\%$). Если необходимая точность не обеспечивается, то нет смысла и говорить о количественном анализе. Все модели вторичной ионной эмиссии, рассмотренные в разд. II, п. «А», кроме предложенной Андерсеном и Хинтхорном [78], имеют ограниченное применение в анализе ВИМС. Андерсен же и Хинтхорн, чтобы фиксировать параметры модели, необходимые для расчета относительной концентрации атомов по интенсивности вторичных ионов, пользовались методом внутреннего эталонирования (методом коэффициентов относительной чувствительности, когда известны концентрации двух или нескольких элементов в образце). Такой метод был более или менее успешно применен для многих материалов от минералов до сплавов металлов. Авторы работы [78] считают, что он позволяет анализировать следы почти всех элементов в любых твердых матрицах, давая значения концентрации, отличающиеся от истинных не более чем примерно в 2 раза.

Принимая во внимание сложность явления вторичной ионной эмиссии и существенные различия приборов ВИМС, трудно создать чисто теоретическую модель, пригодную для любых установок, образцов и условий анализа. Например, приборы ВИМС не собирают все вторичные ионы и не обеспечивают прохождения через анализатор всегда одной и той же доли ионов. Это связано с зависимостью пропускания анализатора от начальной энергии частиц. Оказывается слишком много переменных для того, чтобы можно было правильно рассчитать все чисто теоретически. Поэтому любой метод количественных оценок должен содержать минимум переменных параметров и быть пригодным для каждого прибора ВИМС. Такой метод обязательно будет эмпирическим или полуэмпирическим по своему характеру и потребует эталонов для определения чувствительности к тому или иному элементу.

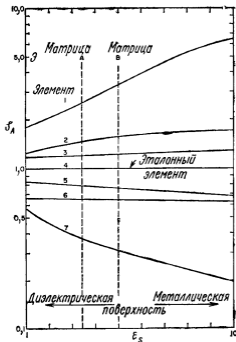
Чтобы успешно проводить количественный анализ методом, основанным на градуировке по эталону (да и вообще любым методом), важно стандартизировать рабочие параметры прибора: сорт первичных ионов, их ток, плотность тока и энергию, окружение образца, эффективность детектирования и энергетическую полосу пропускания анализатора вторичных ионов. Только тогда, когда эти условия фиксированы, приобретают какой-то смысл результаты анализа с использованием коэффициентов

относительной чувствительности к элементам, полученных для эталонов близкого к образцу состава. Если скомбинировать равенства (1) и (2) из разд. I и поделить результат на такое же соотношение для эталонного элемента, чтобы исключить константы, то мы получим

$$\frac{i_A^\pm C_A^{-1}}{i_{\text{эт}}^\pm C_{\text{эт}}^{-1}} = \frac{\gamma_A^\pm}{\gamma_{\text{эт}}^\pm} = \mathcal{P}_A, \quad \mathcal{P}_{\text{эт}} = 1,00, \quad (4)$$

где i_A^\pm и $i_{\text{эт}}^\pm$ — сигналы вторичных ионов, а C_A и $C_{\text{эт}}$ — атомные концентрации элемента A и эталонного элемента в матрице. Пользуясь коэффициентами относительной чувствительности \mathcal{P}_A , найденными таким образом, можно по измеренным ионным сигналам для анализируемого образца вычислить относительную атомную концентрацию элемента в нем: $(i_A^\pm/i_{\text{эт}}^\pm) \mathcal{P}_A^{-1} = C_A/C_{\text{эт}}$. Все относительные атомные концентрации можно нормировать к 100%, и тогда мы получим состав матрицы в атомных процентах при условии, что порог чувствительности установки ВИМС достаточен для регистрации всех основных компонентов образца. Метод, описанный выше, в различных вариантах применялся для объемного анализа различных матриц [127]. В общем точность такого количественного анализа должна составлять $\sim 10\%$. Но при таком методе предъявляются весьма жесткие требования к эталонам и к однородности исследуемого образца. Точность подобных измерений, естественно, не выше, чем точность эталона или однородность образца.

Создать эталоны для любых матриц, какие только могут встретиться, невозможно. Поэтому необходимы эмпирические способы, которые позволяли бы по данным для нескольких эталонных образцов определять коэффициенты чувствительности \mathcal{P}_A для любой матрицы. Величина \mathcal{P}_A будет зависеть от параметра ϵ_s , характеризующего электронные свойства эмиттирующей ионы поверхности. Общий характер зависимости $\mathcal{P}_A(\epsilon_s)$ показан на фиг. 18. Такого рода данные получены автором для ряда образцов, различающихся составом матрицы, но содержащих один и тот же эталонный элемент. Простейший способ оценки ϵ_s состоит в нахождении $\epsilon_s = k(\mathcal{P}_1/\mathcal{P}_2)$, где k — произвольная постоянная, а \mathcal{P}_1 и \mathcal{P}_2 — коэффициенты относительной чувствительности для элементов 1 и 2, так что отношение \mathcal{P}_1 к \mathcal{P}_2 зависит от матрицы. Информацию об ϵ_s , содержащуюся в спектрах вторичных ионов, дают также отношения вторичных ионов M^{2+}/M^+ , MO^+/M^+ , MN^+/M^+ . Стандартизовав условия функционирования установки и собрав экспериментальные данные типа показанных на фиг. 18 для эталонных образцов, уже можно извлекать из сигналов вторичных ионов достаточно точ-



Фиг. 18 Зависимость коэффициентов S_A относительной чувствительности к разным элементам от типа поверхности образца.

Данные подобного рода могут быть получены на любой установке ВИМС с каким-нибудь набором эталонных образцов. Задав величину ϵ_s для данной матрицы, можно найти значения S_A , необходимые для вычисления относительного выхода вторичных ионов, например, при сравнении величин S_A для элементов 1-7 в матрицах А и В.

ную количественную информацию почти при любой матрице (если только для нее известна величина ϵ_s).

При определении величины ϵ_s следует отдавать предпочтение тем способам, которые основаны исключительно на информации, содержащейся в спектрах вторичных ионов или отношениях величин пиков этих ионов в спектре для неизвестного образца, т. е. информации типа отношений интенсивностей ионов M^{2+}/M , MO^+/M^+ , MN^+/M^+ (или любых других), зависящих от ϵ_s , но не зависящих от концентрации элементов. Кроме того, величину ϵ_s можно рассчитать исходя из отношений ионных сигналов и концентраций двух или более компонентов, для которых $S_A/S_{A'}$ зависит от матрицы. Подобный метод пригоден при обнаружении следов элементов в хорошо известной матрице. И наконец, можно просто выбрать величину ϵ_s , руководствуясь исключительно аналитическим опытом и интуицией. Такой способ не так уж плох, как могло бы показаться. По крайней мере исключаются грубые ошибки (фиг. 18).

Анализ твердого тела описанными выше методами, выполненный автором при облучении ионами кислорода, дал хорошие результаты. Именно: единственный набор коэффициентов чувствительности позволяет определять концентрации с ошибкой

не более чем в 2 раза для большинства элементов в ряде весьма различающихся матриц (Al_2O_3 и сплавы на основе Zr, Fe и Ni). Любая модель, которая вводит в коэффициенты относительной чувствительности поправку на влияние матрицы, может лишь улучшить результаты. Привлекательные стороны описанного выше подхода таковы: простая модель, которую можно использовать в любом приборе независимо от каких-либо теоретических или физических констант и которая основывается исключительно на эталонах и измерениях в данном приборе.

Выше основной упор мы делали на анализ объемного состава твердых тел, а не тонких поверхностных слоев. Поскольку объемный состав твердых мишеней можно задать достаточно точно, они и служат эталонами для проверки количественных моделей. Для поверхностных пленок толщиной менее 50 Å эталоны либо вообще невозможно, либо очень трудно изготовить. Следовательно, количественные данные для внешних 50 Å можно получить лишь так же, как и в случае объемного образца, когда нет эталона.

Точность любых количественных оценок, не основанных на прямом сравнении образца с эталоном, зависит от того, насколько значительно в данной матрице фракционирование элемента в объеме и на поверхности, происходящее в результате распыления и внедрения ионов. Явление обогащения или обеднения поверхности определенными элементами исследовали Тарнг и Венер [136], а также Далгрэн и Мак-Кланахан [137]. Фенг и Чен [138] отмечают, что облучение слоя соединения MoS_2 медленными ионами Ar^+ сопровождается отчетливо выраженным избирательным распылением и образованием на поверхности островков металлического молибдена. Вопрос о таком избирательном распылении и его роли в методах диагностики поверхности рассматривается в работе Хонига [44]. Он приходит к выводу, что распыленные частицы несут информацию, отражающую состав глубоких слоев образца и не искаженную фракционированным внешним слоем. Другой эффект — фракционирование элемента в имплантированном слое, зависит от свойств матрицы, составляющих ее элементов и их подвижности, химической природы внедренных частиц и градиента электрического поля, устанавливающегося в образце в результате зарядки (разд. V, п. «Б»). Результаты, полученные методом ВИС с многочисленными и разнообразными образцами, показывают, что в большинстве случаев этот эффект существенно не угрожает точности анализа; тем не менее иногда наблюдается аномальное поведение образцов, которое можно удовлетворительно объяснить лишь фрагментацией элемента в имплантированном слое.

На результаты анализа могут неблагоприятно повлиять два таких фактора, не зависящих от свойств матрицы, как топография поверхности и ее зарядка. Топографические изменения в пределах микрометра (имеющиеся на образце или возникающие под действием облучения) могут изменить относительную эффективность сбора в масс-анализатор ионов с различной начальной энергией, поскольку эта эффективность очень чувствительна к начальной энергии и углу вылета вторичных частиц. Зарядка поверхности, вызываемая первичным ионным пучком, также может влиять на собирание вторичных ионов из-за возникающего в непосредственной близости от поверхности мишени искажения поля, вытягивающего ионы. Названные эффекты незначительны или вообще несущественны в случае проводящих образцов, металлографически отполированных; но в других случаях подобные источники ошибок и вариаций должны быть обязательно рассмотрены.

V. ГЛУБИННЫЕ ПРОФИЛИ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ

При исследовании распределения того или иного элемента по слоям, параллельным поверхности образца, для обнажения глуболежащих слоев твердого тела *in situ* в большинстве методов анализа поверхности (не только ВИМС) применяют распыление ионами. При этом разрешение по глубине, обеспечиваемое выбранным методом анализа поверхности, оказывается не очень существенным, поскольку разрешение будет определяться в основном перемешиванием в приповерхностных слоях и другими процессами, сопровождающими травление поверхности.

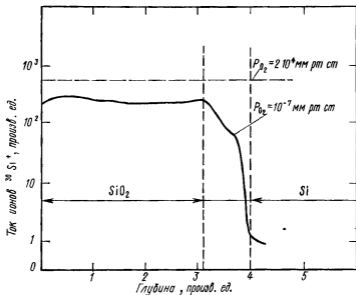
Разрешение по глубине, обеспечиваемое при данном методе определения профилей концентрации, можно характеризовать тем уширением профиля тонкого поверхностного слоя или резкой границы раздела между двумя различными материалами, которое обусловлено самим процессом измерения. Если толщина слоя (или глубина залегания границы раздела) превышает примерно $2R_p$, то из-за различных факторов, вызывающих уширение измеряемого профиля концентрации (приборных и ионноматричных эффектов), распределение для тонкого слоя оказывается близким к нормальному распределению со среднеквадратичным отклонением σ_R . За разрешение по глубине можно принять величину σ_R для этого распределения. Если слой толстый, то среднеквадратичное отклонение σ_M экспериментально наблюдаемого (измеренного) профиля связано с σ_R и σ_T соотношением $\sigma_M^2 = \sigma_R^2 + \sigma_T^2$, где σ_T — среднеквадратичное отклонение истинного распределения слоя. При $\sigma_M \gg \sigma_T$, например в

случае профиля тонкого слоя, величина σ_m приблизительно равна разрешению σ_R метода по глубине.

Если принять, что измеренный профиль тонкого слоя описывается нормальным распределением, то можно рассмотреть и случай уширения границы раздела, и его связь с разрешением по глубине. Это разрешение можно вычислить по профилю ступенчатого изменения концентрации (ширина ступени $\gg \sigma_R$), когда форма истинного края ступени похожа на кривую интегрального нормального распределения со среднеквадратичным отклонением σ_t . Если концентрация изменяется резко ($\sigma_t \approx 0$), то разрешению по глубине σ_R соответствует величина σ_m , половина расстояния между глубинами, отвечающими 84 и 16% измеренной на опыте высоты ступени. В случае граничной области со значительной собственной шириной (т. е. со значительным σ_t) разрешение по глубине дается формулой $\sigma_R = (\sigma_m^2 - \sigma_t^2)^{1/2}$, причем нужно учитывать ошибки в величинах σ_m и σ_t . Случай профиля слоя с существенным σ_t можно рассчитать аналогично.

Все сказанное в данном разделе касается самых основных физических или приборных эффектов, связанных с травлением поверхности ионным пучком и проблемой распыления ионами без искажения профиля концентрации. Поэтому многое из сказанного относится к любому из методов анализа поверхности с использованием ионного травления.

Измерение профилей методом ВИМС сводится к регистрации сигнала вторичных ионов интересующего нас элемента как функции времени распыления. В случае однородной матрицы это время, выполнив соответствующие градуировочные измерения (распыление пленки известной толщины, измерения глубины кратера, коэффициентов распыления и т. д.), можно пересчитать в глубину залегания элемента. Изменение интенсивности вторичных ионов не всегда отражает относительное изменение концентрации элемента (разд. II, пп. «Б» и «Г», разд. IV); поэтому нужна осторожность при интерпретации глубинных профилей, особенно вблизи самой поверхности, т. е. когда глубина меньше $R_p + 2\Delta R_p$ (разд. II, п. «Г»), а также пленок, состоящих из различающихся по составу слоев, или матриц с неоднородным распределением следов элементов, которые способны даже при малой концентрации сильно повлиять на вторично-эмиссионные свойства образца. В последнем случае для получения результатов, отражающих реальную ситуацию, следует обработать измеренные профили так, как это делается при количественной интерпретации интенсивности вторичных ионов (разд. IV). Если это невозможно, нужно попытаться по крайней мере проградировать интенсивность вторичных ионов



Фиг. 19. Зависимость тока вторичных ионов от глубины для образца $\text{SiO}_2\text{—Si}$ [142]

Первичные ионы — N_2^+ с энергией 10 кэВ, скорость распыления — менее 5 Å/с. Штриховой и сплошной линиями проведены профили концентрации, полученные при парциальных давлениях кислорода вблизи мишени $2 \cdot 10^{-4}$ и 10^{-7} мм рт. ст. Адсорбция кислорода приводит к исчезновению различий в эмиссии ионов Si^+ из фаз SiO_2 и Si .

изучаемого элемента по одному или нескольким элементам, равномерно распределенным в пленке. В общем абсолютная интенсивность вторичных ионов дает прямую информацию о распределении элемента по глубине лишь при малых концентрациях примеси в аморфной или монокристаллической матрице с равномерно распределенными основными компонентами и лишь при глубинах под поверхностью, превышающих 50 Å.

Адсорбция кислорода на поверхности образца, как правило, приводит к увеличению и стабилизации коэффициента вторичной ионной эмиссии [28, 139]. В результате чувствительность к данному элементу повышается, а влияние матрицы уменьшается или полностью исчезает, что позволяет с большей точностью пользоваться амплитудой пика вторичных ионов как простой мерой концентрации элемента. В ряде случаев адсорбция O_2 устраняет и зависимость коэффициента ионной эмиссии от ориентации кристалла [82, 140].

Бланшар и др. [141, 142] продемонстрировали целесообразность применения такой методики для аналитических

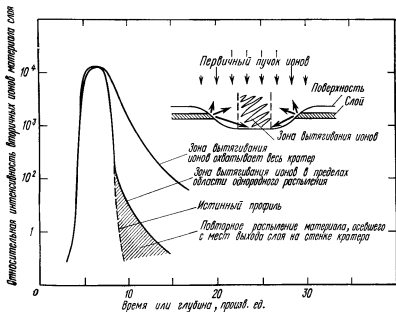
приложений. Их результаты [142] для границы раздела $\text{SiO}_2\text{—Si}$ приведены на фиг. 19. Резкое уменьшение интенсивности тока ионов $^{30}\text{Si}^+$ на границе раздела $\text{SiO}_2\text{—Si}$ не наблюдается при парциальном давлении кислорода $2 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. и скорости распыления менее $5 \text{ А} \cdot \text{с}^{-1}$. В этих условиях амплитуда пика $^{30}\text{Si}^+$ остается постоянной и одинакова для обеих фаз (SiO_2 и Si). Горизонтальной штриховой линией на фиг. 19 схематически отмечены результаты наблюдений Бланшара и др. [142] при давлении O_2 , равном $2 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст.

Пригодность метода ВИМС для определения глубинного профиля наряду с его высокой чувствительностью к большинству элементов делают его весьма привлекательным как метод изучения тонких пленок, ионной имплантации и диффузии. Факторы, существенные при проведении глубинного анализа методом ВИМС, рассматриваются, в частности, в работах Хофкера и др. [143] и Шульца и др. [144]. Эти факторы могут быть разделены на две группы: приборные и обусловленные особенностями сочетания ион — матрица.

А. Приборные факторы, влияющие на разрешение по глубине при измерении профилей концентрации

Получить при методе ВИМС надежные сведения о глубинном профиле можно лишь в том случае, если поддерживается постоянная интенсивность тока первичных ионов и обеспечивается однородность плотности тока пучка в той части поверхности, из которой в масс-анализатор отбираются вторичные частицы. В стационарном сфокусированном ионном пучке плотность тока, падающего на образец, не постоянна по сечению пучка, а следовательно, и распыление поверхности в этих условиях не может быть равномерным. Если зона, из которой поступает информация, охватывает все сечение первичного пучка, то вклад в сигнал ионов с краев кратера будет искажать профиль концентрации элемента в приповерхностном слое (фиг. 20).

Ошибки такого рода устраняются в ВИМС разными способами в зависимости от конструкции прибора. В устройствах, в которых не предусмотрена возможность определять распределение элемента по поверхности, обычно расфокусируют пучок так, чтобы его сечение было больше анализируемой области, или вырезают при помощи диафрагмы из расфокусированного пучка определенный участок с однородной плотностью тока. Иногда на поверхности мишени помещают тонкую маску из материала, не дающего пиков вторичных ионов, близких к анализируемому, которая ограничивает вторичную ионную эмиссию из областей неоднородной плотности первичного пучка. Гутри и Блюер [145, 146] создавали однородный по глубине кратер



Фиг. 20 Примерный профиль концентрации в приповерхностном слое с указанием различных приборных факторов, которые приводят к искажению профиля по сравнению с истинным распределением

со строго определенными узкими границами, используя в ионном микрозонде фирмы ARL двухлинзовую систему фокусировки пучка. Хотя такой метод имеет ряд преимуществ, он требует очень хорошей фокусировки и стабилизации первичного пучка, причем все-таки не позволяет полностью устранить влияние краев пучка.

Наиболее удовлетворительный способ решения проблемы — электрически развертывать сфокусированный ионный пучок в растр по достаточно большой площади поверхности мишени так, чтобы обеспечить в ее центральной части однородную плотность тока. При этом нужно уделить особое внимание системе развертки пучка: напряжение строчной и кадровой развертки должно изменяться линейно со временем, обратный ход пучка должен бланкироваться или хаотизироваться, а скорость развертки должна быть согласована с размерами пучка, чтобы соседние строки растра перекрывались.

Чтобы полностью использовать достоинства этого метода, необходимо ограничить зону отбора вторичных ионов областью однородной плотности пучка. Осуществить это сравнительно просто в установках ВИМС, которые позволяют получать

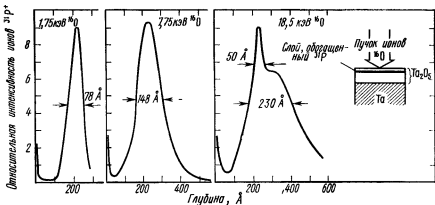
сведения о распределении вещества по поверхности. Так, в масс-спектральных микроскопах (ионный анализатор фирмы SAME-CA Instruments) для отбора информации лишь из заданной области поверхности можно помещать диафрагму в плоскости изображения (разд. III, п. «А»). В сканирующей микрозондовой установке, где первичный ионный пучок малого диаметра разворачивается в растр по поверхности, можно работать в режиме, в котором система детектирования регистрирует вторичные ионы лишь при прохождении лучом выделенного «окна», соответствующего зоне однородной плотности тока.

Даже тогда, когда зона, из которой собирается информация, ограничена областью однородной плотности тока, имеется еще ряд приборных эффектов, приводящих к искажению формы профилей концентрации. В работах Кросета [147] и Бланшара и др. [142] рассматривается эффект обратного осаждения на мишень ранее распыленного вещества материал, распыленный с краев кратера, оседает на его дне (в том числе на поверхности анализируемой зоны) и затем вновь распыляется (фиг. 20). Такой эффект обычно существен лишь при измерении «хвостов» профилей с малой концентрацией и сильно ослабляется, если увеличить крутизну стенок кратера [142, 147]. К аналогичным искажениям профилей концентрации приводят адсорбция остаточных газов или эффекты памяти установки. Добавим, что любой фактор, влияющий на анализ следов элементов методом ВИМС (наложение пиков молекулярных ионов, химическая чистота первичного ионного пучка, влияние несфокусированного компонента и периферийных частей пучка), также может исказить профиль в области малых концентраций (разд. III, п. «В»).

Б. Влияние ионно-матричных эффектов на разрешение по глубине при измерении профилей концентрации

Ряд эффектов, вызывающих ошибки при измерении профилей концентрации, связан с характеристиками каскада столкновений, создаваемого в твердом теле первичным ионом. Два таких эффекта — влияние средней глубины выхода вторичных ионов (разд. II) и перемешивание атомов в поверхностном слое. В большинстве случаев распределение анализируемых частиц простирается на глубину свыше 100 Å. В этих условиях атомные перемещения в приповерхностном слое, внедрение атомов отдачи и иные связанные с матрицей эффекты вносят в искажение профилей концентрации значительно больший вклад, чем глубина выхода вторичных частиц.

Мак-Хью [148], пользуясь методом ВИМС, исследовал влияние энергии первичных ионов на перемешивание атомов в при-



Фиг. 21. Профили концентрации фосфора в пленке Ta_2O_5 , содержащие под поверхностью слой, обогащенный атомами ^{31}P [148].

Профили были получены путем распыления падающим по нормали к поверхности пучком ^{16}O с энергиями 1,75, 7,75 и 18,5 кэВ. Нетрудно видеть, как энергия первичных ионов влияет на форму измеряемого профиля.

поверхностном слое. Образцом служила пленка Ta_2O_5 , содержащая на глубине 230 Å под поверхностью слой толщиной 50 Å, обогащенный фосфором ^{31}P . Регистрировался профиль концентрации фосфора при облучении образца ионами $^{16}O^+$ с энергиями от 1,75 до 18,5 кэВ по нормали к поверхности пленки. Некоторые из результатов этих опытов приведены на фиг. 21. Здесь наблюдается заметное уширение измеряемого профиля ^{31}P при увеличении энергии ионов $^{16}O^+$ свыше 4 кэВ. При энергии 18,5 кэВ измеряемый профиль складывается из двух четко выраженных компонент: профиль исходного слоя, обогащенного фосфором, и распределение атомов отдачи ^{31}P .

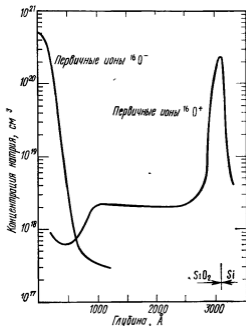
Если начальное распределение фосфора в обогащенном слое известно, то наблюдаемое размытие его границ дает информацию о разрешении метода по глубине. Хониг [44], исходя из данных Мак-Хью, получил, что такое разрешение равно 32 Å при энергии ионов 1,75 кэВ, 45 Å — при 4,25 кэВ и 105 Å — при 7,75 кэВ. В системе $P-Ta_2O_5$ все эффекты, искажающие профиль концентрации, кроме связанных с «вбиванием» атомов отдачи, минимальны [148]. Следовательно, указанные значения разрешения определяются степенью перемешивания атомов отдачи или выбитых атомов в приповерхностном слое и должны относиться к глубинному профилю, измеренному любым методом анализа поверхности, если для удаления слоев используется распыление ионным пучком. Уширение профилей, обусловленное атомами отдачи, наблюдали Шульц и др. [144], изучавшие

методом ВИМС распределение бора, внедренного в кремний, с помощью пучка ионов Ag^+ с энергией 5—50 кэВ.

Основными параметрами, определяющими относительные пробеги частиц в данной пленке, являются энергия первичных ионов, атомный номер Z и масса A бомбардирующих частиц и атомов мишени. Таким образом, измеряемый профиль концентрации должен зависеть от Z и A первичных ионов так же, как от их энергии. Еще один параметр, влияющий на его форму, — угол падения, т. е. угол между первичным ионным пучком и поверхностью мишени (обычно этот угол отсчитывают от нормали к поверхности). Увеличение угла падения приводит к уменьшению средней глубины проникновения частиц относительно поверхности образца и, следовательно, эквивалентно уменьшению энергии первичных ионов.

Кроме того, уширение, или уменьшение крутизны, профиля концентрации может происходить из-за диффузии элементов, вызываемой или усиливаемой радиационными повреждениями в твердом теле, локальным повышением температуры в облучаемой области и сильным электрическим полем, возникающим в результате зарядки поверхности первичным пучком. В общем случае роль всех этих факторов предсказать трудно. Что же касается напряженности поля, то в пленке толщиной 1000 Å при зарядке поверхности до 10 В она может достигать 10^8 В/см. В работе [149] наблюдалась усиленная электрическим полем диффузия атомов ряда элементов в пленке Al_2O_3 . Юз и др. [150] наблюдали миграцию атомов Na в пленке SiO_2 , обусловленную зарядкой поверхности ионным пучком. Результаты работы [150] показаны на фиг. 22. В ней методом ВИМС (облучение велось положительными или отрицательными ионами кислорода) изучался профиль Na, внедренного в SiO_2 . Образование положительного заряда на поверхности пленки при распылении ионами O^+ приводило к миграции натрия от поверхности к границе раздела SiO_2 —Si. При облучении ионами O^- был отмечен противоположный эффект.

Одной однородности плотности первичного ионного тока по поверхности недостаточно для того, чтобы травление образца протекало равномерно. Скорость травления определяется топографией поверхности, чистотой и однородностью образца, что в свою очередь зависит от его состава, физического состояния и кристаллографической ориентации. Вильсон [151] применил для исследования топографии поверхностей, подвергнутых распылению, растровый электронный микроскоп и детально изучил эти эффекты. Как правило, при контролируемых условиях работы установки и состояния образца уширение профиля, связанное с процессом ионного травления, не превышает 10% исследуемой глубины.



Фиг. 22 Профили концентрации натрия в пленке SiO₂, содержащей внедренные атомы этого элемента [150]

Данные получены методом ВИМС с первичными ионами ¹⁶O⁻ и ¹⁶O⁺. Энергия ионов при имплантации натрия была равна 20 кэВ, доза составляла 10¹⁶ ион/см². Отчетливо видна миграция Na происходящая в результате распыления диэлектрической пленки SiO₂ ионным пучком

Внедренные первичные ионы и вызванные ими повреждения решетки мишени могут повлиять на форму профиля концентрации, оказав влияние на коэффициент распыления и вероятность ионизации распыленных частиц. Но если ионное травление осуществляется частицами с энергией ~100 эВ/ат. ед. массы, то изменения матрицы вследствие внедрения ионов ограничены поверхностным слоем толщиной ~100 Å (разд. II, п. «Г» и фиг. 8). За его пределами концентрация внедренных ионов остается постоянной и сохраняется стабильное состояние матрицы.

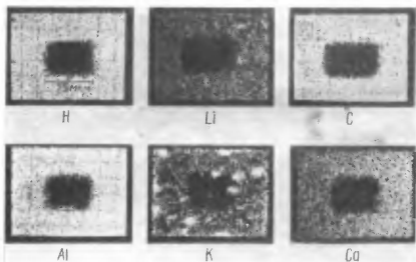
VI. ПРИМЕНЕНИЯ

Приложения ВИМС можно разбить на пять широких (частично перекрывающихся) областей: исследование поверхности, глубинные профили концентрации, распределение по поверхности, микроанализ и анализ объема твердого тела. В данном разделе мы лишь очень кратко остановимся на применениях ВИМС, как уже существующих, так и потенциально возможных.

А. Исследование поверхности

Возможности ВИС в области анализа поверхности легко показать на примере выполненного автором главы исследования поверхности пленки Au, полученной испарением этого металла на подложку. На фиг. 23 приведен ряд микрофотографий поверхности такой пленки, полученных при помощи ионного микрозонда фирмы ARL. Темная область в середине снимка получена в результате облучения мишени развернутым в растр узким ионным пучком в течение времени, достаточного для удаления поверхностных загрязнений. После такой очистки площадь раstra увеличивали и делали микрофотографию (на пленку фирмы Polaroid с экрана ЭЛТ) окружающего очищенную область участка. Определить толщину слоя загрязнений трудно, но, судя по плотности тока первичного ионного пучка, времени облучения и примерным коэффициентам распыления, она наверняка не превышает 15 Å. Концентрация Al в слое — менее 0,1 атомного процента, а толщина слоя материала поверхности, удаляемого в ходе получения микрофотографии для Al⁺, — менее 5 Å.

Микрофотографии поверхности, полученные путем регистрации ионов ¹H⁺, ⁷Li⁺ и ¹²C⁺, демонстрируют возможности метода



Фиг. 23. Вторично-ионные микрофотографии для ряда элементов, находящихся в виде загрязнений на поверхности золотой пленки.

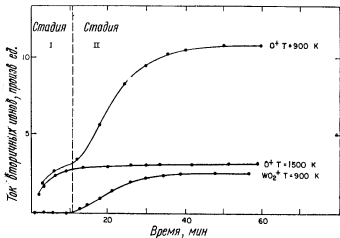
Темная прямоугольная область в средней части снимков соответствует участку (с размерами приблизительно 50×75 мкм) на поверхности образца, где пленка загрязнений была удалена ионным травлением. Толщина загрязняющего слоя — не более 15 Å.

ВИМС в отношении обнаружения легких элементов¹⁾. Считается, что источником ионов H^+ и C^+ являются загрязняющие всю вакуумную систему углеводородные соединения, которые проникают в нее из механического вакуумного насоса в ходе предварительной откачки. Атомы Al оседали на свежеприготовленную пленку Au , испаряясь с горячих деталей, окружающих мишень (алюминий напылялся ранее в этой же установке), по окончании испарения навески Au . Загрязнения калием дают пятнистую картину; это указывает на то, что они имеют вид микрочастиц.

В области анализа поверхности ВИМС применяется в основном для идентификации поверхностных атомов и молекул (как в рассмотренных выше примерах) и для изучения динамики поверхностных явлений. Как показал Беннингховен [104, 105], в благоприятных условиях порог чувствительности ВИМС приближается к 10^{-6} моноатомного слоя. Кроме того, динамику поверхностных процессов можно изучать, не внося заметных возмущений, поскольку для полного анализа достаточно удалить всего лишь 10^{-3} внешнего атомного слоя вещества [48, 153, 198]. Методом ВИМС исследуются такие поверхностные явления, как катализ, коррозия, адсорбция и диффузия. Весьма полные обзоры по вопросам применения ВИМС в этих направлениях опубликованы Я. М. Фогелем [48, 49] и Беннингховеном [45].

В приборах ВИМС, в которых предусмотрено все необходимое для напуска газа и нагревания образцов, можно изучать поверхностные процессы *in situ*. Информация, содержащаяся в масс-спектрах положительных и отрицательных вторичных ионов, дает некоторое представление о характере поверхностной связи и механизмах взаимодействия между газом и поверхностью [45, 48]. К хорошо документированным применениям ВИМС при изучении катализа относятся исследования разложения и синтеза аммиака на железе [154, 155] и состава поверхностного слоя серебра, используемого в качестве катализатора при окислении этилена [105]. Каталитические процессы отличаются от реакций окисления или коррозии металлов тем, что активная зона каталитических реакций по размерам — порядка моноатомного слоя, тогда как при окислении она увеличивается из-за действия химических смещающих сил, направленных перпендикулярно границе раздела между адсорбированным слоем и металлом. Предметом ряда исследований, проведенных методом ВИМС, были начальные фазы газовой коррозии и образования поверхностных соединений. Некоторые из этих работ посвящены изучению системы ниобий — кислород [36], адсорбции

¹⁾ См. также [207] — *Прим. ред.*



Фиг. 24 Адсорбция кислорода на вольфраме [156]

Представлены кривые изменения во времени тока вторичных ионов O^+ и WO_2^+ с поверхности W при температуре 900 и 1500 K (в момент $t=0$ поверхность образца свободна от адсорбированных газов). На кривых O^+ и WO_2^+ , соответствующих температуре 900 K, прослеживается вторая стадия процесса, образование соединения

кислорода на вольфраме [156, 157, 208] и меди [158], окислению алюминия [45], хрома [159, 209] и кремния [160].

Работа В. Ф. Рыбалко и др. [156] по изучению адсорбции кислорода на вольфраме — хороший пример исследования методом ВИМС динамики поверхностных процессов. Авторы этой работы подтвердили двухстадийность процесса, выявленную ранее другими методами [161]. Они измеряли токи вторичных ионов O^+ и WO_2^+ в зависимости от времени при различных температурах поверхности (фиг. 24). На первой стадии O_2 , адсорбируясь на поверхности вольфрама, диссоциирует на атомы. На второй стадии кислород образует с W соединение, о чем свидетельствует появление молекулярных ионов WO_2^+ . Насыщение сигнала WO_2^+ , достигаемое на второй стадии при низкой температуре (900 K), отвечает равновесным условиям между газовой фазой O_2 и поверхностным слоем окисла.

Извлечение количественной информации о поверхностном слое или зоне реакции на поверхности сопряжено с известными трудностями (разд. V). Но как показано выше, процессы на поверхности часто можно изучать и без приведения полученных данных к атомным концентрациям частиц. Тип вторичных ионов и изменение их токов в зависимости от времени, температуры и давления газа дают достаточную информацию для того, чтобы

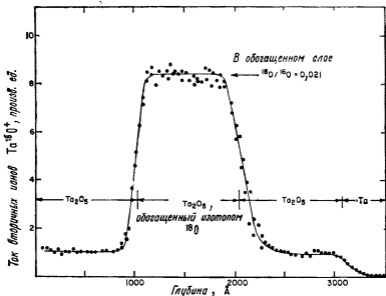
судить о многих процессах, протекающих на поверхности образца. Во многих случаях высокая чувствительность и широкие возможности метода ВИМС компенсируют недостаточную количественную точность, позволяя извлекать качественные или полуквантитативные сведения (особенно в плане качественного контроля при приготовлении и обработке поверхности [162, 163]), которые невозможно получить другими методами.

Б. Глубинные профили концентрации

ВИМС — один из самых эффективных методов диагностики поверхности среди применяемых для измерения распределения концентрации элементов по глубине образца. Предел разрешения по глубине при таком методе не превышает 50 Å, а порог чувствительности меньше 10^{17} атом/см³ (с учетом факторов, рассмотренных в разд. V и III, п. «В»). Этим методом пользовались авторы многих работ, чтобы установить распределение концентрации примесей и изотопов при анализе тонких пленок, при изучении диффузии и ионного легирования.

Исследования тонких пленок носят весьма многоплановый характер. Те из них, в которых применялся метод ВИМС и основное внимание уделялось сведениям о глубинных процессах, касаются изучения поверхностного покрытия и окисных слоев на стали [164], пленок эрбия [165], пленок Ta [166] и Sr [51], полученных распылением ионами, пленки CuO на Cu [167], пленочных систем Ag—Cu и Ag—Ge—Nb [168], пленок Pt на Si [169], профилей примеси ³¹P в Ta₂O₅ [148, 168, 170], а также перемешивания изотопов кислорода в слое Ta₂O₅, образующемся при анодном окислении [168]. Возможность изучения профилей концентрации различных изотопов — еще один вид информации о распределении по глубине. Пример результатов подобных измерений — профиль ¹⁸O в образце Ta₂O₅, содержащем обогащенный этим изотопом слой (фиг. 25). Образец изготовлялся путем анодного окисления тантала в три этапа так, что на каждом этапе создавался слой Ta₂O₅ толщиной 1020 Å. На среднем этапе использовался электролит с повышенным содержанием ¹⁸O. Профиль концентрации этого изотопа кислорода регистрировался автором главы путем записи сигнала молекулярных вторичных ионов Ta¹⁸O⁺ как функции времени. Затем время пересчитывали в глубину, исходя из того, что граница раздела Ta₂O₅ — Ta лежит на глубине 3060 Å под поверхностью образца.

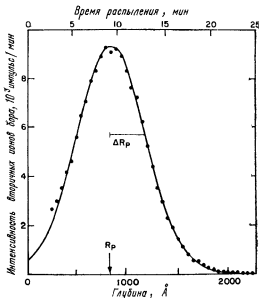
Контамэн и Слодзян [171] пользовались методом ВИМС при изучении самодиффузии кислорода в UO₂ стехиометрического состава. Тонкий слой окисла, обогащенный ¹⁸O, диффундировал в большой объем UO₂. Коэффициенты самодиффузии определялись по глубинным профилям концентрации изотопов



Фиг. 25. Профиль концентрации ^{18}O в Ta_2O_5 , содержащем слой, обогащенный изотопом ^{18}O ($\sim 2\%$ концентрации изотопа ^{16}O) (данные автора главы). Профиль измерен при помощи ионного микрозонда фирмы ARL при облучении образца ионами N_2^+ с энергией 8,5 кэВ. Регистрировался ток ионов Ta^{18}O^+ . Сигнал ионов Ta^{18}O^+ до и после обогащенного слоя обусловлен изотопом ^{18}O , содержащимся в обычном кислороде.

кислорода. Изучение диффузии In в Ge [46], кислорода в Zr [172, 173], калия в слюде [174], Zn в InAs—P [51], Li в Nb и В в Fe [175] — еще некоторые примеры применения ВИМС в этой области. Методом ВИМС анализировались профили концентрации примеси и диффузия в полупроводниковых приборах. Форма диффузионного профиля и наличие примесей даже в малых концентрациях ($< 10^{-6}$) могут оказывать существенное влияние на электрические характеристики приборов. Исследования методом ВИМС были направлены на изучение диффузии В в Si и SiO_2 [141, 142, 147], на решение задач, возникающих при изготовлении планарных биполярных транзисторов [152], и на анализ примесей окислов в МОП-структурах типа металл — окисел — кремний [150].

В настоящее время для изменения свойств приповерхностного слоя твердого тела широко пользуются методом ионного внедрения (имплантации). Распределение внедренных частиц по глубине определяют разными методами (радиоактивные изотопы, измерение электропроводности, рентгеновские лучи, возни-



Фиг. 26 Профиль концентрации ^{11}B , внедренного в аморфный Si [176].

Энергия ионов В при имплантации составляла 22 кэВ, доза $\approx 10^{15}$ см $^{-2}$. Каждая экспериментальная точка получена после удаления 50 Å Si. Все точки хорошо укладываются на кривую нормального распределения с $R_p = 840$ Å, а $\Delta R_p = 340$ Å.

кающие при бомбардировке тяжелыми ионами). Но применение подобных методов сопряжено с большими трудностями и возможно далеко не при всех сочетаниях легирующей ион — матрица. Метод ВИМС же свободен от таких ограничений и потому наиболее удобен при определении профилей концентрации внедренных частиц. Особое внимание исследователей привлекло внедрение бора в кремний [142, 144, 176—178]. Кроме того, изучалось внедрение Ni^+ в Cu [142], $^{14}\text{N}^+$ в GaAs [179], тройное легирование ионами В—As—В кремния [180] и внедрение различных ионов в SiC [181].

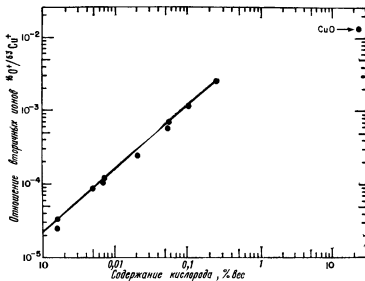
Возможности метода ВИМС по измерению профилей концентрации внедренных частиц иллюстрируются работой Моля и др. [176]. В их опыте (фиг. 26) измерялся профиль концентрации бора, ионы которого ускорялись до энергии 22 кэВ и внедрялись в аморфный кремний. Авторы измеряли интенсивность тока вторичных ионов B^+ как функцию времени распыления, а скорость распыления рассчитывали, исходя из найденной экспериментально глубины кратера травления. Влияние краев кратера исключалось путем поддержания постоянной плотности тока

первичного пучка по поверхности, превышающей легируемую область. Было получено нормальное распределение пробегов, причем средний проективный пробег R_p и его среднеквадратичное отклонение ΔR_p хорошо согласуются с теоретическими значениями [176].

В. Распределение частиц по поверхности, микроанализ и объемный анализ

Рентгеновский микроанализ, разработанный Кастэном [182] в начале 1950-х годов, открыл путь для диагностики твердых тел и до сегодняшнего дня остается важнейшим методом такого анализа. Создание приборов ВИМС типа масс-спектрального микроскопа [27] и растрового микроскопа [31] расширило возможности микроанализа твердого тела, позволив достичь большей чувствительности, проводить изотопический и поверхностный анализ и обнаруживать присутствие элементов с малыми Z . Масс-спектральные микроскопы дают качественную, а при некоторых условиях и количественную (разд. IV и III, п. «Г») информацию о распределении элементов по поверхности образца. Они применяются при изучении выделений на границах зерен [50, 51, 124, 164, 183, 184], различных эффектов в поли- и монокристаллах [28, 56, 82, 140, 164], диффузии (двумерного распределения в плоскости поперечных шлифов) [171, 185], фазового состава минералов [52, 125, 184] и распределения поверхностных загрязнений [47, 164].

Методом ВИМС проводится анализ двойного рода: определение общего состава в объеме твердого тела и определение состава в отдельных его точках (т. е. микрообластях диаметром менее 25 мкм). Микроанализ методом ВИМС проводился для определения следов различных элементов, содержащихся в тех или иных зернах минералов [52, 174, 186], изотопического анализа Pb *in situ* в ореоле радиоактивных включений (диаметром 1—2 мкм) [187], элементного анализа взвеси [127] и определения возраста некоторых фаз в минералах по отношению $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ и рубидиево-стронциевым методом [52, 188]. Что касается объемного анализа материалов, то можно указать работу Андерсена и Хинтхорна [78], которые применили разработанный ими способ получения количественных данных для исследования ряда минералов и металлов. Метод ВИМС был применен при исследовании метеоритов [103, 189, 190], бинарных сплавов [175], измерении малых количеств В в Si [147, 152, 191, 192], при анализе следов элементов в Si и GaAs [192], при исследовании быстрых продуктов ядерных реакций [193] и газов в металлах [194].



Фиг. 27 Градуировочная кривая для определения содержания кислорода в меди [194]

Мерой содержания кислорода в эталонных образцах Cu служит отношение интенсивностей вторичных ионов $^{16}\text{O}^+ / ^{63}\text{Cu}^+$.

Анализ активных газов (таких, как H_2 , N_2 , O_2) в металлах этим методом сопряжен с известными трудностями (разд. III, пп. «Б» и «В»). Эванс [194], уделив большое внимание снижению фона кислорода в приборе, провел измерения на ряде эталонных образцов Cu—O с содержанием кислорода 0,002—0,2% вес. Его градуировочная кривая, предназначенная для количественных оценок, представлена на фиг. 27. Это график зависимости отношения интенсивностей вторичных ионов $^{16}\text{O}^+ / ^{63}\text{Cu}^+$ от концентрации кислорода в эталонном образце меди. График обеспечивает достаточную точность в широком интервале изменения концентрации кислорода.

VII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Все сказанное в этой главе имеет целью дать читателю достаточно четкое представление о методе ВИМС и о его возможностях и недостатках. Пока что нет такого метода, который полностью удовлетворял бы всем запросам всех исследователей, имеющих дело с поверхностью. Метод ВИМС не является исключением в этом отношении, но он занимает особое положение в области анализа состава объема и поверхности твердого тела.

так как в ряде других отношений с ним не могут сравниться никакие другие методы. Высокая чувствительность к большинству элементов, возможность регистрации атомов с малыми Z и изотопического анализа, высокое разрешение по глубине при измерении профилей концентрации и возможность изучения распределения элементов по поверхности делают ВИМС методом трехмерного анализа изотопного и следового состава твердого тела.

Многие задачи физики поверхности могут быть решены качественными или полуколичественными методами, поэтому не очень высокая точность количественных оценок, обеспечиваемая методом ВИМС, с лихвой компенсируется той ценной качественной информацией, которую он дает. ВИМС уже оказал большое влияние на микроанализ твердых тел в направлениях, имеющих как фундаментальное, так и прикладное значение. Дальнейшее развитие метода ВИМС должно быть направлено главным образом на решение проблемы количественного анализа и отыскание путей повышения его точности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Arnot F L, Milligan J C, Proc. Roy Soc., Ser. A, 156, 538 (1936).
2. Arnot F. L., Beckett C, Proc. Roy Soc., Ser. A, 168, 103 (1938).
3. Sloane R. H., Press R., Proc. Roy Soc., Ser. A, 168, 284 (1938).
4. Herzog R. F. K., Viehböck F P, Phys Rev, 76, 855 (1949).
5. Векслер В И., Беньяминович М Б — ЖТФ, 26, 1671 (1956).
6. Honig R E, Journ. Appl Phys, 29, 549 (1958)
7. Bradley R C, Journ. Appl Phys, 30, 1 (1959)
8. Honig R E, Advan Mass Spectrom., 1, 162 (1959).
9. Stanton H E, Journ Appl. Phys., 31, 678 (1960)
10. Leland W T., Olson R, Los Alamos Rep, LA-2344, 1960
11. Векслер В. И — ЖЭТФ, 38, 324 (1960).
12. Bradley R. C., Phys. Rev., 117, 1204 (1960).
13. Bradley R C, Arking A, Beers D. S, Journ Chem Phys, 33, 764 (1960).
14. Фогель Я М., Слабоспицкий Р П, Карнаухов И. М. — ЖТФ, 30, 824 (1960)
15. Honig R E, Advan Mass Spectrom., 2, 25 (1961).
16. Krohn V E, Journ Appl Phys, 33, 3523 (1962)
17. Bradley R C, Ruedl E, Journ Appl. Phys, 33, 880 (1962)
18. White F. A., Sheffield J. C., Rourke F. M., Journ. Appl. Phys., 33, 2915 (1962)
19. Beske H E, Zs. Angew Phys, 14, 30 (1962)
20. Ruedl E, Bradley R C, Journ Phys Chem Solids, 23, 885 (1962).
21. Walther V, Hintenberger H, Zs. Naturforsch, A18, 843 (1963).
22. Smith A J, Cambey L A, Marshall D J, Journ Appl Phys, 34, 2489 (1963).
23. Benninghoven A, Ann. Phys, 15, 113 (1965)
24. McHugh J. A., Sheffield J. C., Journ Appl Phys, 35, 512 (1964)
25. Herzog R F K, Poschenrieder W P, Salkiewicz F. G, NASA Contract No. NAS5-9254, Final Report, GCA-TR-67-3N, 1967.

- 26 *Castaing R, Jouffrey B, Slodzian G*, *Compt. Rend.*, **251**, 1010 (1960).
- 27 *Castaing R, Slodzian G*, *Journ Microsc.*, **1**, 395 (1962).
- 28 *Slodzian G*, *Ann. Phys.*, **9**, 591 (1964).
- 29 *Liebl H J., Herzog R F K*, *Journ Appl Phys.*, **34**, 2893 (1963)
- 30 *Liebl H J., Herzog R F K*, в книге: *Proc 12th Ann Conf Mass Spectrom Allied Topics*, Montreal, Canada, June 7—12, 1964, p 393
- 31 *Liebl H.*, *Journ Appl. Phys.*, **38**, 5277 (1967).
- 32 *McHugh J. A., Sheffield J C*, в книге: *Proc. 12th Ann Conf Mass Spectrom Allied Topics*, Montreal, Canada, June 7—12, 1964, p 388
- 33 *Фогель Я М, Надыкто Б Т, Рыбалко В Ф, Слабоспицкий Р П, Коробчанская И Е, Швачко В И.* — *Кинетика и катализ*, **5**, 154 (1964).
- 34 *Collins T L, McHugh J A*, *Advan. Mass Spectrom.*, **3**, 169 (1965).
- 35 *McHugh J A, Sheffield J C*, *Anal. Chem.*, **37**, 1099 (1965)
- 36 *Швачко В И, Надыкто Б. Т, Фогель Я М, Васютинский Б М, Кармазов Г. Н.* — *ФТТ*, **7**, 1944 (1965).
- 37 *Joyes P., Castaing R*, *Compt Rend, Ser. B*, **263**, 384 (1966).
- 38 *Castaing R, Hennequin J F.*, *Compt Rend, Ser. B*, **262**, 1008 (1966).
- 39 *McHugh J A, Sheffield J C*, *Anal Chem*, **39**, 377 (1967)
- 40 *Beske H E*, *Zs Naturforsch.*, **A22**, 459 (1967).
- 41 *McHugh J A*, в книге *Proc 15th Ann Conf Mass Spectrom Allied Topics*, Denver, Colorado, May 14—19, 1967, p 309
- 42 *Carter G, Colligon J S*, *Ion Bombardment of Solids*, Heinemann Educational Books, London, 1968
- 43 *Kaminsky M*, *Atomic and Ionic Impact Phenomena on Metal Surfaces*, Academic Press, New York, 1965 (имеется перевод Каминский М Атомные и ионные столкновения на поверхности металла — М Мир, 1967)
- 44 *Hong R E*, *Advan Mass Spectrom*, **6**, 337 (1974).
- 45 *Benninghoven A*, *Surface Sci.*, **35**, 427 (1973)
- 46 *Werner H W*, *Develop Appl Spectrosc*, **7A**, 239 (1969)
- 47 *Werner H W, de Grefte H. A M*, *Surface Sci.*, **35**, 458 (1973)
- 48 *Фогель Я. М* — *УФН*, **91**, 75 (1967).
- 49 *Fogel' Ya. M*, *Int Journ Mass Spectrom. Ion Phys.*, **9**, 109 (1972)
- 50 *Evans C A, Jr*, *Anal Chem*, **44**, 67A (1972)
- 51 *Socha A J*, *Surface Sci.*, **25**, 147 (1971)
- 52 *Andersen C A, Hinthorne J R*, *Science*, **175**, 853 (1972)
- 53 *Castaing R, Hennequin J F*, *Advan Mass Spectrom*, **5**, 419 (1971).
- 54 *Joyes P*, *Radiat Eff.*, **19**, 235 (1973)
- 55 *Hagstrum H D, Becker G E*, *Phys. Rev.*, **B8**, 107 (1973)
- 56 *Castaing R, Slodzian G*, *Compt. Rend.*, **255**, 1893 (1962)
- 57 *Benninghoven A., Müller A.*, *Phys Lett.*, **A40**, 169 (1972).
- 58 *Tolk N. H., Sims D. L., Foley E. B., White C. W*, *Radiat. Eff.*, **18**, 221 (1973).
- 59 *Stuart R V, Wehner G K, Anderson G S*, *Journ. Appl Phys.*, **40**, 803 (1969).
- 60 *Векслер В И* — *Изв АН УзССР, сер физ-мат. наук*, **4**, 34 (1959).
- 61 *Векслер В И., Ципинюк Б А* — *ЖЭТФ*, **60**, 1393 (1971)
- 62 *Jurela Z.*, *Radiat. Eff.*, **13**, 167 (1972).
- 63 *Jurela Z.*, *Int Journ Mass Spectrom Ion Phys.*, **12**, 33 (1973).
- 64 *Joyes P, Castaing R*, *Compt Rend., Ser. B*, **263**, 384 (1966).
- 65 *Joyes P, Hennequin J F*, *Journ Phys.*, **29**, 483 (1968).
- 66 *Joyes P*, *Journ. Phys.*, **29**, 774 (1968).
- 67 *Joyes P*, *Journ Phys.*, **30**, 224 (1969).
- 68 *Joyes P*, *Journ Phys.*, **30**, 365 (1969).
- 69 *Blaise G*, *Radiat Eff.*, **18**, 235 (1973).
- 70 *Schroeder J. M*, *Bull. Amer Phys. Soc.*, **10**, 41 (1965)
- 71 *Schroeder J M*, *Bull. Amer Phys Soc*, **12**, 137 (1967).
- 72 *Schroeder J. M., Rhodin T. N., Bradley R C.*, *Surface Sci.*, **34**, 571 (1973).

- 73 *Hasted J B*, в книге: Atomic and Molecular Processes, ed D R Bates, Academic Press, London, 1962, p 696 (Имеется перевод Атомные и молекулярные процессы Под ред Д Бейтса, — М: Мир, 1964, с 601)
- 74 *Joyes P, Toulouse G*, Phys Lett, **A39**, 267 (1972)
- 75 *Benninghoven A.*, Zs Phys., **220**, 159 (1969).
- 76 *Andersen C. A.*, Journ Mass Spectrom Ion Phys., **2**, 61 (1969).
- 77 *Andersen C. A.*, Journ Mass Spectrom Ion Phys., **3**, 413 (1970).
- 78 *Andersen C A, Hinthorne J R*, Anal Chem, **45**, 1421 (1973).
- 79 *Benninghoven A., Müller A.*, Phys. Lett., **A40**, 169 (1972).
- 80 *Dennis E, MacDonald R J*, Radiat. Eff., **13**, 243 (1972).
- 81 *Staudenmaier G.*, Radiat Eff, **18**, 181 (1973).
- 82 *Bernheim M.*, Radiat. Eff, **18**, 231 (1973).
- 83 *Laurent R., Slodzion G.*, Radiat Eff, **19**, 181 (1973)
- 84 *Zwargobani E, MacDonald R. J.*, Radiat Eff., **20**, 81 (1973).
- 85 *Yurasova V. E., Sysoev A. A., Samsonov G. A., Bukhanov V. M., Nevzorova L N, Shelyakin L. B.*, Radiat. Eff., **20**, 89 (1973)
- 86 *Kerhow H, Trapp M*, Int Journ. Mass Spectrom. Ion Phys, **13**, 113 (1974)
- 87 *Fluit J M, Rot P. K, Kistemaker J.*, Journ Appl Phys, **34**, 690 (1963).
- 88 *Carlston C E, Magnuson G. D, Comeaux A, Mahadevan P.*, Phys. Rev., **138**, 3 (1965)
- 89 *Elich J J. Ph, Roosendaal H. E, Onderdelinden D.*, Radiat Eff, **10**, 175 (1971).
- 90 *Kelley R, Lam N. Q.*, Radiat Eff., **19**, 39 (1973)
- 91 *Joyes P.*, Journ Phys Chem Solids, **32**, 1269 (1971).
- 92 *Leleyter M, Joyes P.*, Radiat Eff., **18**, 105 (1973).
- 93 *Leleyter M, Joyes P.*, Journ Phys, **B7**, 516 (1974)
- 94 *Herzog R F K, Liebl H J, Poschenrieder W P, Barrington A E.* NASA Contract No NASW-839, Tech Rep, GCA-65-7-N, 1965.
- 95 *Herzog R. F K, Poschenrieder W P., Sathkiewicz F. G.*, Radiat Eff, **18**, 199 (1973).
- 96 *Jurela Z.*, Radiat Eff, **19**, 175 (1973)
- 97 *Blaise G, Slodzion G.*, Rev Phys Appl, **8**, 105 (1973)
- 98 *Carter G, Baruah J. N, Grant W. A.*, Radiat Eff, **16**, 107 (1972).
- 99 *Lewis R K, Morabito J M, Tsai J. C C.*, Appl Phys Lett, **23**, 260 (1973)
- 100 *Rudenaer F. G.*, Vacuum, **22**, 609 (1972).
- 101 *Evans C A, Jr.*, в книге: Proc Tutorial Session 8th Nat. Conf. Electron Probe Anal Soc Amer, New Orleans, La., August 1973, p 29.
- 102 *Liebl H.*, Anal Chem, **46**, 22A (1974).
- 103 *Nishimura H, Okano J.*, Jap Journ. Appl Phys, **8**, 1335 (1969)
- 104 *Benninghoven A.*, Zs Phys, **230**, 403 (1970)
- 105 *Benninghoven A.*, Surface Sci., **28**, 541 (1971)
- 106 *Benninghoven A, Loebach E.*, Rev. Sci Instrum, **42**, 49 (1971) (Имеется перевод: ПНИ, 1971, № 1, с 50)
- 107 *Benninghoven A, Loebach E.*, Journ. Radioanal Chem, **12**, 95 (1972).
- 108 *Schubert R, Tracy J. C.*, Rev. Sci. Instrum, **44**, 487 (1973). (Имеется перевод: ПНИ, 1973, № 4, с. 128)
- 109 *Šroubek Z.*, Rev. Sci Instrum, **44**, 1403 (1973) (Имеется перевод ПНИ, 1973, № 9, с 258)
- 110 *Wittmaack K, Maul J, Schulz F.*, Int Journ Mass Spectrom Ion. Phys, **11**, 23 (1973)
- 111 *Long J V P.*, Brit Journ Appl Phys., **16**, 1277 (1965).
- 112 *Drummond I. W, Long J. V C.*, в книге: Proc. 1st Int Conf. Ion Sources, Saclay INSTN, 1969, p 459
- 113 *Liebl H.*, Int Journ. Mass Spectrom Ion Phys, **6**, 401 (1971).

- 114 Tamura H, Kondo T, Doi H, Omura I, Taya S., в книге: Proc Int Conf Mass Spectrosc. (Kyoto, Japan, 1969), University of Tokyo Press, 1970, p. 205
- 115 Omura I, Tamura H, Kondo T, Doi H., в книге: Proc Int Conf. Mass Spectrosc (Kyoto, Japan, 1969), University of Tokyo Press, 1970, p. 210
- 116 Tamura H, Kondo T., Doi H., Advan. Mass Spectrom., 5, 441 (1971)
- 117 Rouberol J M, Guernet J., Deschamps P, Dagnot J P., Guyon de la Berge J M., в книге Proc. 16th Ann. Conf Mass Spectrom Allied Topics (Pittsburgh, Pa, May 12—17, 1968), p 216
- 118 Hernandez R, Lanusse P, Slodzian G, Compt Rend, Ser B, 271, 1033 (1970)
- 119 Hernandez R, Lanusse P, Slodzian G, Vidal G., Meth Phys Anal., 6, 411 (1970)
- 120 Colby B N, Evans C A, Jr., Appl. Spectrosc, 27, 274 (1973)
- 121 Bakale D K., Colby B N., Evans C. A., Jr., Woodhouse J. B., в книге: Proc 8th Nat Conf Electron Probe Anal. Soc. Amer. (New Orleans, La, August 1973), P 7A
- 122 Ruedenauer F G, Int Journ Mass Spectrom Ion Phys, 6, 309 (1971).
- 123 Morabito J M, Lewis R K, Anal. Chem, 45, 869 (1973)
- 124 McHugh J A, в книге Pittsburgh Conf Anal. Chem Appl Spectrosc, Cleveland (Ohio, March 5—9, 1973), paper No 98
- 125 Slodzian G, Rev Phys Appl., 3, 360 (1968).
- 126 Liebl H, Messtechnik, 80, 358 (1972)
- 127 McHugh J. A., Stevens J F., Anal Chem, 44, 2187 (1972).
- 128 Andersen C A, Roden H J, Robinson C F, Journ Appl Phys, 40, 3419 (1969)
- 129 Richards J, Daighish R L, Kelley J C, Radiat. Eff., 18, 207 (1973).
- 130 Coburn J W, Rev Sci Instrum, 41, 1219 (1970) (Имеется перевод: ПНИ, 1970, № 8, с 95)
- 131 Coburn J W, Kay E, Appl Phys Lett., 18, 435 (1971).
- 132 Coburn J. W., Kay E, Appl Phys. Lett, 19, 350 (1971).
- 133 Coburn J. W., Taglauer E, Kay E, Journ. Appl Phys, 45, 1779 (1974).
- 134 Oechsner H, Gerhard W, Phys. Lett., A40, 211 (1972).
- 135 Kelly R, Naguib H M., в книге: Atomic Collision Phenomena in Solids, eds D W Palmer, M W Thomopson, P D. Townsend, North Holland, Amsterdam, 1970, p 172
- 136 Tarng M L, Wehner G K, Journ Appl. Phys., 42, 2449 (1971)
- 137 Dahlgren S D, McClanahan E D, Journ Appl. Phys, 43, 1514 (1972)
- 138 Feng H. C., Chen J M., Journ Phys C, 7, L75 (1974).
- 139 Slodzian G, Hennequin J. F., Compt. Rend., Ser. B, 263, 1246 (1966)
- 140 Bernheim M, Slodzian G, Int. Journ. Mass Spectrom Ion Phys., 12, 93 (1973)
141. Blanchard B, Hilleret N, Monnier J., Mater. Res Bull, 6, 1283 (1971)
- 142 Blanchard B, Hilleret N, Quoirin J. B, Journ. Radioanal. Chem, 12, 85 (1972).
- 143 Hofker W. K., Werner H W., Oosthoek D. P., deGrefte, H. A M, Radiat Eff., 17, 83 (1973).
- 144 Schulz F., Wittmaack K., Maul J, Radiat. Eff, 18, 211 (1973).
- 145 Guthrie J W, Blewer R S, Rev. Sci. Instrum., 43, 654 (1972). (Имеется перевод: ПНИ, 1972, № 4, с 85)
- 146 Blewer R. S., Guthrie J. W., Surface Sci., 32, 743 (1972).
- 147 Crosel M., Journ. Radioanal Chem., 12, 69 (1972).
- 148 McHugh J A, Radiat. Eff, 21, 209 (1974).
- 149 Brown F, Mackintosh W D, Journ. Electrochem. Soc, 120, 1096 (1973).
- 150 Hughes H L, Baxter R D, Phillips B., IEEE Trans. Nucl. Sci., NS-19, 256 (1972)
151. Wilson I. H, Radiat. Eff., 18, 95 (1973).

152. *Monnier J., Hilleret H., Ligeon E., Quourin J B*, Journ. Radioanal. Chem., **12**, 353 (1972).
153. *Benninghoven A.*, Chem Phys Lett., **6**, 626 (1970).
154. *Швачко В И, Фогель Я М* — Кинетика и катализ, **7**, 722 (1966).
155. *Швачко В. И., Фогель Я М.* — Кинетика и катализ, **7**, 834 (1966).
156. *Рыбалко В Ф., Колот Б Я., Фогель Я М.* — ФТТ, **11**, 1404 (1969).
157. *Benninghoven A., Loebach E., Treitz N.*, Journ. Vac Sci. Technol., **9**, 482 (1972).
158. *Paletto S., Perdrix M., Goutte R., Guillard G.*, Surface Sci, **35**, 473 (1973)
159. *Benninghoven A., Müller A.*, Thin Solid Films, **12**, 439 (1972).
160. *Benninghoven A., Storp S.*, Appl. Phys Lett, **22**, 170 (1973).
161. *McCarroll B*, Journ. Chem Phys, **46**, 863 (1967).
162. *Huber W. K., Löbach E.*, Vacuum, **22**, 605 (1972)
163. *Fontana P. V., Decosterd J. P., Wegmann L.*, Journ Electrochem. Soc, **121**, 146 (1974).
164. *Habraken L, Leroy V, Servais J. P.*, в книге: 5th Int. Conf. Electron Ion Beam Sci Technol., The Electrochemical Society Inc., Princeton, N. J., 1972, p. 196
165. *Guthrie J W*, Journ. Less-Common Metals, **30**, 317 (1973)
166. *Morabito J M*, Anal Chem, **46**, 189 (1974)
167. *Werner H W, deGrefte H A M, Van Den Berg J.*, Radiat Eff., **18**, 269 (1973).
168. *Evans C. A., Jr., Pemsler J. P.*, Anal Chem, **42**, 1060 (1970).
169. *Morabito J M, Rand M. J.*, в книге: Proc 8th Nat. Conf. Electron Probe Anal Soc Amer. (New Orleans, La., August 1973), P 8A.
170. *Pawel R E, Pemsler J P., Evans C. A., Jr.*, Journ. Electrochem., Soc., **119**, 24 (1972)
171. *Contamin P, Slodzian G*, Appl. Phys Lett, **13**, 416 (1968).
172. *Cox B, Pemsler J. P.*, Journ. Nucl Mater, **28**, 73 (1968).
173. *Quataert D., Coen-Porisini F.*, Journ. Nucl. Mater, **36**, 20 (1970).
174. *Hinthorne J R, Andersen C. A.*, в книге: Proc. 8th Nat. Conf. Electron Probe Anal. Soc. Amer. (New Orleans, La., August 1973), P 9A
175. *Cherepin V*, Advan. Mass Spectrom, **5**, 448 (1971)
176. *Maul J, Schulz F., Wittmaack K.*, Phys Lett, **A41**, 177 (1972)
177. *Hofker W K, Werner H W., Oosthoek D P, deGrefte H A M*, Radiat Eff., **17**, 83 (1973).
178. *Gittins R P, Morgan D V., Dearnaley G*, Brit. Journ Phys, **D5**, 1654 (1972).
179. *Hachare A. H., Spitzer W. G., Kahan A., Euler F K, Whatley T. A.*, Journ. Appl Phys., **44**, 4393 (1973).
180. *Dobrott R. D., Schwettmann F. N., Prince J L.*, в книге: Proc 8th Nat. Conf. Electron Probe Anal Soc. Amer. (New Orleans, La., August 1973), P. 10A
181. *Addamiano A, Anderson G. W., Comas J., Hughes H. L., Lucke W.*, Journ. Electrochem Soc., **119**, 1355 (1972).
182. *Castaing R.*, Thèse, Université de Paris, 1951; Publ. ONERA, No. 55.
183. *Werner H. W.*, Vacuum, **22**, 613 (1972).
184. *Rouberol J. M.; Basserville Ph., Lenoir J P*, Journ. Radioanal. Chem., **12**, 59 (1972).
185. *Coles J N, Long J. V P*, Phil Mag., **29**, 457 (1974).
186. *Andersen C A., Hinthorne J R., Fredrikson K.*, в книге: Proc. Apollo 11 Lunar Sci. Conf., Vol. I, Pergamon, New York, 1970, p 159.
187. *Gentry R. V, Cristy S S, McLaughlin J F., McHugh J. A*, Nature, **244**, 282 (1973).
188. *Andersen C. A., Hinthorne J. R.*, Geochim. Cosmochim. Acta, **37**, 745 (1973).

- 189 *Poschenrieder W. P., Herzog R. F., Barrington A. E.*, *Geochim Cosmochim Acta*, **29**, 1193 (1965)
190. *Gradsztajn E., Salome M., Yaniv A., Bernas R.*, *Earth Planet Sci. Lett.*, **3**, 387 (1968)
191. *Colby J. W.*, в книге: *Proc. 8th Nat. Conf. Electron. Probe Anal. Soc. Amer.* (New Orleans, La., August 1973), P. 6A.
192. *Huber A. M., Moulin M.*, *Journ. Radioanal. Chem.*, **12**, 75 (1972).
193. *Yiou F., Baril M., Dufaure de Citres J., Fontes P., Gradsztajn E., Bernas R.*, *Phys. Rev.*, **166**, 968 (1968).
194. *Evans C. A., Jr.*, *Anal. Chem.*, **42**, 1130 (1970)
- 195*. *Векслер В. И.* Вторичная эмиссия атомных частиц при бомбардировке металлов положительными ионами малых и средних энергий — Ташкент. изд-во ФАН, 1970 Вторичная ионная эмиссия металлов — М: Наука, 1978
- 196*. *Черепин В. Т., Васильев М. А.* Вторичная ионно-ионная эмиссия металлов и сплавов. — Киев: Наукова Думка, 1975.
- 197*. *Фогель Я. М., Швалб М. Г.* Вторичная ионно-ионная эмиссия: Систематический указатель литературы за 1947—1974 г. — Харьков, 1975.
- 198*. *Barber M., Vickerman J. C.*, в книге *Surface and Defect Properties of Solids*, vol. 5, London, 1976, p. 162—188
- 199*. *Benninghoven A.*, *CRC Sol. St. Sci.*, **6**, 291 (1976)
- 200*. *Werner H. W.*, *Acta Electron.*, **19**, 53 (1976).
- 201*. *Bayly A. R., Macdonald R. J.*, *Journ. Phys.*, **E10**, 79 (1977).
- 202* *Dawson P. H., Redhead P. A.*, *Rev. Sci. Instr.*, **48**, 159 (1977). (Имеется перевод: ПНИ, 1977, № 2, с. 64)
- 203*. *Schilling J. H., Büger P. A.*, *Appl. Phys.*, **15**, 115 (1977)
- 204* *Shimizu R.*, *Technol. Repts. Osaka Univ.*, **27**, 91 (1977).
- 205*. *Wittmaack K.*, *Appl. Phys.*, **12**, 149 (1977)
- 206*. *Hofer W. O., Thum F.*, *Nucl. Instr. Meth.*, **149**, 535 (1978)
- 207*. *Pavlyak F., Bori L., Giber J., Buhl R.*, *Japan Journ. Appl. Phys.*, **16**, 335 (1977).
- 208*. *Yu Ming L.*, *Appl. Phys. Lett.*, **30**, 654 (1977).
- 209*. *Macdonald R. J., Marlin P. J.*, *Surf. Sci.*, **67**, 237 (1977).

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ОЖЕ-СПЕКТРОСКОПИИ И ВТОРИЧНО-ИОННОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ В МИКРОЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ

И. Морабито (J. M. Morabito), Р. Льюис (R. K. Lewis)***

1. ВВЕДЕНИЕ

Теоретические основы электронной оже-спектроскопии (ЭОС) и вторично-ионной спектроскопии (ВИМС), соответствующая аппаратура, режимы работы, а также возможности и пределы применимости обоих методов для анализа поверхности и получения профилей концентрации элементов по глубине рассматривались в предыдущих главах. Было показано, что оба метода позволяют проводить анализ малых выбранных участков поверхности и более глубоких слоев материала. Как изображение в ионах, так и изображение в оже-электронах дает картину распределения химических примесей на поверхности образца и в его объеме. При анализе по глубине методами ЭОС и ВИМС проводится бомбардировка быстрыми ионами для удаления атомных слоев с одновременной регистрацией эмиттируемых оже-электронов или вторичных ионов. Поэтому разрешение по глубине ограничивается в основном процессом распыления, если выполняются необходимые условия эксперимента: отсутствуют влияние кратера [1], обратное осаждение вещества [2], «вбивание» ионов [3] и т. д.

В этой главе мы на конкретных примерах сравним возможности этих двух методов в отношении анализа поверхности, снятия профилей концентрации и количественного анализа материалов, имеющих важное значение в технологии изготовления гибридных интегральных схем. Мы увидим, что эти два метода взаимно дополняют друг друга. Совместное их применение при анализе одного и того же материала зачастую позволяет извлечь больше информации из результатов, полученных каждым из ме-

* Bell Laboratories, Allentown, Pa., U. S. A.

** Cameca Instruments, Elmsford, N. Y., U. S. A.

тодов в отдельности¹⁾). К сожалению, в литературе очень мало данных о совместном применении ЭОС и ВИМС при анализе образцов одного и того же типа. Это частично объясняется тем, что методы появились сравнительно недавно и еще очень мало лабораторий, в которых имеется оборудование для обоих методов. Поэтому авторы могут привести лишь ограниченное число примеров, которые показывают взаимно дополняющий характер методов ЭОС и ВИМС.

II. ВЫБОР МАТЕРИАЛОВ

А. Танталовые тонкие пленки

Материалы на основе тантала и кремния представляют большой интерес для микроэлектронной промышленности. Нитрид тантала (Ta_xN_y) и оксинитрид тантала (TaO_xN_y) — это важные материалы для изготовления прецизионных резисторов [4], очень удобные в том отношении, что позволяют легко подгонять сопротивление резистора к номинальному значению путем постепенного анодирования [5] или лазерной доводки [6]. Танталовые тонкие пленки применяются также при изготовлении конденсаторов с окисью тантала в качестве диэлектрика [7].

Танталовые тонкие пленки получают катодным распылением либо в атмосфере инертного газа, например аргона, либо в смеси аргона с реактивным газом (N_2 , O_2 , CH_4). Во втором случае метод называют «реактивным катодным распылением». Поскольку в установке для распыления получают как пленки соединений Ta, так и чистые танталовые пленки, загрязнения, имеющиеся в распылительной камере, могут попадать в пленку и оказывать влияние на ее структуру и электрические свойства. Влияние таких элементов, как азот, углерод или кислород, на электрические и структурные свойства тонких танталовых пленок (легированных и нелегированных) было предметом многочисленных исследований [8—10]. Как ЭОС, так и ВИМС может давать информацию о количестве и распределении таких элементов (N, C, O) в тантале [11], необходимую для того, чтобы

¹⁾ Для получения всесторонней информации об исследуемом объекте, допускающей однозначную ее интерпретацию, практически всегда необходимо использовать комплекс методов, включающих кроме ЭОС и ВИМС такие методы, как РМИ, РФЭС, дифракция медленных электронов, спектроскопия энергетических потерь электронов. В последнее время появилось большое число таких работ (см., например, [76—78]).

Следует отметить, что большинство современных моделей промышленных приборов для исследования поверхности обеспечивают одновременное применение различных методов. — Прим. ред

выяснить соотношение между составом пленки и ее свойствами и добиться максимального выхода резисторов и конденсаторов, а также их максимальной надежности [12].

Б. Кремний, легированный В, Р, As

Важное значение кремния в производстве активных электронных приборов, основанных на его полупроводниковых свойствах, хорошо известно.

На кремний для создания электрических контактов и для получения на его поверхности проводящих схемных элементов наносят различные комбинации тонких металлических пленок. Возможность взаимной диффузии и образования интерметаллических соединений при напылении или последующей высокотемпературной обработке таких многослойных тонких пленок делает абсолютно необходимым локальный анализ поверхности, объема, поверхностей раздела пленка — пленка, пленка — кремний для получения исчерпывающих данных о химическом состоянии. Кроме того, от количества и распределения таких примесей, как бор, фосфор, мышьяк и др., введенных в кремний, очень сильно зависят характеристики активных приборов [13]. Эти примеси можно легко вводить в кремний химическими методами [14] или методом ионной имплантации [15], но концентрация их обычно ниже порога чувствительности обычных широко применяемых методов, таких, как метод электронного микрозонда. Электрические методы [16, 17] регистрации распределения примесей обнаруживают только долю примеси, являющуюся электрически активной. Кроме того, электрические методы получения профилей концентрации чрезвычайно трудоемки.

Хотя для оценки условий легирования и отжига, необходимых для обеспечения заданных характеристик транзистора, можно пользоваться расчетными профилями [18] для кремния, легированного ионами бора или мышьяка, в расчетах учитываются изменения профилей концентрации, которые могут возникать при последующем введении других примесей. Так, например, известно, что профили бора, формирующие базовую область, изменяются при введении мышьяка или фосфора химическим путем [19]. Не исключено, что подобные изменения профилей происходят и при введении примесей методом ионного легирования (имплантации). Коль скоро эффекты, обусловленные перекрытием распределений отдельных примесей, не известны, точность рассчитанных профилей концентрации остается сомнительной. Характеристики высокочастотных транзисторов сильно зависят от толщины базы и распределения примеси в ней, и точное изменение профилей в случае перекрывающихся распределений в таких структурах позволило бы лучше выяснить влияние этих факторов.

Профили концентрации в кремнии можно получать и методом ЭОС, и методом ВИМС, но второй из них благодаря большей чувствительности более подходит для измерения профилей в интервале концентраций, представляющем наибольший интерес при производстве приборов (10^{17} — 10^{19} см⁻³) [20].

III. ВЫБОР ИОНОВ ИНЕРТНЫХ ИЛИ АКТИВНЫХ ГАЗОВ В КАЧЕСТВЕ ПЕРВИЧНЫХ ЧАСТИЦ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОФИЛЕЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МЕТОДАМИ ЭОС И ВИМС

При снятии профилей концентрации методом ЭОС применяются инертные газы аргон или ксенон. Ксенон имеет то преимущество, что обеспечивает более высокие скорости распыления; кроме того, его приходится применять, когда требуется установить распределение аргона в образце или бора в кремнии (оже-пик бора при 179 эВ совпадает с одним из пиков триплета аргона вблизи 180 эВ). Чтобы избежать спектральных перекрытий, не рекомендуется пользоваться ксеноном при снятии профилей концентрации Сг, О или I. Энергия первичных ионов обычно составляет 1—2 кэВ при максимальной плотности тока 250 мкА/см². Скорости распыления при методе ЭОС обычно составляют 50—100 А/мин в зависимости от толщины пленки.

Первичными ионами при методе ВИМС чаще всего служат ионы кислорода, аргона и азота. Ионы кислорода применяются чаще всех других, поскольку обеспечивают наибольший коэффициент вторичной ионной эмиссии для большинства элементов, в результате чего повышается чувствительность. В ионном источнике образуются как ионы $^{16}\text{O}_2^+$, так и ионы $^{16}\text{O}^-$. Ионы $^{16}\text{O}_2^+$ обеспечивают более высокие скорости распыления, но зато при работе с ионами $^{16}\text{O}^-$ меньше заряжается диэлектрический образец.

Бомбардировка активными газами имеет тот недостаток, что дает больше молекулярных ионов, затрудняющих анализ. Это легко видеть из табл. 1, где указаны молекулярные ионы, возникающие при бомбардировке GaP кислородом. В то же время аргон, хотя и не дает соединений типа $M_x\text{O}_y$, более интенсивно образует полиатомные соединения типа M_x (табл. 1). Аргонная бомбардировка применяется главным образом при анализе на кислород. Анализ на кислород возможен и с первичными ионами кислорода, поскольку ионы первичного пучка и ионы, эмиттированные образцом, можно разделить по энергиям. Но аргонная бомбардировка обеспечивает более высокую чувствительность к кислороду. Кроме этого, при аргонной бомбардировке с гораздо большим контрастом могут быть зафиксированы включения типа окислов, присутствующие в образце, что позволяет легче

Таблица 1

Относительные интенсивности ионов в масс-спектре GaP

Масса	Ион	I_p		Масса	Ион	I_p	
		O_2^+	Ar^+			O_2^+	Ar^+
10,3	P^{3+}		190	116	GaPO	9500	
15,5	P^{2+}		2600	118	GaPO	6400	
16	O	390		124	P_4	45	27
23	Na	63		131	GaP_2	7100	5000
27	Al	2300	43	133	GaP_2	4500	3400
31	P^+	10 000	21 000	138	Ga_2	6700	7400
32	O_2	93		140	Ga_2	9000	9200
39	K	140		142	Ga_2	2800	3600
40	Ar		4100	147	GaP_2O	57	
47	PO	6400		149	GaP_2O	36	
52	Cr	70		154	Ga_2O	5900	
62	P_2	2900	2500	155	Ga_2OH	640	270
69	Ga	$5,0 \cdot 10^6$	$2,4 \cdot 10^7$	156	Ga_2O	7700	
71	Ga	$3,3 \cdot 10^6$	$1,6 \cdot 10^7$	157	Ga_2OH	750	340
78	P_2O	66		158	Ga_2O	2700	
80	Ar_2		30	159	Ga_2OH	240	120
85	GaO	840		162	GaP_3	410	210
87	GaO	570		164	GaP_3	250	140
93	P_3	1300	1200	169	Ga_2P	9100	8200
96,5	GaP_4^{2+}	75		171	Ga_2P	12 000	11 000
98,5	GaP_4^{2+}	52		173	Ga_2P	4100	3600
100	GaP	8600	110	185	Ga_2PO	2700	
102	GaP	5600	100	187	Ga_2PO	2600	
109	GaAr		160	189	Ga_2PO	1200	
111	GaAr		100				

Примечание Все интенсивности нормированы на пик ^{49}P , регистрируемый при бомбардировке ионами кислорода. Учтена также разница в скоростях распыления O_2 (140 Å/с) и Ar (110 Å/с).

их идентифицировать. Представляется возможным также увеличить чувствительность и для обычных активных элементов. Например, из всех ионов углерода наибольший выход у ионов C_2^+ , а наибольший выход таких ионов обеспечивается при аргонной бомбардировке. Первичные ионы, с которыми были получены методами ВИС и ЭОС профили концентрации, рассматриваемые в данной главе, указаны в подписях под фигурами.

IV. ИЗМЕРЕНИЕ СКОРОСТЕЙ РАСПЫЛЕНИЯ И РАЗРЕШЕНИЕ ПО ГЛУБИНЕ ПРИ СНЯТИИ ПРОФИЛЕЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МЕТОДАМИ ВИМС И ЭОС

При снятии профилей концентрации методами ВИМС и ЭОС необходимо точно измерять скорость распыления, чтобы определять толщину удаленного слоя по времени распыления. Скорость распыления обычно определяют, измеряя глубину кратера и полное время распыления. Глубину можно легко измерять на хорошо отполированных больших монокристаллических образцах германия, кремния и полупроводниковых соединений элементов III—V групп (GaP, GaAs), а также на образцах почти любых тонких пленок, нанесенных испарением или распылением ионами на гладкие подложки. Для подобных измерений обычно пользуются оптическими интерферометрами [21] или механическими профилометрами, например типа Talystep [22]. Точность определения глубины при помощи микроскопа фирмы Leitz, оборудованного интерферометром Майкельсона, равна приблизительно $1/5$ интерференционной полосы ($\lambda/2 = 2700 \text{ \AA}$), что соответствует $\pm 300 \text{ \AA}$. Точность метода многолучевой интерферометрии [23] лучше 50 \AA . Точность механического профилометра типа Talystep примерно 100 \AA . В тех случаях, когда анализируются поликристаллические образцы, дно кратера часто бывает неровным (при распылении на глубину нескольких тысяч ангстрем), что делает метод оптической интерферометрии менее пригодным. Для таких образцов применялся профилометрический метод, но он дает еще большую ошибку.

В тех случаях, когда измерить глубину кратера не представляется возможным, для определения скорости распыления необходимо точно измерить плотность пучка и знать коэффициент распыления матрицы. Данные о коэффициентах распыления имеются в литературе. Но большая доля бомбардируемой площади облучается пучком с плотностью более низкой, чем участок, выбранный для анализа, и изменяющейся по сечению; следовательно, измеряя первичный ток, трудно точно определить плотность пучка. Когда возникает такая проблема, очень хорошо определять плотность пучка путем распыления эталонного материала. Эталонами могут служить прозрачные аморфные материалы с высоким показателем преломления — Ta_2O_5 или SnO_2 , которые дают интерференционные цвета в белом свете. Для наблюдения за образцом во время распыления можно пользоваться интегрально-оптическими приборами, которые придают как к оже-спектрометрам¹⁾, так и к спектрометрам ВИМС²⁾. Это позволяет зарегистрировать время, за которое

¹⁾ Physical Electronics Industries, Inc., Эдина, шт. Миннесота, США

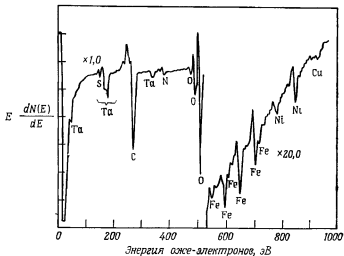
²⁾ Applied Research Laboratories, Санлейд, шт. Калифорния, Camesa Instruments, Элмсфорд, шт. Нью-Йорк.

возникает интерференционная полоса определенного цвета и затем изменяется ее цвет. По цветным полосам можно также судить о равномерности плотности пучка на данном участке. Такой метод точнее метода, описанного в работе Гутри и Блюера [24], и имеет то дополнительное преимущество, что обеспечивает получение информации по глубине. Шкалы глубин, приводимые на фигурах этой главы, получены методом оптической интерферометрии или профилометрическими методами.

Для того чтобы профили концентрации, полученные методами ЭОС и ВИМС, были достаточно точными, дно кратера должно быть плоским и должны регистрироваться вторичные ионы и оже-электроны лишь с его дна, чтобы не оказывали влияние стенки кратера. Было показано, что при соответствующих условиях разрешение по глубине, обеспечиваемое методами ЭОС и ВИМС при распылении аморфных образцов, таких, как Ta_2O_5 , составляет 5—10% толщины удаленного слоя [25]. Любое изменение скорости распыления, ориентационные эффекты в кристаллах, преимущественное распыление одного из компонентов и т. д., может привести к неоднородности дна кратера и, следовательно, к ухудшению разрешения. В случае поликристаллических образцов, где могут быть различные скорости распыления по границам кристаллитов, разрешение по глубине пока что не установлено, но можно полагать, что оно менее 30% удаленной толщины [26].

V. ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТОНКИХ ПЛЕНОК ТАНТАЛА, ПОЛУЧЕННЫХ РАСПЫЛЕНИЕМ, МЕТОДАМИ ЭОС И ВИМС

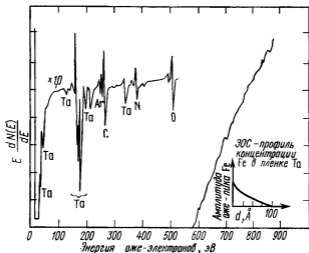
На фиг. 1 представлен оже-спектр танталовой пленки, нанесенной распылением ионами при 3,8 кэВ и 420 мА на стеклянную подложку с подслоем Ta_2O_5 , полученный до распыления *in situ* ионами аргона. На поверхности пленки обнаружены сера, тантал, углерод, азот, кислород, железо, никель и медь. Пик углерода по форме подобен пику для графита [27] и свидетельствует о наличии поверхностных углеродных загрязнений. Сера — загрязнение, которое присутствует почти на всех металлических поверхностях. Присутствие кислорода объясняется существованием естественного окисла на поверхности тонких танталовых пленок, а азота — либо его адсорбцией на поверхности, либо внедрением его в пленку во время напыления. Источником металлических примесей, таких, как железо и никель, является арматура из нержавеющей стали для закрепления катода в напылительной камере. Присутствие меди может быть вызвано примесями в стеклянной подложке (стекло марки 7059 фирмы Corning). Частицы подложки почти всегда имеются в напылительной камере вследствие случайного царапания подложки.



Фиг. 1 Оже-спектр исходной пленки β -Ta толщиной 4000 Å.

Пленка получена методом реактивного катодного распыления при 38 кВ и 420 мА на стеклянную подложку с подслоем Ta_2O_5 (500 Å)

Оже-спектр той же самой пленки, полученный после удаления распылением слоя толщиной ~ 150 Å, представлен на фиг. 2. Схема установки для распыления ионами и одновременного оже-анализа пленки показана в гл. 5 на фиг. 8. Для получения распределения примесей в пределах первых 100—150 Å распыление проводилось медленно (со скоростью ~ 2 Å/мин). Скорость распыления рассчитывали по времени удаления материала и глубине кратера, измеренной при помощи профилометра [22]. Пики S, Fe, Ni после распыления уменьшились до уровня, лежащего ниже порога чувствительности метода ЭОС ($\sim 0,1$ — $0,5$ ат.%). Пик углерода (фиг. 2) по форме становится более характерным для карбида [27], нежели для углерода на поверхности (фиг. 1). Удаление углерода с поверхности приводит к увеличению амплитуды и улучшению разрешения низкоэнергетических пиков тантала (фиг. 2). После распыления увеличивается и пик азота, тогда как пик кислорода уменьшается по амплитуде. Малая амплитуда оже-пика азота перед распылением обусловлена рассеянием оже-электронов азота на поверхностных атомах углерода и не отражает истинного количества азота в поверхностной области. Хотя присутствующий на поверхности углерод уменьшает амплитуду пика азота, он не мешает идентифицировать азот. Частично пик аргона появился вследствие аргоновой бомбардировки. Небольшая часть ионов аргона внедряется в

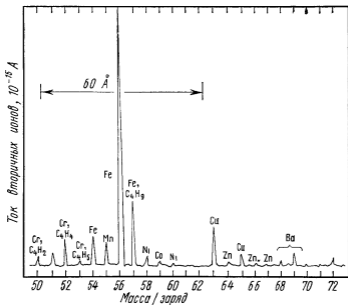


Фиг. 2 Оже-спектр пленки β -Ta (фиг. 1) после удаления распылением (в камере спектрометра) слоя толщиной ~ 150 Å.

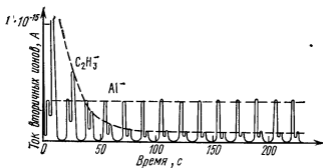
Внизу справа приведен профиль концентрации железа в пределах первых 100 Å от поверхности.

пленку при распылении. Однако аргон вносится и во время напыления пленки.

Спектр для такой же танталовой пленки, полученный методом ВИС с первичными ионами аргона ($^{40}\text{Ar}^+$), представлен на фиг. 3. Примеси в интервале масс 50—72, присутствующие на поверхности (в пределах первых 100 Å танталовой пленки), таковы: Cr, Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, Ba. Железо, медь и никель были обнаружены и методом ЭОС. Хром (529 эВ) и марганец (589 эВ) были в количествах ниже порога чувствительности ЭОС ($\sim 0,1\%$ ат.). Барий, присутствующий в ВИС-спектре, в большом количестве содержится в подложке из стекла марки 7059. Небольшие количества меди и цинка также имеются в этом стекле, чем можно объяснить присутствие их на поверхности пленки. Соотношение изотопов Cr и Fe в пределах первых 40—60 Å оказывается неверным вследствие наложения пиков углеводородов [28]. Правильное соотношение изотопов Cr (4,34, 83,8, 9,50) тоже, по-видимому, не было получено из-за наложения пиков углеводородов (таких, как C_4H_2^+ , C_4H_4^+ , C_4H_6^+). Последние данные, полученные при высоком разрешении по массам ($M/\Delta m = 1000$), подтвердили наличие углеводородов на поверхности алюминия. Пик углеводорода (C_2H_3^+), перекрывающийся с пиком $^{27}\text{Al}^-$, быстро уменьшился при распылении слоя толщиной 50 Å алюминиевой фольги, как показано на фиг. 4.



Фиг. 3. Спектр масс вторичных ионов пленки β -Та (фиг. 1) в интервале масс 50—72, записанный в ходе удаления слоя толщиной 100 Å путем распыления ионами аргона.



Фиг. 4. Перекрытие пиков углеводорода $^{27}\text{C}_2\text{H}_3^-$ и $^{27}\text{Al}^-$ при распылении алюминиевой фольги ионами аргона с энергией 14,5 кэВ

Эрнандесу и др. [29] удалось идентифицировать 19 линий углеводородов в спектре, полученном с поверхности Al с помощью масс-спектрометра типа МС7, снабженного источником для распыления ионами. Эти авторы установили, что пики ионов C_2^+ , C_2H^+ , C_2H_2^+ перекрываются с пиками изотопов 24, 25 и 26 Mg.

Изотопы кремния (28, 29, 30) перекрываются пиками ионов CO^+ , C_2H_4^+ , C_2H_5^+ и C_2H_6^+ . Углеводороды присутствуют на поверхности большинства образцов в количествах, зависящих от природы образца и способа его подготовки перед анализом. В случае танталовых пленок, полученных распылением, влияние углеводородов исчезает после удаления $\sim 40 \text{ \AA}$ и больше не появляется. Точное соотношение изотопов получено для меди, как показано на фиг. 3, после удаления приблизительно десяти монослоев (40 \AA) танталовой пленки. Но при глубинах менее 40 \AA пики $^{63}\text{Cu}^+$ и $^{65}\text{Cu}^+$ перекрываются с пиками углеводородов C_5H_3^+ и C_5H_5^+ .

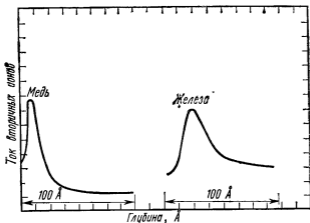
Влияние углеводородов несомненно усложняет проведение количественного и качественного анализа поверхности методом ВИМС. Поэтому во многих случаях потребуется работать с высоким разрешением, если необходимо проводить методом ВИМС анализ поверхности в пределах первых нескольких сотен ангстрем. Высокое разрешение по массам в ВИМС достигается лишь ценой повышения порога чувствительности. Но порог чувствительности ВИМС часто гораздо меньше, чем нужно для уверенной регистрации поверхностных примесей. Разрешение по массам, необходимое для отделения пиков углеводородов от пиков кремния, хрома, железа и меди, указано в табл. 2.

Таблица 2

Разрешение по массам, необходимое для отделения пиков Si, Cr, Fe и Cu от пиков обычных углеводородов

Масса	Дублет	$M/\Delta m$
28	$^{28}\text{Si} - \text{C}_2\text{H}_4$	524
52	$^{52}\text{Cr} - \text{C}_4\text{H}_4$	572
54	$^{54}\text{Fe} - \text{C}_4\text{H}_6$	499
56	$^{56}\text{Fe} - \text{C}_4\text{H}_8$	438
63	$^{63}\text{Cu} - \text{C}_5\text{H}_3$	670

Распределение Fe по глубине в пределах первых 150 \AA , полученное методом ЭОС, приведено на фиг. 2 (справа внизу). Такая же форма профиля концентрации была получена для углерода, кислорода и никеля. Профили концентрации для железа и меди, приведенные на фиг. 5, получены методом ВИМС с ионами $^{16}\text{O}_2^+$. Профиль, полученный методом ЭОС, указывает на уменьшение концентрации железа с ростом глубины, а профиль, полученный методом ВИМС, — на ее увеличение. Предпо-

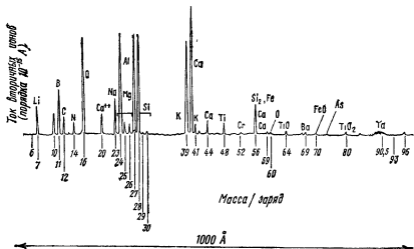


Фиг. 5. Профили концентрации железа и меди в поверхностном слое β -Ta толщиной ~ 1000 Å, полученные методом ВИМС с первичными ионами $^{16}\text{O}_2^+$ (4,5 кэВ).

лагают, что форма профилей концентрации, полученных методом ВИМС, в пределах первых нескольких десятков ангстрем неправильна из-за наложения пиков углеводородов [28], а также вследствие увеличения коэффициента вторичной ионной эмиссии Fe^+ и Cu^+ , связанного с существованием поверхностного окисла («химическая» эмиссия) [30]. Кроме того, на профиль концентрации влияет и внедрение первичных ионов кислорода [31]. Наложение пиков углеводородов и эффекты увеличения эмиссии препятствуют установлению правильного соотношения между числом вторичных ионов и концентрацией элементов в пределах первых нескольких сотен ангстрем. Поверхностный окисел и углерод также препятствуют установлению соотношения между интенсивностью потока оже-электронов и концентрацией для низкоэнергетического (380 эВ) пика оже-электронов азота.

Дальнейшее удаление материала (~ 1000 Å) распылением *in situ* не изменило числа пиков оже-электронов в спектре (фиг. 2), но амплитуды пиков углерода и кислорода уменьшились. При этом пики, соответствующие железу, сере, никелю и меди, не появились. Следовательно, концентрация этих металлических примесей в объеме пленки ниже 0,1% ат. или они неоднородно распределены в пленке.

Масс-спектр, полученный методом ВИМС после удаления слоя пленки толщиной ~ 1000 Å, показан на фиг. 6. Основные примеси, обнаруженные в объеме пленки, таковы: Mg, Al, Si, а также Ti, Cr, Co, Nb, Ba, В, К, Ca, Na, N, С, О и As. Из них



Фиг. 6. Спектр масс вторичных ионов пленки β -Ta (фиг. 1) в интервале масс 6—96, записанный в ходе удаления слоя толщиной ~ 1000 Å распылением ионами $^{16}\text{O}_2^+$.

Все ионы в спектре, кроме особо отмеченных, однозарядны.

Al, Si, B, Ba и As в значительных количествах содержатся в стеклянной подложке, а Nb, Ca, Na, Mg обусловлены примесями в танталовом катоде. Методом ЭОС были также обнаружены примеси неметаллов N, C и O в объеме пленки (фиг. 2). Наличие кислорода в пленке, вероятнее всего, обусловлено водяными парами в камере распыления, но возможно, что с уже напыленной пленкой взаимодействует атмосферный кислород и диффундирует в нее. Присутствие углерода в объеме пленки объясняется тем, что камера, где проводилось напыление пленки, откачивалась паромасляным насосом. Наличие малых количеств азота, по-видимому, связано с небольшим натеканием в вакуумную камеру. Довольно большой пик, соответствующий отношению массы к заряду, равному 56, может быть связан с Fe^+ или Si_2^+ . Чтобы уточнить его принадлежность, был записан спектр вторичных ионов стекла марки 7059; расчетное отношение интенсивностей ионов Si^+ и Si_2^+ должно быть ~ 160 , однако измеренное отношение, по данным фиг. 6, оказалось равным 3,1. Следовательно, этот пик является комбинацией пиков $^{56}\text{Fe}^+$ и Si_2^+ , но основной вклад дают ионы железа. Аналогичным образом объясняется и происхождение пика с массовым числом 70, соответствующего $^{54}\text{Fe}^{16}\text{O}$.

Изображения во вторичных ионах (гл. 5) примесей Al, Si и Mg в танталовой пленке показывают, что эти включения присутствуют в форме микрочастиц. Причиной появления этих примесей являются микроосколки стекла, присутствующие на подложке из стекла 7059 до образования подслоя Ta_2O_5 или напыления тонкой танталовой пленки. Любое механическое царапание подложки может привести к образованию подобных стеклянных микроосколков на ее поверхности. Часть таких микрочастиц можно сдуть, но самые мелкие из них все же остаются. Они не удаляются и стиранием, и в некоторых случаях такие частицы выступают над подслоем из окиси тантала и напыленной пленкой.

Наличие таких стеклянных микроосколков на подложке может приводить к уменьшению прочности и отслаиванию пленки, а также к тому, что поверхность пленки повторяет контуры таких дефектов, имеющие средний диаметр ~ 300 Å. После удаления участков пленки с плохой адгезией (при распылении) должны обнажаться стеклянные частицы, чем и объясняется присутствие Ва в пределах первых 100 Å пленки (фиг. 3), обнаруженное методом ВИМС.

VI. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ МЕТОДАМИ ЭОС И ВИМС НАПЫЛЕННЫХ ТАНТАЛОВЫХ ПЛЕНОК, ЛЕГИРОВАННЫХ АЗОТОМ, УГЛЕРОДОМ И КИСЛОРОДОМ

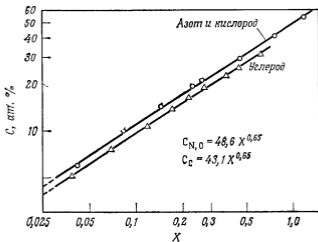
Анализ, проведенный обоими методами, показывает наличие азота, углерода и кислорода, равномерно распределенных по глубине распыляемой пленки. Это говорит о том, что контролируемое легирование тантала азотом, углеродом и кислородом может быть удобным способом изготовления однородных эталонов для количественного анализа методами ЭОС и ВИМС.

Управляемое введение примеси при распылении, или «реактивное катодное распыление», производится путем добавления различных, но строго контролируемых количеств реактивного газа или смеси газов (N_2 , O_2 , CH_4) в атмосферу инертного газа (например, аргона) во время распыления чистого металлического катода. Режим распыления при нанесении легированных пленок был таким: напряжение 5 кВ, ток 200 мА (однофазный однополупериодный выпрямитель без фильтра), расстояние между катодом и анодом — 9,5 см [12]. Для приготовления пленок, легированных углеродом, использовалась метано-аргоновая смесь [8]. Пленки, легированные азотом [9] и кислородом [10], готовились путем введения в распылительную камеру небольших количеств азота и кислорода. Все пленки наносились на подложки из стекла марки 7059 фирмы Corning, покрытые защитным слоем Ta_2O_5 . Пленки были оптически гладкими и плоскими, что сводило к минимуму влияние неоднородностей

поверхности на интенсивности сигналов оже-электронов и вторичных ионов и давало возможность точно измерять скорость распыления. Профили концентрации, полученные методами ЭОС и ВИМС, подтверждают, что примеси N, C, O равномерно распределены по толщине пленки. Кроме того, методом электронного микрозонда с точностью $\pm 10\%$ было определено содержание таких примесей. Результаты этих опытов были затем использованы для калибровки данных ЭОС и ВИМС в целях количественного анализа. Некоторые детали подготовки образцов, режимы работы аппаратуры (ускоряющее напряжение) и т. д., необходимые для количественного анализа легких элементов, таких, как азот, углерод и кислород, в тантале методом электронного микрозонда, рассмотрены в работах [11, 32].

До того как была разработана методика распыления с одновременным оже-анализом, количественный анализ методом ЭОС, основанный на калибровке, был возможен лишь для субмонослойных однородных поверхностных покрытий, приготовленных (и анализируемых) в идеальных вакуумных условиях, как это было впервые описано Вебером и Джонсоном [33] и позднее Мейером и Врэккингом [34]. При распылении, проводимом одновременно с оже-анализом, удаляются такие загрязнения, как углерод на поверхности и поверхностные окислы, которые могут уменьшать интенсивность низкоэнергетических (≤ 500 эВ) оже-электронов; кроме того, оно препятствует загрязнению поверхности присутствующими в вакуумной камере парами воды и углеводородами. Однако распыление приводит к изменению состава поверхности. Степень такого изменения (в пренебрежении диффузионными эффектами) для бинарной системы АВ зависит от отношения объемных концентраций С обоих компонентов и от отношения их коэффициентов распыления S. При $S_A < S_B$ после установления стационарного состояния отношение поверхностных концентраций двух компонентов равно $C_S^A/C_S^B = (S_B/S_A) \times (C^A/C^B)$, где C^A/C^B — отношение объемных концентраций. Поскольку амплитуда оже-пика I является мерой поверхностной концентрации, $C_S^A/C_S^B = kI^A/I^B$, где k — константа, зависящая от выхода оже-электрона и коэффициента распыления двух компонент. Поэтому для системы Та—N отношение $C_S^N/C_S^{Ta} = kI^N/I^{Ta}$, или отношение амплитуд пиков I^N/I^{Ta} , зарегистрированное во время распыления, может служить относительной мерой реального объемного состава пленки, который в случае однородного образца может быть с большой точностью определен методами рентгеновского микрозонда [35], рассеяния быстрых ионов [36] или ядерных реакций [37].

Фактическое отношение C_S^N/C_S^{Ta} для равновесного состояния можно рассчитать, если хорошо известны выход оже-электронов



Фиг. 7. Зависимость концентрации C , определенной методом рентгеновского микроанализа, от нормированных амплитуд (X) оже-пиков N, O, C в тонких пленках тантала, полученных методом реактивного катодного распыления

и коэффициенты распыления тантала и азота. Поэтому можно прокалибровать данные, полученные методом ЭОС, для количественного анализа, поддерживая с однородными образцами известного состава одинаковые условия распыления и увеличивая добавки данного легирующего материала. Результаты [32], полученные для азота, углерода и кислорода, показаны на фиг. 7. Здесь представлены (в двойном логарифмическом масштабе) кривые зависимости концентрации, определенной методом рентгеновского микрозонда, от нормированных амплитуд оже-пиков N/Ta, O/Ta, C/Ta. Нелинейность зависимости связана, вероятно, с изменениями глубины выхода d_e [38] и коэффициента обратного рассеяния r [39] при увеличении концентрации легирующей примеси. Рентгеноструктурный анализ пленки также показал изменение ее структуры при увеличении концентрации примеси. В работе [12] наблюдались переходы от структуры β -Ta к смеси β -Ta и Ta с о. ц. к.-решеткой, а затем к однофазной области с о. ц. к.-решеткой, сопровождающиеся образованием оксида, нитрида и карбида. Имеют место и небольшие изменения плотности (г/см^3) пленок с увеличением концентрации азота, углерода и кислорода.

Результаты, полученные для азота и кислорода, можно выразить соотношением $C_{N,O} = 48,6 X^{0,65}$, а для углерода $C_C = 43,1 X^{0,65}$, где C — концентрация в атомных процентах, а X — нормированная амплитуда соответствующего оже-пика

например, N/Ta). Приведенные выше формулы неверны при концентрациях ниже 5 ат. % [11].

Нормировка результатов на пик матрицы (Ta) исключает эффекты, связанные с неучтенными изменениями первичного тока, усиления электронного умножителя и т. д. Представленные здесь данные для N, C, O хорошо согласуются с результатами измерений Герлаха и Дюшарма [40]; сходство в результатах для кислорода и азота позволяет предположить, что выходы оже-электронов и коэффициенты распыления азота и кислорода из танталовой матрицы должны быть одинаковыми. Это дает возможность считать, что отношение амплитуд оже-пигов кислорода и азота является мерой отношения концентраций O/N в пленке. Значения отношения O/N в пленках TaO_xN_y , найденные методом рентгеновского микрозонда и по отношению амплитуд оже-пигов, приведены в табл. 3. Как нетрудно видеть, здесь наблюдается вполне хорошее согласие.

Таблица 3

Отношения концентраций O/N,
полученные двумя разными методами:
рентгеновского микроанализа
и оже-спектроскопии

Образец	Рентгеновский микроанализ	Оже-спектроскопия
1	0,50	0,53
2	1,16	1,31
3	1,08	1,12
4	0,425	0,43
5	0,620	0,53
6	0,560	0,51

В то время как амплитуды оже-пигов, регистрируемые в ходе распыления, дают лишь относительную объемную концентрацию, ВИМС позволяет более прямо ее измерять, поскольку регистрируется часть ионизованных частиц, вылетающих из образца во время его распыления. Андерсен и Хинторн [41] предложили количественный метод, основанный на модели термического равновесия ионно-эмиссионных процессов и методе внутренних эталонов. Однако общая применимость этой модели авторами не была доказана. Вопрос об ограниченности любой обобщенной модели вследствие химических и ориентационных эффектов вторичной ионной эмиссии рассматривается в работе Кастэна [42]. Калибровка результатов ВИМС с использованием однородных образцов точно известного состава является в настоящее время

самым надежным методом для количественного анализа при условии, что такие эталоны имеются или их легко приготовить [28, 43—45].

Морабито и Льюис [28] недавно предложили метод количественного анализа, основанный на использовании эталонов и измерении таких параметров, как вторичный ионный ток легирующей примеси (i_{ai}) и выход вторичных ионов примеси по отношению к ионам матрицы ($K_{отн}$)¹⁾. Выражение, которое связывает концентрацию примеси в данной матрице с указанными параметрами, имеет вид

$$C = \frac{i_{ai} \cdot 10^2 (100/a_i) S}{\eta K_{отн} K_m \sigma z A (1,6 \cdot 10^{-19} C^0)}, \quad (1)$$

где C — концентрация (в ат. %), i_{ai} — ток вторичных ионов легирующей примеси (в амперах), a_i — относительная атомная концентрация примеси, S — коэффициент распыления матрицы (число распыленных атомов/падающий ион), K_m — коэффициент вторичной ионной эмиссии матрицы, σ — поверхностная плотность атомов матрицы (атом/см²·монослой), z — скорость распыления (Å/с), A — анализируемая площадь (мкм²), $K_{отн}$ — выход вторичных ионов примеси по отношению к ионам матрицы, C^0 — заряд иона (в кулонах) и η — произведение эффективности сбора ионов на пропускание анализатора (%). Наиболее важным параметром в формуле (1) является коэффициент $K_{отн}$, который можно измерить на эталонах.

Можно также показать, что

$$\frac{C_m}{10^2} \frac{S}{K_m \eta \sigma z A (1,6 \cdot 10^{-19} C^0)} = \frac{1}{i_m (100/a_m)}, \quad (2)$$

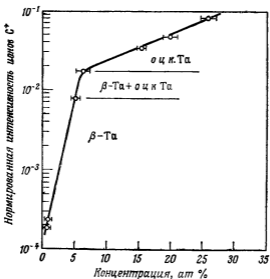
где C_m — состав матрицы, a_m — относительная концентрация изотопов в матрице, i_m — вторичный ионный ток, зарегистрированный от матрицы.

Тогда формулу (1) можно переписать в упрощенном виде:

$$C = \frac{i_{ai} (100/a_i) C_m}{i_m K_{отн} (100/a_m)}. \quad (3)$$

Нормировка измеренного вторичного ионного тока примеси i_{ai} на измеренное значение вторичного ионного тока матрицы i_m исключает неучитываемые эффекты, связанные с изменением скорости распыления z , коэффициента распыления S и поверхностной атомной плотности σ во время опыта или серии опытов. Нормировка имеет важнейшее значение для анализа по глубине, поскольку форма профиля в большой степени определяется

¹⁾ См. также [80] — Прим ред.

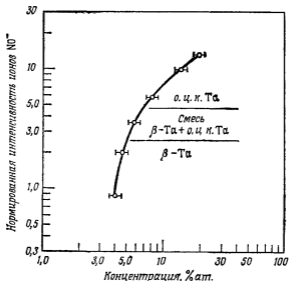


Фиг. 8. Зависимость нормированной интенсивности ионов C^+ от концентрации углерода в тонких танталовых пленках (~ 1000 Å), полученных методом реактивного катодного распыления в смесях $Ag + CH_4$.

Первичными ионами служили ионы $^{16}O_2^+$ с энергией 4,5 кэВ.

изменениями коэффициентов вторичной ионной эмиссии примеси и матрицы. Наблюдаемые изменения этих коэффициентов часто связаны с присутствием примесей, таких, как кислород [30, 43], который увеличивает коэффициент вторичной ионной эмиссии как матрицы, так и примеси.

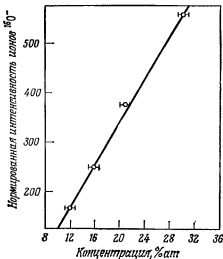
Калибровка ВИМС для количественного анализа N, C, O в тантале осложняется изменениями кристаллографической структуры танталовых пленок при введении этих элементов в тантал, которые наблюдаются при концентрациях выше 5% ат. Атомы активных газов, входя в решетку напыленной пленки, образуют твердые растворы внедрения (упорядоченные или неупорядоченные). Координационное число таких элементов в β -тетрагональной структуре [4] может быть иным, нежели в о.ц.к-структуре, что может в свою очередь повлиять на коэффициент вторичной ионной эмиссии этих элементов. Указанный матричный, или координационный, эффект для углерода показан на фиг. 8. Предполагается, что резкое изменение угла наклона на кривой зависимости нормированного вторичного тока ионов $^{12}C^+$ от концентрации связано с изменением коэффициента вторичной ионной эмиссии углерода, что в свою очередь связано с кристаллогра-



Фиг. 9. Зависимость нормированной интенсивности ионов NO⁻ от концентрации азота в тонких танталовых пленках (~1000 Å), полученных методом реактивного катодного распыления в смесях.

Первичные ионы — $^{16}\text{O}_2^+$ с энергией 14,5 кэВ.

фическими переходами ($\beta\text{-Ta} \rightarrow \beta\text{-Ta} + \text{о.ц.к. Та} \rightarrow \text{о.ц.к. Та}$), которые были установлены путем рентгеноструктурного анализа. Такое резкое изменение свидетельствует также об изменении механизма вторичной ионной эмиссии $^{12}\text{C}^+$ из тантала с увеличением количества углерода в пленке. Влияние химических и матричных эффектов на коэффициент вторичной ионной эмиссии несколько ограничивает возможности калибровки результатов ВИМС по сравнению с калибровкой в ЭОС. Калибровочная кривая для углерода, показанная на фиг. 8, может быть использована для тантало-углеродных пленок только в том случае, если известно, что они содержат очень малые количества кислорода. В противном случае присутствие кислорода может изменить коэффициент вторичной ионной эмиссии углерода и тантала. Присутствие кислорода в пленке легко обнаруживается, если провести бомбардировку ионами $^{40}\text{Ag}^+$ или $^{14}\text{N}_2^+$ перед анализом на углерод. Калибровочные кривые, полученные для азота и кислорода, показаны на фиг. 9 и 10. Для азота регистрировались вторичные ионы NO⁻, а для кислорода — ионы $^{16}\text{O}^-$, поскольку выход этих ионов больше, чем ионов N⁺ и $^{16}\text{O}^+$. Оба сигнала нормированы на величину пика $^{181}\text{Ta}^-$. Данные для



Фиг. 10. Зависимость нормированной интенсивности ионов $^{16}\text{O}^-$ от концентрации кислорода в тонких танталовых пленках ($\sim 1000 \text{ \AA}$), полученных методом реактивного катодного распыления в смесях $\text{Ag} + \text{O}_2^+$.

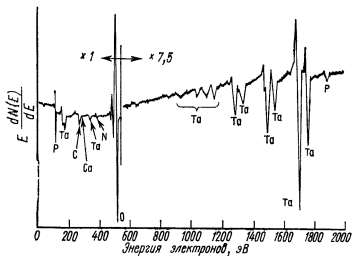
Первичные ионы — $^{40}\text{Ar}^+$ с энергией 14,5 кэВ.

кислорода при его концентрации ниже 13% ат. не было возможности получить из-за отсутствия однородных образцов с такой концентрацией.

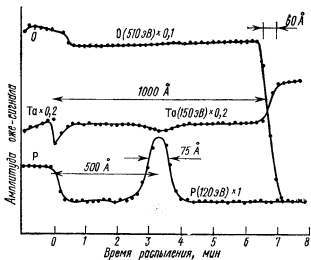
Во всех трех случаях (фиг. 8—10) нормированные данные можно представить практически линейными функциями концентрации при концентрациях выше 13% ат. Такая линейная зависимость указывает на то, что измерение тока вторичных ионов может дать количественную информацию, если имеется одна калибровочная точка. Воспроизводимость результатов была лучше 5%. Эффекты наложения пиков $^{12}\text{C}^+$, NO^- и $^{16}\text{O}^-$ в танталовой матрице легко учитываются.

VII. АНАЛИЗ МЕТОДАМИ ЭОС И ВИМС ПЛЕНОК Ta_2O_5 , ЛЕГИРОВАННЫХ ФОСФОРОМ

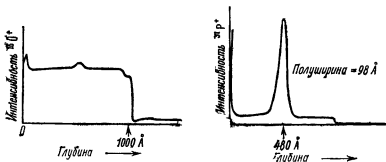
Сравнение возможностей получения профилей концентрации по глубине методами ЭОС и ВИМС проводилось на пленках Ta_2O_5 , легированных фосфором [46]. Положение области, обогащенной фосфором, можно было контролировать и изменять в процессе анодирования [47], причем при таком процессе поверхность раздела анодный окисел — металл оказывается менее размытой, чем при термическом окислении, что делает возможным оценку разрешения по глубине. Оже-спектр легированной фосфором пленки Ta_2O_5 до распыления ионами показан на фиг. 11. Наличие оже-пика 120 эВ указывает на присутствие P на поверхности анодной пленки. Профили концентрации по глубине для P, Ta и O показаны на фиг. 12. Оже-сигналы для фосфора,



Фиг. 11. Оже-спектр пленки Ta_2O_5 толщиной 1000 Å, легированной фосфором, перед распылением



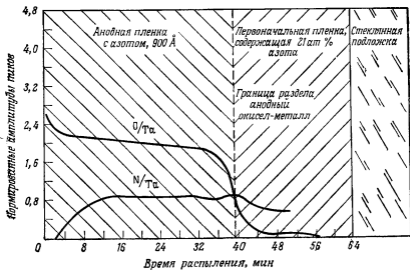
Фиг. 12 ЭОС-профили концентрации по глубине фосфора, тантала и кислорода в пленке Ta_2O_5 , легированной фосфором (фиг. 11). Распыление производилось ионами аргона.



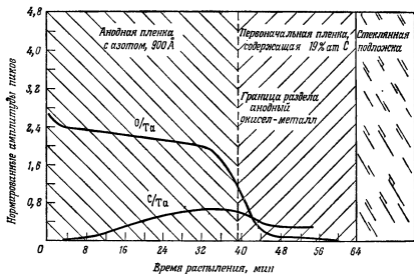
Фиг. 13 ВИМС-профили концентрации фосфора и кислорода в пленке Ta_2O_5 , легированной фосфором (фиг. 12). Первичные ионы — $^{16}O^+$ с энергией 4,5 кэВ.

тантала и кислорода регистрировались одновременно при помощи многоканальной системы. Область, обогащенная фосфором, шириной ~ 75 Å, была зафиксирована после распыления ~ 500 Å анодной окисной пленки (толщина которой составляла ~ 1000 Å). Граница раздела Ta_2O_5 —Ta не очень резкая, это скорее плавная область, обедненная кислородом. Резкая граница между областью стехиометрического состава Ta_2O_5 и металлом, по-видимому, термодинамически нестабильна, поскольку ее свободная энергия уменьшается при возникновении недостатка кислорода, т. е. полупроводниковых свойств окисла. Смит и др. [48] исследовали вопрос о границе раздела Ta_2O_5 —Ta и профилях проводимости анодированных пленок Ta_2O_5 , подвергавшихся и не подвергавшихся термической обработке. Увеличение оже-пика тантала на границе раздела окисел—металл больше, чем должно было бы быть соответственно увеличению плотности атомов тантала в металле. Это связано с изменениями таких параметров, как глубина выхода d_e и коэффициент обратного рассеяния r .

На фиг. 13 представлен профиль концентрации O и P для такой анодированной и легированной фосфором пленки, полученный методом ВИМС. Он также свидетельствует о наличии фосфора на поверхности. Область, обогащенная фосфором, располагается в окисной пленке на глубине 480 Å и имеет ширину 98 Å. Профиль концентрации кислорода (фиг. 13) показывает, что выход вторичных ионов кислорода зависит от присутствия фосфора и максимален при максимальной интенсивности вторичных ионов фосфора ($^{31}P^+$). Наиболее вероятной причиной такого изменения интенсивности ионов $^{16}O^+$ является присутствие фосфора в анодной пленке. Указанное изменение не вызвано градиентом концентрации кислорода, поскольку оже-анализ такого же образца (фиг. 12) и легированного фосфором



Фиг. 14. Распределение азота, полученное методом ЭОС, в анодированной пленке тантала (полученной анодным окислением пленки Ta-N).



Фиг. 15. Распределение углерода, полученное методом ЭОС, в анодированной пленке тантала (полученной анодным окислением пленки Ta-C).

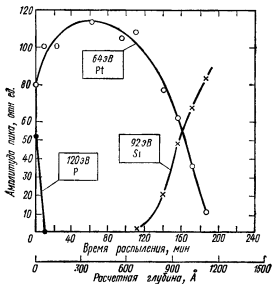
образца с вдвое большей толщиной оксидного слоя дал постоянную высоту оже-пика кислорода (а следовательно, и концентрации) в объеме пленки. ВИС-анализ такой более толстой ($\sim 2000 \text{ \AA}$) пленки тоже указал на изменение количества ионов кислорода. Хотя высота оже-пика кислорода не зависит от присутствия фосфора, на оже-пик тантала, как это видно из фиг. 12, присутствие фосфора оказывает влияние. Изменение высоты оже-пика тантала из-за наличия фосфора свидетельствует либо о прямом замещении атомов тантала в случайных узлах атомами фосфора, либо об образовании изолированных островков P_2O_5 в матрице Ta_2O_5 . Возможно также локальное изменение плотности вследствие внедрения фосфора. Постоянство высоты оже-пика кислорода (фиг. 12) согласуется с валентностью $+5$ фосфора, соответствующей стехиометрии окисла M_2O_5 .

Имеется также возможность снимать профили концентрации легких элементов, таких, как азот и углерод, введенных в окисные анодированные слои из обогащенных азотом или углеродом танталовых пленок. Такого рода результаты, полученные методом ЭОС, показаны на фиг. 14 и 15. Оже-пики азота и углерода нормированы на оже-пики матрицы тантала. Отсутствие азота на поверхности анодированной пленки и его увеличение на границе окисел — металл было отмечено также Симмонсом и др. [49]. Обнаруживаемая на профиле концентрации (фиг. 14) область, свободная от азота, рассматривается как доказательство [49] того, что во время роста окисла азот остается неподвижным, а ионы тантала и кислорода подвижны.

В работе Симмонса [50] проведено сравнение профилей концентрации азота в Ta_2O_5 , полученных методами ЭОС и ВИС. На профилях, полученных обоими методами, имеются области, свободные от азота, но на профиле ВИС не наблюдается увеличения азота на границе металл — окисел. Предполагается, что различия профилей, полученных разными методами, связаны с влиянием матрицы и химических эффектов на выход ионов азота, усложняющим интерпретацию данных ВИС. Но сочетание двух таких методов позволяет получать ценную информацию о механизме роста анодных пленок, формирующихся на танталовых пленках, обогащенных азотом.

VIII. АНАЛИЗ ПЛЕНОК ПЛАТИНЫ, СОДЕРЖАЩИХ ФОСФОР, МЕТОДАМИ ЭОС И ВИС

В технологии производства интегральных схем применяются различные комбинации тонких пленок для создания схемных соединений (металл — кремний) между легированными областями кремния, а также контактных выводов. Контакты металл — кремний (М — К) часто оказываются низкоомными и

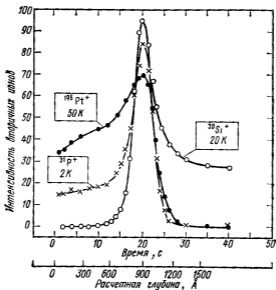


Фиг. 16 ЭОС-профили концентрации, полученные при распылении ионами аргона платины, химически осажденной на Si при 225 °С.

омическими, т. е. с линейными (невыпрямительными) вольтамперными характеристиками. Для омических контактов обычно берут платину и алюминий. Платина образует силициды, устойчивые в химическом и металлургическом отношении, но ее трудно испарять из обычных термических испарителей и потому приходится распылять ионами или электронным лучом. При этом могут возникать радиационные повреждения в оксидном слое полевых МОП-транзисторов [51], следствием чего оказывается постоянный дрейф напряжения на управляющем электроде или изменения тока исток — сток, вызванные накоплением заряда в оксиде на границе окисная пленка — кремний [52].

Чтобы устранить такие эффекты, Рэнд [53] предложил химически наносить пиролитическую платину из паров легколетучего соединения $Pt(PF_3)_4$. При этом особое внимание уделялось возможности введения в нанесенную пленку Pt фосфора или фтора, поскольку в зависимости от количества и распределения этих примесей до и после образования силицида могут сильно меняться механические, электрические и химические свойства платины и ее силицидов [26].

Профили концентрации P, Pt и Si [26], полученные методами ЭОС и ВИМС для химически нанесенной Pt, представлены на фиг. 16 и 17. Концентрация фтора была ниже порога чувствительности обоих методов; ЭОС-профиль концентрации фосфора

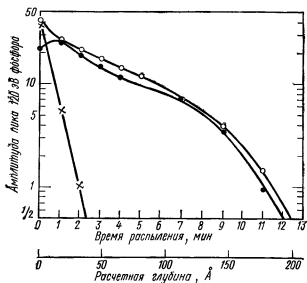


Фиг. 17. ВМС-профили концентрации платины, химически осажденной на Si при 225 °C

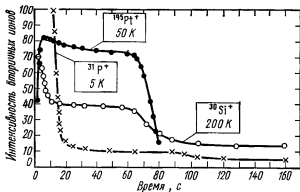
Первичные ионы — $^{16}\text{O}_2^+$ с энергией 4,5 кэВ. 50 К — $50 \cdot 10^3$ импульсов на всю шкалу; 2 К — $2 \cdot 10^3$ импульсов на всю шкалу; 20 К — $20 \cdot 10^3$ импульсов на всю шкалу.

показывает, что до образования силицида весь фосфор находится в пределах первых ~ 60 А толщины платиновой пленки. Количество фосфора на границе раздела Pt—Si (~ 400 А) было меньше порога чувствительности ($\leq 1\%$ ат.) при данных условиях анализа. Более же чувствительный метод ВМС позволяет обнаружить фосфор не только на поверхности (на фиг. 17 не показано), но и в объеме пленки и на границе раздела Pt—Si (фиг. 17). Сигнал фосфора, регистрируемый с поверхности, не показан, поскольку поверхностный окисел сильно увеличивает коэффициент вторичной ионной эмиссии фосфора на поверхности. Довольно большой сигнал фосфора на границе раздела Pt—Si частично связан с химическим эффектом, так как сравнение этого сигнала, нормированного на $^{30}\text{Si}^+$, с нормированным сигналом ($^{31}\text{P}^+ / ^{30}\text{Si}^+$), полученным от легированных фосфором кремниевых эталонов [20], показывает, что концентрация фосфора составляет $\sim 10\%$ ат. Столь высокую концентрацию можно было бы зарегистрировать методом ЭОС.

ЭОС-профили концентрации [26] фосфора в напыленной пленке Pt и синтерированном (при 450 и 625 °C) силициде платины приведены на фиг. 18. Образование силицида вызывает



Фиг. 18 ЭОС-профили концентрации фосфора для пленок PtSi (полученных химическим осаждением Pt на Si), снятые при распылении ионами аргона. Крестики—сразу же после осаждения Pt, светлые кружки—после спекания при 450 °С; темные кружки—после спекания при 625 °С



Фиг. 19 ВИМС-профили концентрации для пленок PtSi (толщиной 2000 Å) после спекания при 450 °С

Первичные ионы— $^{16}\text{O}_2^+$ с энергией 4,5 кэВ.

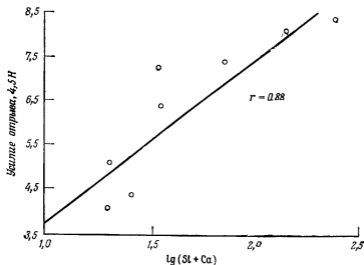
миграцию к поверхности фосфора, который ранее не был обнаружен в объеме и на границе раздела пленки. Подобный результат наблюдался и при регистрации ВИМС-профиля концентрации [26], показанного на фиг. 19. На границе раздела Pt—Si

фосфор отсутствует. Низкоэнергетические оже-пики кремния смещаются от 92 до 78 эВ. Такое смещение характерно для Si, входящего в состав SiO_2 [54]; оно не наблюдалось на расстояниях от поверхности, больших 200 Å.

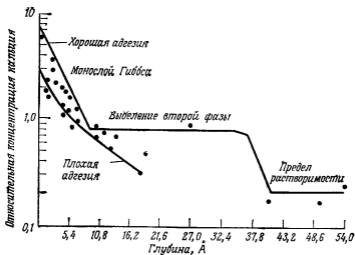
Для определения состава силицида платины, полученного синтерированием в атмосфере водорода при 450 и 625 °С химически осажденной на кремний платины, использовался монокристалл PtSi. Было установлено, что отношение амплитуд оже-пигов Pt (64 эВ)/Si (92 эВ) постоянно по толщине пленки, полученной при обеих температурах. Такой же результат получен для отношения интенсивностей ионов $^{195}\text{Pt}^+ / ^{30}\text{Si}^+$ в спектрах ВИМС. Зарегистрированные отношения амплитуд пиков и интенсивностей ионов Pt/Si в оже- и ВИМС-спектрах были при обеих температурах такими же, как и для эталона PtSi. Аналогичные результаты были получены методом обратного рассеяния быстрых ионов [55].

IX. АНАЛИЗ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОДЛОЖЕК ИЗ ОКСИ АЛЮМИНИЯ МЕТОДАМИ ЭОС И ВИМС

Керамические подложки из окиси алюминия обычно используются в технологии гибридных интегральных схем в качестве основы для активных (т. е. транзисторов) и пассивных (резисторов и конденсаторов) тонкопленочных компонентов. Поэтому вопрос об адгезии тонких пленок к керамическим подложкам весьма важен и широко изучается [56]. Недавно Сандэл [57] и Конли [58] исследовали методом ЭОС взаимосвязь между относительными концентрациями примесей Ca и Si на поверхности керамики и характеристиками адгезии. На фиг. 20 представлены данные зависимости средней силы, необходимой для отрыва от керамики по нормали к поверхности (мера адгезии) резисторов из нитрида тантала [4], от логарифма суммы оже-пигов Ca и Si, нормированных на величину оже-сигнала алюминия [58]. Проверке на отрыв по нормали подвергались выводы, присоединенные термокомпрессионным методом к $\text{AuPdTi}-\text{Ta}_2\text{N}$. При этом плохая адгезия наблюдалась по границе раздела $\text{Ta}_2\text{N}-\text{Al}_2\text{O}_3$. Профили концентрации Ca [58], полученные на керамических подложках с очень хорошей и очень плохой адгезией, показаны на фиг. 21. Экспоненциальный спад, возможно, соответствует гиббсову монослою окиси кальция, образование которого уменьшает поверхностную энергию. Первое плато соответствует, по-видимому, выделению второй фазы, а второе плато — концентрационному пределу растворимости Ca в окиси алюминия. Аналогичный профиль был получен и для Si [58]. Главным источником примесей Ca и Si являются границы зерен самой керамики, и присутствие этих примесей, по-видимому, необхо-



Фиг. 20. Зависимость усилия, требуемого для отрыва по нормали к поверхности проводников, приваренных термокомпрессионным методом к резисторам из Ta_2N на керамике, от логарифма суммы амплитуд оже-пиков кальция и кремния, нормированных на амплитуду оже-пика алюминия.



Фиг. 21. Профили концентрации Са для керамики с очень хорошей и с очень плохой адгезией.

димо для хорошей адгезии [57]. Сандэл [57] установил, что в протравленной керамике мало примесей (Ca, Si), у нее слабая адгезия, а отжиг протравленных образцов приводит к восстановлению содержания примесей на поверхности Ca и Si и к повышению адгезии.

Конли [59] тоже исследовал химию поверхности керамических подложек методом ВИМС. Профили концентрации примесей по глубине, полученные этим методом, показывают, что Ca и Si сконцентрированы на поверхности, но это может быть обусловлено увеличением выхода вторичных ионов на поверхности керамики. Однако и ЭОС-, и ВИМС-анализ установили присутствие таких примесей, как Si, Ca, Mg и K.

Х. ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КРЕМНИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО P, As и В, МЕТОДАМИ ВИМС И ЭОС

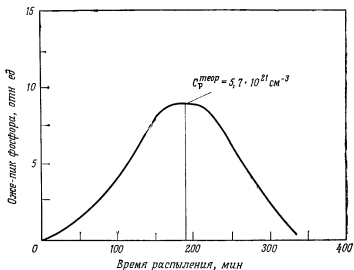
А. Фосфор

ВИМС- и ЭОС-исследования кремния, который был легирован фосфором методом ионной имплантации, показывает, что ионная имплантация — хороший способ калибровки методов ВИМС и ЭОС при проведении количественного анализа [20].

Профиль концентрации фосфора по глубине, полученный методом ЭОС совместно с распылением ионами, представлен на фиг. 22. Данные ЭОС хорошо согласуются с теоретическими выводами работы [60] о положении и распределении имплантированных ионов фосфора. Они показывают, что минимальная концентрация фосфора, которую можно обнаружить методом ЭОС при анализе распределения по глубине, равна $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Такой порог чувствительности определяется временем анализа (постоянной времени синхронного детектора) и той скоростью распыления, при которой максимально разрешение по глубине.

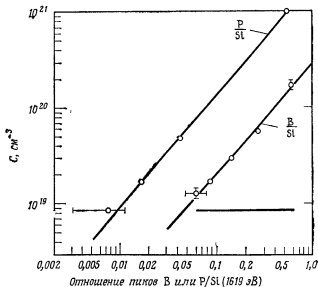
Порог чувствительности к фосфору в объеме при методе ЭОС был установлен путем измерений на массивных образцах, легированных фосфором во время выращивания. Профиль концентрации фосфора постоянен в этих образцах, и можно работать при более длительных временах анализа, поскольку разрешение по глубине в данном случае не важно. Полученные результаты [61] представлены на фиг. 23. Их можно аппроксимировать выражением $C_{\text{фосф}} = 1,9 \cdot 10^{21} (P/Si)^{1,16}$, где P/Si — оже-пик фосфора при 120 эВ, нормированный на пик кремния при 1619 эВ.

ВИМС-профиль концентрации, полученный для ионов $^{31}\text{P}^+$, плохо согласуется с ЭОС-профилем и с теорией, приведенной в работе [60], вследствие наложения пика $^{31}(\text{SiH}^+)$. Профили концентрации, находящиеся в лучшем соответствии с данными ЭОС и теорией работы [60], получены при анализе ионов $^{31}\text{P}^-$ или



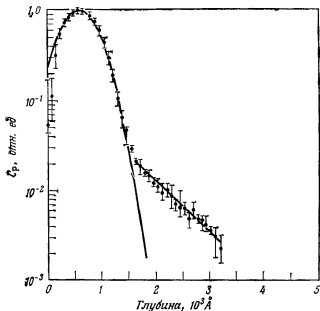
Фиг. 22 Профиль концентрации фосфора в кремнии, легированном ионами с дозой $5 \cdot 10^{18}$ ион/см² при 50 кэВ

Профиль получен методом ЭОС с использованием первичных ионов $^{40}\text{Ar}^+$ при энергии 600 эВ. Скорость распыления кремния 3,2 Å/мин.



Фиг. 23. Калибровочные кривые для определения концентрации В и Р в кремнии методом ЭОС.

$C_P = 1,9 \cdot 10^{21} (P/Si)^{1,16}$, $C_B = 2,7 \cdot 10^{20} (B/Si)^{1,14}$; порог чувствительности $\sim 8 \cdot 10^{18}$ см⁻³.



Фиг. 24. Профиль концентрации фосфора в кремнии, легированном ионами с дозой $5 \cdot 10^{16}$ ион/см² при 50 кэВ, полученные методом ВИМС с первичными ионами $^{16}\text{O}_2^+$ (14,5 кэВ).

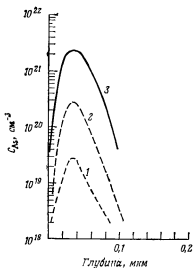
Отдельные точки—экспериментальные данные с указанием интервала ошибки, сплошные линии. Слева—теоретический гауссов профиль ($C_{\text{макс}} = 5,7 \cdot 10^{21}$ см⁻³ при $\sigma = 346$ Å); справа—экспоненциальный хвост.

$^{47}(\text{PO}^-)$, как это показано на фиг. 24 для $^{47}(\text{PO}^-)$. Вертикальными отрезками отмечены минимальное и максимальное показания в 5 каналах многоканального анализатора типа AS 200. Экспоненциальный хвост на профиле соответствует концентрации $\sim 5 \cdot 10^{18}$ см⁻³. Такая же асимметрия профиля концентрации фосфора наблюдается при исследовании радиоактивными [62] и электрическими [16, 17] методами.

Опыты по исследованию ВИМС-профилей концентрации в образцах, имплантированных фосфором с дозой $3,2 \cdot 10^{14}$ см⁻², показывают, что порог чувствительности при определении профилей в типичных условиях работы и фона составляет $\sim 10^{18}$ см⁻³. За счет отказа от разрешения по глубине порог чувствительности к примеси в объеме можно довести до $\sim 10^{17}$ см⁻³, что примерно на 2 порядка лучше, чем в ЭОС.

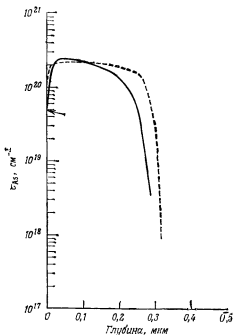
Б. Мышьяк

Оказалось, что площади профилей концентрации, полученных методом ВИМС (фиг. 25) на образцах кремния, имплантированных ионами мышьяка [63] с дозами $1 \cdot 10^{14}$, $1 \cdot 10^{15}$ и $1 \cdot 10^{16}$ см^{-2} при энергии ионов 50 кэВ, приблизительно пропорциональны дозе ионов. Расстояние от поверхности, на котором расположен максимум концентрации, равно 360 А, что хорошо соответствует теоретическому значению проективного пробега (324 А). Профили концентрации, приведенные на фиг. 25, были получены при бомбардировке первичными ионами ($^{16}\text{O}_2^+$) с энергией 14,5 кэВ, причем регистрировались вторичные ионы AsO^- с площадки диаметром 70 мкм. Порог чувствительности к



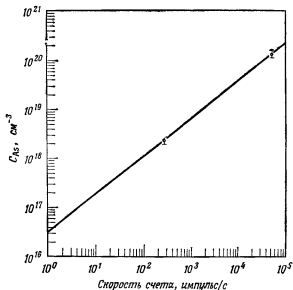
Фиг. 25. Профили концентрации мышьяка в кремнии, легированном ионами с энергией 50 кэВ при трех разных дозах, полученные методом ВИМС с первичными ионами $^{16}\text{O}_2^+$ (14,5 кэВ).

1— 10^{14} ион/см², 2— 10^{15} ион/см², 3— 10^{16} ион/см².



Фиг. 26. Профили концентрации мышьяка в кремнии, полученные методами ВИМС и дифференциальной проводимости.

Кремний (n-типа, 6 Ом·см) легирован ионами с дозой $5 \cdot 10^{15}$ ион/см² при 50 кэВ и отожжен в течение 15 мин при 1050 °С в атмосфере азота, плоскость (100). Сплошная линия — данные ВИМС, штриховая линия — данные метода дифференциальной проводимости. Стрелкой указан результат измерения на поверхности.



Фиг. 27. Порог чувствительности к мышьяку в объеме кремния при методе ВИМС с первичными ионами $^{16}\text{O}_2^+$ (14,5 кэВ).

Указан интервал ошибки, соответствующий ошибке измерения удельного сопротивления (15%)

мышьяку при данных условиях эксперимента был максимален, если регистрировались ионы AsO^- , и составлял $2 \cdot 10^{18}$ — $3 \cdot 10^{18}$ см^{-3} . При измерении профилей концентрации методом ЭОС порог чувствительности оказался порядка 10^{20} см^{-3} [20].

На фиг. 26 представлены профили концентрации мышьяка, полученные электрическим методом (дифференциальной проводимости) и методом ВИМС с образцом Si, отожженным в течение 15 мин при 1050°C в атмосфере азота. Форма обоих профилей концентрации примерно одинакова. Кажущиеся хвосты ВИМС-профиля концентрации мышьяка приписаны [62] влиянию водородсодержащих многоатомных ионов типа $^{91}(\text{Si}_2\text{O}_2\text{H}^-)$. Такое влияние должно зависеть от образца (например, от содержания водорода в нем и др.) и от парциального давления загрязнений, таких, как пары воды, в измерительной камере спектрометра. Как явствует из фиг. 25, на тех профилях концентрации имплантированных образцов, которые получены до отжига, хвосты отсутствуют.

Порог чувствительности для объемной концентрации мышьяка при методе ВИМС тоже определялся¹⁾ на образцах объем-

¹⁾ Неопубликованные данные Скавуццо, Пейна и Морабито (1971 г.)

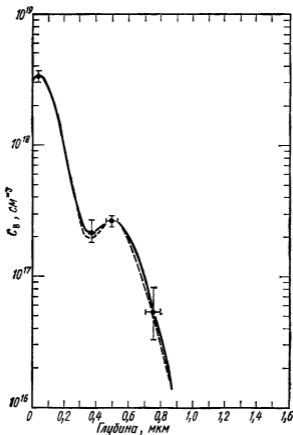
но-легированного кремния. Анализу были подвергнуты три образца с объемными концентрациями $1,4 \cdot 10^{20}$, $2,5 \cdot 10^{18}$ и $4,5 \cdot 10^{16}$ см⁻³ (концентрации определялись по измеренному удельному сопротивлению и по кривым Ирвина [64]). Оказалось, что концентрация $4,5 \cdot 10^{16}$ см⁻³ ниже порога чувствительности метода ВИМС. На фиг. 27 через две экспериментальные точки проведена прямая линия в предположении о линейной зависимости выхода ионов AsO^- от концентрации. Порог чувствительности можно оценить при данном уровне фона по графику фиг. 27 как концентрацию, при которой отношение сигнала мышьяка к фону равно ~ 2 . Типичная фоновая скорость счета составляла 30—300 импульс/с и была, вероятно, обусловлена вредным влиянием комплекса $^{91}(Si_2O_2H^-)$. При фоне, например, 184 импульс/с наименьшая концентрация мышьяка, которую можно зарегистрировать, составляет $1 \cdot 10^{18}$ см⁻³. При фоне 30 импульс/с минимально регистрируемая концентрация составляет $4,2 \cdot 10^{17}$ см⁻³.

В. Бор

Гиттинс и др. [65], Кросет [66] и Хофкер и др. [7] определяли профили концентрации бора в кремнии методом ВИМС. На профилях концентрации образцов, имплантированных бором, также были обнаружены «хвосты». Причиной «хвостов» в профилях бора является, по-видимому, эффект «вбивания» [1]. Порог чувствительности к бору в кремнии при методе ВИМС равен $\sim 10^{14}$ см⁻³, тогда как при методе ЭОС (фиг. 23) он порядка 10^{19} см⁻³.

На фиг. 28 представлен профиль концентрации бора в образце кремния, имплантированном сначала ионами с энергией 275 кэВ при полной дозе $9 \cdot 10^{12}$ см⁻², а затем ионами с энергией 50 кэВ до полной дозы $8,9 \cdot 10^{13}$ см⁻². Профили концентрации бора были получены путем регистрации вторичных ионов BO^- при использовании в качестве первичных ионов кислорода¹⁾. На профиле концентрации имплантированного бора имеются 2 максимума, расстояние между которыми равно разности $R_p(275 \text{ кэВ}) - R_p(50 \text{ кэВ}) = \delta R = 472 \text{ \AA}$, где R_p — толщина распыленного материала при достижении соответствующего максимума. Если предположить, что скорость распыления кремния в промежутке между максимумами постоянна, то ее можно определить как $\dot{z} = \delta R / n\tau = 2360/n \text{ \AA/с}$, где n — число каналов многоканального анализатора, регистрирующих данные в интервале между максимумами бора, а τ — время анализа в одном канале. Для профиля концентрации бора, приведенного на фиг. 28, число каналов $n = 46$, что соответствует $\dot{z} = 51 \text{ \AA/с}$.

¹⁾ Неопубликованные данные Скавуццо, Пейна и Морабито (1971 г.).

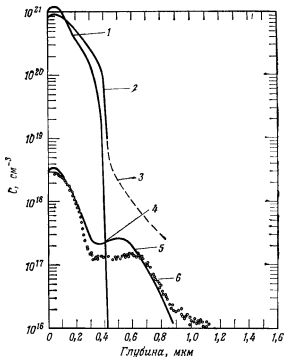


Фиг. 28. Профиль концентрации бора в кремнии (полученный методом ВИМС с ионами $^{16}\text{O}_2^+$ при 14,5 кэВ), нормированный на расчетный профиль бора.

Штриховая линия — измеренный профиль, сплошная линия — расчетный профиль, указаны интервалы, соответствующие уровню доверия 90%.

Для сравнения здесь же представлен расчетный профиль концентрации бора, причем при построении обоих профилей число отсчетов на канал пересчитывалось в единицы см^{-3} так, чтобы совпали максимумы, соответствующие энергии 250 кэВ.

Можно также получать профили концентрации мышьяка и бора, присутствующих одновременно, как, например, при изготовлении высокочастотного транзистора с большим коэффициентом усиления [18]. На фиг. 29 сравниваются расчетные и экспериментальные профили концентрации мышьяка и бора, нормированные на интегральную дозу-так, как говорилось выше.



Фиг. 29. Профили концентрации мышьяка и бора (полученные методом ВИМС с первичными ионами $^{16}\text{O}_2^+$ при 14,5 кэВ) в кремнии, легированном путем имплантации.

1 — расчетный профиль мышьяка; 2 — измеренный профиль в образце с В и As, 3 — экспоненциальный хвост; 4 — расчетная глубина перехода $x_{je} \sim 0,41$ мкм; 5 — расчетный профиль бора; 6 — измеренный профиль в образце с В и As

При таком совмещении профилей концентрация мышьяка в максимуме распределения оказывается равной $\sim 10^{21}$ см $^{-3}$ и сигнал становится неотличимым от фона при концентрации $\sim 2 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$. Такая минимально обнаружимая концентрация мышьяка хорошо согласуется с порогом чувствительности $1,5 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$, оцениваемым по фиг. 27, где он соответствует сигналу 15 импульс/с.

Экспоненциальный хвост (фиг. 29), который наблюдается при глубинах $\sim 0,43$ мкм, показывает, что измеренная концентрация мышьяка больше концентрации бора при всех значениях x . В действительности же этого не может быть, так как известно, что $p-n$ -переход находится на глубине $x_{je} \approx 0,41$ мкм. Кроме того, имеется заметное перераспределение бора вблизи перехода эмиттер — база (вблизи $x_{je} = 0,41$ мкм на фиг. 29).

Перераспределение значительно и составляет $\sim 40\%$ второго максимума бора. Измерения методом ядерных реакций [68] на кремнии, химически легированном бором и мышьяком, также показывают наличие слоя толщиной 2000—4000 Å, обедненного бором, в области перехода бор — мышьяк.

Бланшар и др. [69] и позже Доброт и др. [70] также наблюдали аналогичное перераспределение в кремнии, легированном бором и мышьяком, при изучении ВИМС-профилей концентрации. Предполагается, что такое перераспределение бора обусловлено имплантацией мышьяка и последующим отжигом, но не является ложным эффектом, связанным с самим методом ВИМС.

XI. ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ МЕТОДОВ ЭОС И ВИМС ПРИ АНАЛИЗЕ ПОВЕРХНОСТИ И ОБЪЕМА, А ТАКЖЕ ПРИ РЕГИСТРАЦИИ ПРОФИЛЕЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

Чувствительности этих методов сравнивать чрезвычайно трудно, поскольку при методе ВИМС сигнал зависит от количества распыленного материала, а при методе ЭОС такой зависимости нет. Минимальный объем материала, который необходимо удалить для измерения данной концентрации, будет зависеть от коэффициента вторичной ионной эмиссии K элемента, эффективности сбора ионов, умноженной на пропускание энергоанализатора η , и точности измерения ρ . Соотношение между этими параметрами дается выражением [28]

$$\delta = \frac{1}{CK\eta} \frac{M}{\rho N} \frac{10^4}{\rho} \frac{10^2}{a}, \quad (4)$$

где $\rho N/M$ — атомная плотность (см^{-3}), ρ — плотность, N — число Авогадро, M — атомная масса, $100/a$ — поправка на относительное содержание изотопов, η — величина порядка 10%. По этой формуле были рассчитаны необходимые для анализа глубины (табл. 4), на которые нужно распылить образец кремния, содержащий $^{11}\text{B}^+$, $^{31}\text{P}^+$, $^{75}\text{As}^+$ в концентрациях 10^{-2} , 10^{-4} и 10^{-6} при анализируемых площадях 20 $\mu\text{м}^2$ (диаметр пучка 5 $\mu\text{м}$), $10^4 \mu\text{м}^2$ и $9 \cdot 10^4 \mu\text{м}^2$ (что соответствует растру с размерами $100 \times 100 \mu\text{м}$ и $300 \times 300 \mu\text{м}$). Точность определения искомой величины принималась равной 3%. Значения коэффициентов вторичной ионной эмиссии (первичные частицы — ионы кислорода) были такими: K (бор) = $5,2 \cdot 10^{-6}$; K (фосфор) = $3,5 \cdot 10^{-6}$ и K (мышьяк) = $5,2 \cdot 10^{-7}$. Они были определены по числу импульсов, полученных от известного объема кремния, имплантированного ионами, в предположении, что $\eta = 10\%$. В проведенные расчеты не вводилась поправка, учитывающая фон. Из результатов, приведенных в табл. 4, следует, что концентрации

Таблица 4

Минимальная глубина распыления при разной концентрации бора, фосфора и мышьяка в кремнии

Элемент	С	Анализируемая площадь мкм ²		
		20	10 ⁴	9·10 ⁴
¹¹ B ⁺	10 ⁻²	250 Å	5 Å	0,55 Å
¹¹ B ⁺	10 ⁻⁴	2,5 мкм	500 Å	55,5 Å
¹¹ B ⁺	10 ⁻⁶	250 мкм	5·10 ⁴ Å	5,5·10 ⁴ Å
³¹ P ⁺	10 ⁻²	370 Å	7,4 Å	0,82 Å
³¹ P ⁺	10 ⁻⁴	3,7 мкм	740 Å	82 Å
³¹ P ⁺	10 ⁻⁶	370 мкм	7,4·10 ⁴ Å	8,2·10 ³ Å
⁷⁵ As ⁺	10 ⁻²	2500 Å	50 Å	5,5 Å
⁷⁵ As ⁺	10 ⁻⁴	25 мкм	5000 Å	555 Å
⁷⁵ As ⁺	10 ⁻⁶	2500 мкм	5·10 ⁶ Å	5,5·10 ⁴ Å

бора, фосфора и мышьяка порядка 10⁻⁴ трудно измерить, если распыляется слой материала толщиной менее 50 Å. Удаляемый слой должен быть еще больше в случае анализа элементов с низким коэффициентом вторичной ионной эмиссии и будет меньше при анализе элементов с высоким коэффициентом, например алюминия.

Указанной в табл. 4 толщиной распыляемого слоя определяется разрешение по глубине, возможное при данной концентрации, для метода ВИМС. Поэтому чувствительности ЭОС и ВИМС необходимо сравнивать при одинаковом разрешении по глубине и одинаковом количестве удаляемого материала. Как указывают Морабито и Тсаи [20], для этого можно взять образцы, имплантированные ионами. Когда высокое разрешение по глубине не требуется, например при анализе в объеме, методом ВИМС можно регистрировать некоторые элементы с концентрацией на 9 порядков ниже, чем концентрация вещества матрицы. В табл. 5 сопоставляются объемные пороговые чувствительности методов ЭОС и ВИМС к P, B и As в кремнии и N, C, O в Ta.

Хотя в принципе ВИМС более чувствительный метод анализа поверхности, чем ЭОС, эффекты наложения масс (в частности, углеводородов) и эффекты, связанные с внедрением первичных ионов [31], часто могут очень сильно затруднять интерпретацию результатов. Анализ поверхности распыляемых танталовых пленок [28] и пленок платины, нанесенных путем химического осаждения из паровой фазы [26], проводимый методами ЭОС и ВИМС, дает хорошее качественное согласие результатов, но анализ одним лишь методом ВИМС дал бы неоднозначные ре-

Таблица 5

Порог чувствительности к примесям
P, B и As в кремнии и примесям N, O, C
в тантале при объемном анализе
методами ЭОС и ВИМС

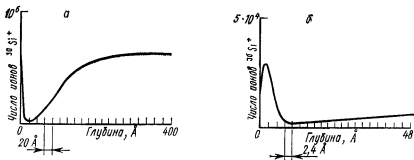
Элемент	Метод	Порог чувствительности, см ⁻³
N, O, C	ЭОС	10 ¹⁹
N	ВИМС	10 ¹⁹
C, O	»	10 ¹⁷
P, B	ЭОС	10 ¹⁹
As	»	10 ²⁰
B	ВИМС	10 ¹⁴
P	»	10 ¹⁷
As	»	10 ¹⁸

зультаты. В следующем разделе мы остановимся на эффектах, связанных с внедрением первичных ионов в ВИМС и наблюдающихся в пределах нескольких первых сотен ангстрем приповерхностной области.

ХИ. ВЛИЯНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ВТОРИЧНОЙ ИОННОЙ ЭМИССИИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПРОФИЛЕЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МЕТОДОМ ВИМС

Чтобы избежать серьезных ошибок при регистрации профилей концентрации по глубине, связанных с увеличением коэффициента вторичной ионной эмиссии, обычно предусматривают калибровочный сигнал [11]. Его получают, регистрируя ток каких-нибудь подходящих вторичных ионов матрицы. К сожалению, такой способ не всегда надежен, поскольку выход вторичных ионов для различных составляющих может изменяться по-разному. В частности, так обстоит дело, когда при распылении кончается одна фаза и начинается другая [26] или встречается резкий химический градиент. В дополнение к этому при проведении экспериментов методом ВИМС в пределах первых нескольких сотен ангстрем, по-видимому, имеют место еще два аномальных поверхностных эффекта [31]. Эти эффекты вызывают такое изменение коэффициента вторичной ионной эмиссии, при котором нет правильной зависимости между интенсивностью вторичных ионов и концентрацией в приповерхностной области.

Первый эффект обусловлен присутствием окислов на поверхности. Окислы образуются в результате адсорбции кислорода



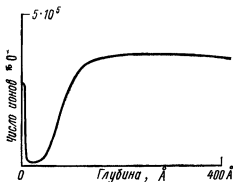
Фиг. 30 Профили концентрации кремния в объемном монокристаллическом образце Si, полученные методом ВИМС с первичными ионами $^{16}\text{O}^-$ (14,5 кэВ).

а—шкала глубин 0—400 Å, б—шкала глубин 0—48 Å.

и его химического взаимодействия с материалом в пределах нескольких ангстрем от поверхности образца. Увеличение выхода вторичных ионов, связанное с наличием окисла, обычно пропадает после удаления нескольких моноатомных слоев путем распыления. Второй эффект заключается в увеличении выхода вторичных ионов, связанном с внедрением первичных ионов. Он наблюдается при использовании активных первичных ионов (например, $^{16}\text{O}_2^+$, $^{16}\text{O}^-$, $^{14}\text{N}^+$), которые увеличивают выход вторичных ионов за счет механизма «химической эмиссии» [30].

Профили концентрации кислорода [30] и азота, полученные методами ВИМС и ЭОС с распылением ионами аргона кратеров, образованных первичными ионами $^{16}\text{O}_2^+$, $^{16}\text{O}^-$ и $^{14}\text{N}^+$, показывают, что внедренные активные первичные ионы имеют гауссово распределение в согласии с теорией, предложенной в работе [60]. Однако глубина внедрения, предсказываемая этой теорией, меньше, чем определенная по ЭОС- и ВИМС-профилям. Это, возможно, связано с большой скоростью распыления при имплантации, нарушающей предположения, которые лежат в основе теоретических расчетов [60], или с эффектами каналирования.

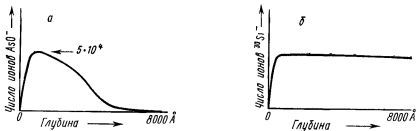
Профили концентрации, полученные для чистого кремния и демонстрирующие одновременно эти два поверхностных эффекта, показаны на фиг. 30 (в качестве первичных использовались ионы $^{16}\text{O}^-$, а регистрировались ионы $^{30}\text{Si}^+$). Влияние поверхностного окисла четко видно на фиг. 30, б, где в более крупном масштабе показано увеличение выхода ионов $^{30}\text{Si}^+$ в пределах нескольких ангстрем приповерхностной области. Начальный минимум скорости счета ионов $^{30}\text{Si}^+$ на фиг. 30, б не отражает истинного состава поверхности, поскольку образцом



Фиг. 31 ВИМС-профиль концентрации $^{16}\text{O}^-$ в образце кремния, легированного ионами $^{16}\text{O}_2^+$ при 14,5 кэВ

служил чистый кремний. Наличие минимума можно объяснить динамическим эффектом внедрения. На начальной стадии распыления первичные ионы кислорода внедряются (с гауссовым распределением) в приповерхностной области (~ 100 Å), и поэтому концентрация первичных ионов недостаточна для значительного увеличения выхода вторичных ионов вблизи поверхности, так что механизм образования ионов носит в основном кинетический характер (химический и кинетический механизмы вторичной ионной эмиссии были описаны ранее [30]). Значительного увеличения выхода вторичных ионов не будет до тех пор, пока фронт распыления не достигнет той точки распределения внедренных ионов кислорода, где его концентрация достаточно высока, чтобы начала превалировать химическая эмиссия. Когда, наконец, глубина распыления достигает максимума концентрации внедренных ионов кислорода, измеряемый ток вторичных ионов достигает постоянного значения (увеличенного присутствием кислорода). В этой точке сигнал вторичных ионов точно отражает изменение концентрации. При проведении количественного анализа методом ВИМС нужно обязательно достигать этого устойчивого состояния при использовании в качестве первичных ионов любого активного газа. Профиль концентрации, идентичный профилю, приведенному на фиг. 30, а, получен при бомбардировке чистого кремния ионами $^{16}\text{O}_2^+$ и регистрации $^{16}\text{O}^-$ (фиг. 31). Это указывает на то, что имеется взаимно однозначное соответствие между увеличением выхода ионов $^{30}\text{Si}^+$ и градиентом концентрации, возникшим в результате внедрения первичных ионов кислорода.

Влияние рассмотренных эффектов аномального увеличения коэффициента вторичной ионной эмиссии на форму типичного профиля концентрации показано на фиг. 32. В качестве образца был выбран кремний, легированный ионами $^{75}\text{As}^+$ с энергией 50 кэВ при дозе $5 \cdot 10^{16}$ см $^{-3}$. При анализе образец бомбардиро-



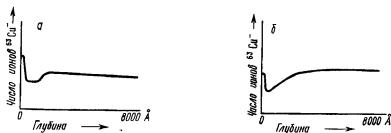
Фиг. 32 Профили концентрации примесей в кремнии, легированном ионами мышьяка с энергией 50 кэВ и отожженном в течение 15 мин при 1050 °С в атмосфере азота

а — профиль концентрация мышьяка; б — профиль концентрация кремния

вался первичными ионами O_2^+ , а регистрировались ионы AsO^- . Влияние внедренных первичных ионов кислорода на профиль концентрации AsO^- , приведенный на фиг. 32, а, очевидно. Сигнал AsO^- должен сразу достигать уровня $5 \cdot 10^4$ импульсов при анализе первых моноатомных слоев поверхности и оставаться на этом уровне до глубин порядка 400 Å. Меньшая глубина, на которой наблюдается эффект внедрения первичных ионов, по сравнению с данными на фиг. 31, объясняется тем, что бомбардирующие ионы O_2^+ расщепляются при ударе на два атома кислорода и энергия 14,5 кэВ делится между ними. Такие же профили концентрации (не приводящиеся здесь) наблюдались для образцов, легированных бором и фосфором путем термической диффузии, при бомбардировке ионами $^{16}O_2^+$ и регистрации вторичных ионов BO^- и PO^- .

Влияние поверхностного окисла на форму профилей концентрации наблюдалось для всех исследованных активных металлических систем; кроме того, на форме измеряемых профилей концентрации сказывался эффект внедрения первичных ионов, если это были ионы активных газов. Но почти во всех металлах этот эффект обнаруживает больше изменений и не воспроизводится в такой степени, как в кремнии. Такие изменения наблюдаются в профилях концентрации $^{63}Cu^-$ (фиг. 33), полученных для двух зерен со случайной ориентацией поликристаллического образца чистой меди. Несомненно, причиной различий в форме кривых на фиг. 33 в значительной мере являются эффекты каналирования. Вопрос о влиянии каналирования на выход вторичных ионов рассматривался в работах Слодзяна [71] и Ка-стэна [42]¹⁾.

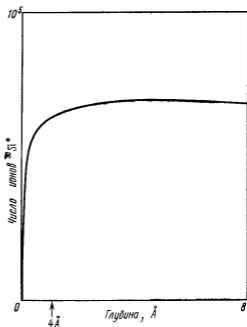
¹⁾ См также обзор [81]. — Прим ред.



Фиг. 33 Влияние внедрения первичных ионов на эмиссию вторичных ионов a и b — два зерна с разной ориентацией в поликристаллическом образце меди

Очевидно, что крайне желательно было бы исключить или уменьшить влияние внедрения первичных ионов. Льюис и др. [31] недавно показали, что по крайней мере в случае кремния удастся избавиться от первоначального снижения профиля концентрации, если проводить бомбардировку ионами кислорода в присутствии кислорода. Они вторично сняли профиль концентрации, приведенный на фиг. 31, a , но на этот раз при парциальном давлении кислорода $\sim 10^{-4}$ мм рт. ст. Согласно полученному профилю концентрации (фиг. 34), выход вторичных ионов остается практически постоянным, начиная с самой приповерхностной области, т. е. можно ожидать, что выход ионов, соответствующий формуле SiO , наблюдается при распылении уже первых моноатомных слоев.

Вопрос о влиянии высокого давления остаточного кислорода в распылительной камере на вторичную ионную эмиссию при ионной бомбардировке был впервые рассмотрен Слодзяном и Эннекэном [72]. Эти авторы показали, что повышение давления кислорода во время ионной бомбардировки приводит к значительному увеличению вторичной ионной эмиссии. Выход ионов увеличивается с повышением давления кислорода, начиная с парциального давления $\sim 10^{-4}$ мм рт. ст. При этом давлении выход ионов становится приблизительно таким же, как из чистых окислов металлов. Бланшар и др. [73] также показали, что высокое давление кислорода в камере позволяет улучшить профили концентрации и получить постоянный сигнал Si при переходе во время распыления от SiO_2 к Si , если распыление осуществляется ионами кислорода в атмосфере кислорода (давление 10^{-4} мм рт. ст.). По-видимому, с самого начала распыления непрерывное разрушение «связей» металл — окисел приводит к преобладанию «химической эмиссии». При парциальном давлении кислорода $\sim 10^{-4}$ мм рт. ст. скорость образования поверхностных окисных слоев становится, по-видимому, больше скорости разрушения их распыляющим пучком. Такое быстрое вос-

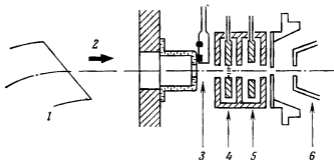


Фиг. 34 Профиль концентрации кремния в объемном монокристаллическом образце кремния, полученный методом ВИМС в присутствии кислорода с первичными ионами $^{16}\text{O}^-$.

становление поверхностного окисла позволяет сохранить как бы сплошное поверхностное покрытие при скоростях распыления не ниже нескольких десятков ангстрем в секунду. Преимущества проведения ВИМС-анализа в присутствии кислорода в настоящее время изучаются в ряде лабораторий.

ХИИ. ВИМС С РАЗДЕЛЕНИЕМ ИОНОВ ВЫСОКИХ И НИЗКИХ ЭНЕРГИИ

Перекрытие оже-пиков, соответствующих ионам с разной энергией, при детектировании фосфора, бора и мышьяка в кремнии и легких элементов (N, C, O) в тантале не создает проблем в ЭОС. В ВИМС же эффекты наложения масс являются важным фактором, требующим учета при регистрации как фосфора, так и мышьяка в кремнии. Действительно, одной из наиболее серьезных проблем, с которой сталкиваются при методе ВИМС, является проблема наложения масс молекулярных ионов, образованных в процессе ионной бомбардировки матрицы. В результате этого часто сильно повышается порог чувствительности вследствие очень большого увеличения фонового сигнала в местах расположения наиболее интересных масс на спектре. В дополнение к этому часто сталкиваются и с другими проблемами.

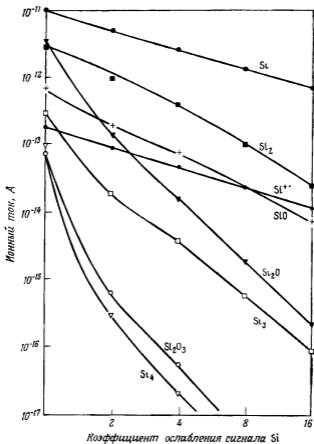


Фиг. 35. Схема низкоэнергетического дискриминатора для отделения ионов малой энергии

1—электромагнит; 2—ионный пучок; 3—вакуумная заслонка; 4—сеточная линза; 5—корректирующая линза; 6—ускоряющая линза.

К ним относится наличие низкоэнергетического «хвоста» у пиков с определенными массами, в частности для компонентов с высоким коэффициентом распыления. Этот низкоэнергетический «хвост» иногда может иметь значительную интенсивность на протяжении нескольких единиц массы, расположенных с низкоэнергетической стороны пика, серьезно ограничивая порог чувствительности к примесям в этом диапазоне масс.

Зависимость выхода многоатомных ионов от энергии исследовалась в работе Герцога и др. [74]. Результаты исследования ясно показывают, что отделение ионов с энергиями меньше нескольких электронвольт позволяет сильно уменьшить интенсивность многоатомных ионов в спектре масс и приводит лишь к небольшим потерям в интенсивности основных ионов. Для отделения ионов с малыми энергиями в установке Кастэна—Слодзьяна [75] в ионно-оптическую систему вводится сетка, расположенная в месте выходного кроссовера за вторым отклоняющим магнитом, где стоит стигматор (фиг. 35). Эта сетка дополняет электростатическое зеркало, отражающее обратно ионы с высокой энергией. На электростатическое зеркало подается напряжение $V_a + V_m$, где V_a —ускоряющее напряжение для вторичных ионов, а V_m —напряжение, которое можно изменять от 0 до 50 В. Ионы с энергией выше $V_a + V_m$ задерживаются зеркалом и удаляются из пучка. Такая дискриминация высоких энергий успешно применялась для уменьшения хроматической аберрации и улучшения разрешения по массам. На сетку тоже подается напряжение $V_a + V_g$, причем часть его, V_g , можно изменять от 0 до 20 В. Ионы с энергией, превышающей это значение, проходят через оптическую систему и регистрируются, а ионы с меньшей энергией отклоняются и выводятся из пучка. Таким образом, при помощи сетки и зеркала можно очень точно уста-



Фиг. 36 Ослабление сигнала положительных многоатомных ионов путем низкоэнергетической дискриминации

Первичные ионы — O_2^+ (6,5 кэВ), давление $2 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст., скорость распыления 40 Å/с.

навливать энергетическое окно (от V_g до V_m), в котором будут регистрироваться вторичные ионы с данным отношением заряда к массе, определяемым масс-спектрометром.

Эффективность отделения медленных ионов для уменьшения потока многоатомных ионов при бомбардировке кремния иллюстрируется данными, представленными на фиг. 36. Они показывают, что возможно уменьшение не только интенсивности положительных, но и отрицательных многоатомных ионов. Здесь построены графики зависимости потока ионов разных видов от порога низкоэнергетической дискриминации. Этот порог

выбирался так, чтобы интенсивность ионов $^{28}\text{Si}^+$ уменьшалась в 2, 4, 8 и 16 раз. Из фиг. 36 видно, что интенсивности димера и монооксида уменьшаются лишь немного быстрее, чем $^{28}\text{Si}^+$, а иона с двойным зарядом — даже не быстрее ионов $^{28}\text{Si}^+$. Количество же более сложных ионов очень резко уменьшается.

Таблица 6

Ослабление сигнала многоатомных ионов матрицы, мешающих обнаружению As в Si, путем низкоэнергетической дискриминации (НЭД)

Масса	Относительная интенсивность				Максимальное число отсчетов		Кoeffициент ослабления
	Si_3^-	Si_2O_2^-	SiO_4^-	AsO^-	без НЭД	с НЭД	
84	0,784				43 000	6900	6,2
85	0,120				7000	1000	
86	0,085				4700	700	
87	0,008				500	80	
88	0,003	0,850			2300	115	20
89		0,087			300	18	
90		0,059			200	15	
91		0,003		1,00	10 000	4000	2,5
92		0,001	0,927		8000	900	8,8
93			0,047		500	70	
94			0,031		400	40	

Результаты, полученные при решении типичной аналитической задачи, приведены в табл. 6. Здесь указано уменьшение (за счет низкоэнергетической дискриминации) интенсивности ионов разных видов, мешающих определять содержание мышьяка в кремнии. Для пика интересующей нас массы 91, соответствующей AsO^- , основным мешающим соединением является Si_2O_2^- . В табл. 6 приведены относительные вклады различных масс и данные об уменьшении их интенсивностей при наличии низкоэнергетической дискриминации и без нее. При уменьшении интенсивности пика AsO^- (91) в 2,5 раза пик Si_2O_2^- (88) уменьшается в 20 раз. Поэтому вклад Si_2O_2^- в пик с массой 91 тоже уменьшится в 20 раз. В результате фоновый сигнал уменьшается почти на порядок. В настоящее время ограничивающим фактором становится темновой ток фотоумножителя. Метод низкоэнергетической дискриминации при определении объемной концентрации мышьяка в кремнии позволил снизить порог чувствительности до $4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ¹⁾.

¹⁾ Существенное улучшение эксплуатационных характеристик ВИМС достигнуто в последнее время (см., например, [82, 83]) — *Прим ред.*

ХIV. ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЯ

Методами ЭОС и ВИМС проведен ряд исследований того типа, которые необходимы в тонкопленочной технологии и в производстве приборов на основе кремния. Как ЭОС, так и ВИМС дают уникальные аналитические возможности для проведения трехмерного (x, y, z) микрохимического анализа выбранной области. Возможен двумерный (x, y) химический анализ путем получения изображения в ионах или недавно разработанной методики регистрации изображений в оже-электронах. Кроме того, этими методами можно получать профили концентрации по глубине в направлении оси z с довольно хорошим разрешением порядка 5—10% распыляемой толщины, если отсутствуют преимущественное распыление по границам зерен, «вбивание» ионов, повторное напыление и эффекты, связанные с образованием кратера. Сравнение данных, полученных обоими методами на одних и тех же образцах, ясно показывает, что аналитические возможности каждого из методов очень хорошо дополняют друг друга. Сочетание обоих методов (ЭОС и ВИМС) дает гораздо больше информации, нежели каждый из них в отдельности.

А. Распыляющий ионный пучок

В ЭОС используется бомбардировка ионами как аргона, так и ксенона; ксенона — в тех случаях, когда требуются более высокие скорости распыления. В ВИМС чаще всего применяются кислород и аргон. Считается, что ионы кислорода наиболее удобны для ВИМС, поскольку обычно обеспечивают наибольший коэффициент вторичной ионной эмиссии, а, кроме того, из ионной пушки могут вытягиваться как положительные, так и отрицательные ионы. У аргона есть много своих преимуществ: отсутствие эффектов наложения со стороны многоатомных соединений типа M_xO_y , низкий порог чувствительности к некоторым электроотрицательным элементам (таким, как С и S) и очень низкий порог чувствительности к кислороду.

Б. Скорость распыления

Измерения глубины для определения скоростей распыления при калибровке — трудная задача, поскольку измеряемые расстояния лежат в пределах от нескольких сотен до нескольких тысяч ангстрем. Глубину кратеров обычно определяют по окончании анализа, измеряя размеры кратера, специально созданного для калибровки толщины. При определении глубины чаще всего пользуются методами оптической интерферометрии или механического профилометра, обеспечивающими точность в не-

сколько сотен ангстрем; при этом контролируются и другие параметры, влияющие на точность калибровки шкалы глубин, а именно степень плоскостности дна кратера и постоянство скорости распыления.

Если характер материала не позволяет использовать указанные методы определения глубины, то для установления количества удаленного вещества используются другие методы, такие, как измерение плотностей пучка и количества распыленных атомов. Однородность и плотность пучка проще всего измерить с использованием такого эталона, как Ta_2O_5 , по изменению интерференционных цветов. Но ни один из методов калибровки не может считаться удовлетворительным. Наибольшие ошибки наблюдаются при калибровке на глубинах в несколько сотен ангстрем от поверхности и при переходе через границу раздела металл — окись металла, где скорость распыления резко изменяется вследствие изменения связи от металлической к химической.

Чрезвычайно желательным представляется непрерывный контроль за скоростью распыления, осуществляемый путем измерения скорости осаждения распыляемого материала. Приборы для такого рода измерений, по-видимому, нетрудно было бы сделать, но пока еще их нет.

В. Перекрывание линий в энергетических спектрах и спектрах масс

С эффектом перекрывания масс часто сталкиваются при проведении анализа методом ВИМС. Подобное перекрывание обычно обусловлено многоатомными комплексами матрицы, нонами углеводородов, гидридов и соединений, содержащих элементы матрицы. Кроме того, постиионизация за плоскостью нулевого потенциала в области ускоряющего поля может быть причиной высокого фона для пиков, лежащих с низкоэнергетической стороны интенсивного пика матрицы. Низкоэнергетическая дискриминация с резким порогом, осуществляемая при помощи сеточного фильтра, очень эффективна с точки зрения устранения низкоэнергетического хвоста и уменьшения выхода тяжелых многоатомных ионов, эмиттируемых с низкими энергиями. Для устранения влияния углеводородов достаточно разрешения по массам ~ 1000 . Для исключения же влияния гидридов и соединений обычно требуется разрешение больше 3000. В ВИМС такого разрешения трудно достичь без значительного уменьшения светосилы спектрометра. Эту трудность позволит преодолеть более сложная масс-спектрометрическая техника [82, 83].

Перекрывание линий в энергетических спектрах может вызывать трудности в ЭОС, но здесь имеются электростатические анализаторы с высоким энергетическим разрешением. Кроме

того, для большинства элементов возможны несколько оже-переходов, и это часто устраняет трудности, связанные с перекрытием пиков; например, обнаружить кремний в свинце, используя низкоэнергетический пик (92 эВ) оже-электронов Si, было бы невозможно, поскольку свинец имеет переходы при 90 и 94 эВ. Но в кремнии возможны еще и высокоэнергетические (1515—1620 эВ) переходы, которые не перекрываются ни с одним из переходов свинца. Регистрация же азота в титане методом ЭОС затруднена, поскольку основные оже-переходы азота (357, 367, 381, 389, 405 эВ) накладываются на переходы титана при 354, 364, 383 и 387 эВ. Азот не имеет переходов при энергиях выше 405 эВ, и поэтому его можно обнаружить, лишь наблюдая увеличение пика Ti с энергией 387 эВ по сравнению с чистым титаном.

Г. Анализ поверхности

Анализ поверхности методами ЭОС и ВИМС можно разбить на два диапазона глубины: 0—10 и 10—500 Å. В первом диапазоне количественный анализ обоими методами возможен лишь с большой ошибкой из-за влияния адсорбированного кислорода и поверхностных загрязнений, таких, как углеводороды. Метод ВИМС особенно чувствителен к присутствию активных элементов, таких, как H, C, O и N, поскольку они увеличивают коэффициент вторичной ионной эмиссии. Проведение надежного количественного анализа в этом диапазоне в настоящее время не представляется возможным при любом методе, однако качественный анализ поверхности безусловно возможен. Качественный анализ поверхности при методе ЭОС более однозначен, чем ВИМС-анализ, и перед проведением последнего часто бывает необходимым предварительный оже-анализ вследствие эффектов, связанных с взаимным перекрытием пиков углеводородов и влиянием поверхностного окисла (увеличение вторичной ионной эмиссии).

Во втором диапазоне (10—500 Å) метод ЭОС применим при концентрациях $>0,1\%$ ат. Здесь ЭОС имеет принципиальное преимущество, обусловленное отличным взаимно однозначным соответствием между концентрацией и уровнем сигнала при единственном ограничении, связанном с эффектами наложения пиков. Применимость же метода ВИМС, значительно более чувствительного, ограничивается артефактами, связанными с флуктуациями коэффициента вторичной ионной эмиссии. В частности, в этом диапазоне при бомбардировке ионами активных газов наблюдается связанный с аномальным выходом ионов эффект «самоиндукции». Правда, этот эффект можно сильно уменьшить, повысив давление кислорода в распылительной

камере. Для этого лучше всего направлять регулируемый поток кислорода на участок поверхности, подвергающийся ионной бомбардировке. Исследования взаимной диффузии в тонкопленочных проводящих системах ($Ti-Pd-Au$, $NiCr-Au$ и др) или системах проводник — кремний, таких, как $Pt-Si$, $Au-Si$ и $Al-Si$, обычно проводят методом ЭОС, ибо профили ВИМС, полученные для многослойных тонких пленок, часто трудно оценить количественно. Но поскольку метод ВИМС более чувствителен, чем ЭОС, им следует пользоваться для обнаружения в приповерхностной области элементов с концентрацией, лежащей ниже порога чувствительности ЭОС.

Д. Анализ элементов по глубине ($> 500 \text{ \AA}$)

Постепенное распыление образца с поверхности и анализ химического состава на разной глубине — таков способ определения профилей концентрации элементов по глубине. Распылив слой толщиной несколько тысяч ангстрем, можно увязать химические свойства поверхности и объема непосредственно в одном эксперименте. Это делает метод определения профилей концентрации весьма ценным во многих областях материаловедения.

Регистрация профилей концентрации по глубине — неотъемлемый элемент ВИМС-анализа, поскольку в ходе такого анализа мишень распыляется пучком первичных ионов. ВИМС-профили концентрации могут быть получены быстро и с высокой чувствительностью. Недавно была разработана ЭОС-методика получения профилей концентрации при помощи распыляющей ионной пушки, которая теперь придается к стандартной ЭОС-аппаратуре. Но распыление не требуется для самого ЭОС-анализа, а потому для ЭОС-аппаратуры не разработаны такие сложные ионные пушки, как те, что применяются в ВИМС. Поэтому ЭОС-методике снятия профилей по глубине недостает быстроты и более локализованного контроля за распылением, присущих ВИМС.

Одно из главных преимуществ ЭОС-методики снятия профилей по глубине — малая глубина выхода ($\leq 20 \text{ \AA}$) возбужденных оже-электронов. Благодаря этому для ЭОС-профилей концентрации разрешение по глубине лучше, чем для профилей, полученных методом ВИМС. Кроме того, в отличие от ВИМС-анализа ЭОС-анализ является неразрушающим¹⁾. При методе

¹⁾ В случае некоторых сложных соединений этот метод является разрушающим и необходимы специальные меры для исключения влияния электронного пучка на свойства образца. Так, например, при работе с органическими соединениями для предотвращения их разложения под действием электронной бомбардировки используют плотности токов первичного пучка на несколько порядков меньше, чем при работе с металлическими образцами — *Прим. ред.*

ЭОС можно приостанавливать распыление и проводить полный спектральный анализ любого желаемого числа элементов на определенной глубине. При методе же ВИМС с магнитными масс-анализаторами на определенной глубине приходится измерять только одну массу. Глубина, достигаемая фронтом распыления к моменту регистрации второй массы, зависит от числа массовых единиц, которые должны быть просканированы магнитным полем, пока не будет достигнут второй пик. Например, для перестройки анализатора с одного пика масс на другой может потребоваться время порядка 10 с, достаточное для распыления на глубину в несколько сотен ангстрем. Фактическая разница в глубине будет зависеть от скорости распыления. Уменьшить же скорость распыления до сколь угодно низкого уровня не представляется возможным, так как необходимо набрать статистику счета, обеспечивающую нужную точность измерения. К тому же при скорости распыления ниже $1 \text{ \AA}/\text{с}$ загрязнение поверхности остаточными газами в области источника может увеличивать фон и вызвать повышение порога чувствительности, а также серьезные проблемы, связанные с перекрыванием пиков разных масс. Указанная наименьшая скорость распыления соответствует вакууму $\sim 10^{-7}$ мм рт. ст., при котором работает большинство промышленных ВИМС-спектрометров. Загрязнение конденсируемыми парами можно уменьшить, поместив в области источника охлаждаемую поверхность. Но это не устраняет полностью загрязнения, а холодная поверхность мешает замене образцов, что может увеличить время анализа.

В принципе вопрос перестройки анализатора на разные массы в ВИМС можно решить, взяв масс-спектрометр с многоканальным детектированием ионов. Но введение многоканальной электронной системы детектирования ионов в масс-спектрометр конструкции Маттауха—Герцога связано с очень большими трудностями из-за наличия сильного магнитного поля в выходной щели и изменения угла падения ионов разных масс на фокальную плоскость. Возможен другой выход—ускорить сканирование между пиками, для чего можно применить электростатическое отклонение. Но при таком методе интервал сканирования не превышает $\sim 10\%$ массы. Лучшее всего, по-видимому, была бы магнитная сканирующая система с выключением первичного пучка в интервале между пиками.

Е. Разрешение по глубине

Достичь теоретического разрешения по глубине при методах ЭОС и ВИМС очень трудно, поскольку трудно добиться, чтобы дно кратера было плоским. Кроме того, при обоих методах воз-

можны большие ошибки измерения амплитуды пиков, если положение пика сдвигается во время распыления. Такой сдвиг может быть вызван возникновением разностей потенциалов при высоких скоростях распыления диэлектриков. Подобные трудности наиболее ощутимы при методе ВИМС в области малых масс, где максимальна дисперсия по массам, и иногда приходится жертвовать разрешением по массам, чтобы уменьшить ошибки такого рода. Наилучшим решением в этом случае является сканирование участка спектра масс в ВИМС или энергетического участка в оже-спектре, содержащего пик, и интегрирование полного числа импульсов. Проинтегрированный сигнал затем принимается за интенсивность пика. Такая методика нехороша тем, что требует большего времени, чем при переключении с пика на пик, в связи с чем велика неопределенность в глубине. Проблема обеспечения постоянства интенсивности первичного ионного пучка по всей анализируемой площади решается разверткой пучка в растр, но с глубиной часто могут изменяться коэффициенты распыления, например вследствие изменений ориентации граней в поликристаллических образцах или больших изменений химического состава. Такие вариации обычно усиливаются с увеличением глубины, и поэтому разрешение по глубине снижается по мере распыления образца. Если артефактов, связанных с изменением коэффициентов распыления, нет, то как в ЭОС, так и в ВИМС можно достигнуть разрешения 5—10%. Но точность профилей концентрации, полученных методами ЭОС и ВИМС, часто снижается из-за неровности дна кратера, влияния стенок кратера, повторного напыления и «вбивания» ионов. Когда это возможно, нужно обязательно сравнивать профили концентрации, полученные методами ЭОС и ВИМС, с профилями, полученными методом рассеяния быстрых ионов. В некоторых случаях из-за ложных эффектов, связанных с изменением коэффициента распыления, измерение профилей методами ЭОС и ВИМС оказывается возможным лишь в интервале от 10 до 1000 Å.

Ж. Количественный анализ

Методы ЭОС и ВИМС как методы количественного анализа находятся еще на ранних стадиях разработки, хотя такой анализ безусловно возможен¹⁾. В настоящее время для количественного анализа чаще пользуются методом ЭОС. Но порог

¹⁾ В последнее время достигнут существенный прогресс в области количественного анализа этими методами (см., например, [80, 84, 85]). — *Прим. ред.*

чувствительности этого метода составляет 1—0,1% ат., тогда как методом ВИМС можно обнаружить значительно меньшие концентрации (на 2—5 порядков в зависимости от коэффициента вторичной ионной эмиссии). Следовательно, только методом ВИМС можно исследовать распределение концентрации при уровнях легирования, представляющих интерес в технологии полупроводниковых приборов, при условии, что достаточна площадь для анализа.

Надежный количественный анализ, как при методе ЭОС, так и при методе ВИМС, требует применения калибровки по эталонам. Формулы, связывающие различные параметры, необходимые для сравнения эталонов с образцами, известны и для ЭОС, и для ВИМС. Однако осуществление надежных эталонов для ВИМС часто затрудняется в случае материалов сложного состава тем, что расположенные рядом примеси и кристаллическая ориентация могут непредсказуемо изменять выход ионов. Методом реактивного катодного распыления удавалось получать однородные легированные пленки тантала, которые могут служить тонкопленочными эталонами. Концентрации примесей в этих пленках определялись методом рентгеновского микроанализа. Для полупроводников точные эталоны могут быть изготовлены методом ионного легирования.

Когда можно будет просто и точно измерять глубину выхода, коэффициенты обратного рассеяния и токи оже-электронов, возможности количественного анализа методом ЭОС, по-видимому, станут такими же, как и в рентгеновском микроанализе. Труднее будет достичь таких же возможностей в ВИМС из-за наличия химических и ориентационных эффектов во вторичной ионной эмиссии и эффектов, связанных с перекрытием пиков разных масс. Однако в ВИМС возможно высокое разрешение по массам, а низкоэнергетическая дискриминация сводит к минимуму влияние молекулярных и многоатомных соединений. Кроме того, во многих, хотя, к сожалению, и не во всех, случаях изменения коэффициента вторичной ионной эмиссии, вызванные химическими или ориентационными эффектами, удастся уменьшать, направляя поток кислорода на образец во время бомбардировки ионами активных или инертных газов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают признательность за сотрудничество ряду коллег, в частности Д. Герстенбергу, Дж. Тсаи, Р. Скавуццо, М. Рэнду и Дж. Томасу. П. Палмберг (фирма Physical Electronics, Эдина, шт. Миннесота) предоставил нам фиг. 11 и 12, а Д. Конли (фирма Western Electric, Аллентаун) — фиг. 20 и 21.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Evans C. A., Pemster J. P.*, Anal. Chem., **42**, 1130 (1970).
2. *Blanchard B., Hilleret N., Quoirin J. B.*, в книге: Proc Pittsburgh Anal. Chem Appl Spectrosc Conf, 1973, P 171, p. 131
3. *Schulz F., Wittmaack K., Maul J.*, Radiat Eff., **18**, 211 (1973)
4. *Berry R. W., Hall P. M., Harris M. T.*, в книге: Thin Film Technology, Van Nostrand — Reinhold, Princeton, 1968, Chap. 7.
5. *Jackson W. H., Moore R. J.*, в книге: Proc. Electron Components Conf., Washington, D. C., 1965, P 45
6. *Braun L., Lood D. E.*, Proc. IEEE, **54**, 1521 (1966). (Имеется перевод: ТИИЭР, № 11, 1966, с 22)
7. *Berry R. W., Sloan D. J.*, Proc IRE, **47**, 1070 (1959).
8. *Gerstenberg D., Klerer J.*, в книге: Proc. Electron Components Conf Washington, D. C., 1967, p 77.
9. *Gerstenberg D.*, Journ Electrochem. Soc., **113**, 542 (1966).
10. *Feinstein L. G., Gerstenberg D.*, Thin Solid Films, **10**, 79 (1972)
11. *Morabito J. M.*, Anal Chem., **46**, 189 (1974)
12. *Huttemann R. D., Morabito J. M., Gerstenberg D.*, IEEE Trans. Parts Mater. Packag., **11**, 67 (1975).
13. *Grove A. S.*, Physics and Technology of Semiconductor Devices. Wiley, New York, 1967, Ch 3.
14. *Frosch C. J., Derick L.*, Journ Electrochem Soc., **104**, 547 (1957)
15. *Mayer J. W., Eriksson L., Davies J. A.*, Ion Implantation in Semiconductors, Academic Press, New York, 1970. (Имеется перевод: Мейер Дж., Эрикссон Л., Дэвис Дж Ионное легирование полупроводников — М., Мир, 1973.)
16. *Moline R. A.*, Journ. Appl Phys., **42**, 3553 (1971)
17. *Tokuyama T., Ikeda T., Tsuchimoto T.*, в книге Proc. 4th Microelectronics Congr., Oldenbourg Verlag, Munich, 1970, p 36.
18. *Fair B., Weber G. R.*, Journ. Appl. Phys., **44**, 273 (1973).
19. *Nicholas K. H.*, Solid State Electron., **9**, 35 (1966).
20. *Morabito J. M., Tsai J. C. C.*, Surface Sci., **33**, 422 (1972).
21. Physics of Thin Films, eds. O S Heavens, G Hass, R. E Thun, Vol. 2, Academic Press, New York, 1964, p. 193. (Имеется перевод. Физика тонких пленок, том 2 — М.: Мир, 1967.)
22. *Schwartz N., Brown R.*, в книге: Trans 8th AVS Symp and 2nd Int. Congr. Vacuum Sci. Technol., Pergamon, New York, 1961, p. 836
23. *Tolansky S.*, Surface Microtopography, Interscience, New York, 1960.
24. *Guthrie J. W., Blewer R. S.*, Rev Sci. Instrum., **4**, 654 (1972) (Имеется перевод: ПНИ, № 4, 85, 1972.)
25. *Palmberg P. W.*, Journ. Vac. Sci Technol., **10**, 274 (1973).
26. *Morabito J. M., Rand M. J.*, Thin Solid Films, **22**, 293 (1974).
27. *Haas T. W., Grant J. T.*, Appl Phys. Lett., **16**, 172 (1970).
28. *Morabito J. M., Lewis R. K.*, Anal. Chem **45**, 869 (1973).
29. *Hernandez R. et al.*, Method Phys Anal., **6**, 411 (1970).
30. *Castaing R., Hennequin J.*, Advan Mass Spectrometry, **88**, 419 (1972).
31. *Lewis R. K., Morabito J. M., Tsai J. C.*, Appl. Phys Lett., **23**, 260 (1973).
32. *Morabito J. M.*, Thin Solid Films, **19**, 21 (1973).
33. *Weber R. E., Johnson A. L.*, Journ Appl. Phys., **40**, 314 (1969).
34. *Meyer F., Vrakking J. J.*, Surface Sci., **33**, 271 (1972)
35. *Philibert J.*, в книге: Modern Analytical Techniques for Metals and Alloys, ed. Bushah R. F., Interscience, New York, 1970, Vol III, Part 2, pp 419—531.
36. *Nicolet M. A., Mayer J. W., Mitchell I. V.*, Science, **177**, 841 (1972).
37. *Amsel G., Samuel D.*, Anal. Chem, **39**, 1689 (1967).
38. *Palmberg P. W., Rhodin T. N.*, Journ. Appl Phys., **39**, 2425 (1968).

- 39 Gallon T E, Journ. Phys., D5, 822 (1972)
- 40 Gerlach R L, Ducharme A. R., Surface Sci., 32, 329 (1972)
- 41 Andersen C A, Hinthorne J R, Anal Chem., 45, 1421 (1973).
- 42 Castaing R, в книге Proc 8th Nat Conf Electron Probe Anal, New Orleans, 1973, P 1A
- 43 Werner H W, Develop Appl Spectrosc, 7A, 239 (1969)
- 44 Werner H W, deGrefte H. A., Surface Sci., 35, 458 (1973).
- 45 Benninghoven A, Surface Sci., 35, 427 (1973)
- 46 Fall Workshop on Surface Analysis and Secondary Ion Mass Analysis, Tarrytown, N Y, Nov 2—3, 1972
- 47 Pawel R E, Pemsler J P, Evans C A, Journ Electrochem Soc., 119, 24 (1972).
- 48 Smyth D M, Slurn G A, Tripp T B, Journ Electrochem Soc., 111, 1331 (1964).
- 49 Simmons R T et al, Thin Solid Films, 23, 75 (1974)
- 50 Simmons R T, M. S. Thesis, Lehigh University, 1972
- 51 Richman P., Characteristics and Operation of MOS Field — Effect Devices, McGraw-Hill, New York, 1967.
- 52 Mitchell J P, Wilson D. K, Bell Syst Tech, Journ. 46, 1 (1967)
- 53 Rand M J, Journ Electrochem Soc., 120, 686 (1973).
- 54 Grant J T, Haas T W, Appl Phys. Lett., 15, 140 (1969)
- 55 Hiraki A, Lugujo E., -Mayer J W, Journ Appl Phys., 43, 3643 (1972)
- 56 Campbell D S, в книге Handbook of Thin Film Technology, eds L Maisel and R Glang, McGraw-Hill, New York, 1970, Ch 12
- 57 Sundahl R C, Journ Vac Sci Technol., 9, 181 (1972)
- 58 Conley D K, в книге Proc 8th Nat Electron Probe Anal, New Orleans, 1973, P 21A
- 59 Conley D K, в книге Proc 6th Nat Electron Probe Anal, Pittsburgh, 1971, P 9A
- 60 Lindhard J, Scharff M, Schiott H, Mat Fys Medd Dan Vid Selsk, 33, 1 (1973)
- 61 Thomas J H, Morabito J M, Surface Sci., 41, 629 (1974)
- 62 Dearnaley G, Wilkins M. A, Goode P D, в книге Proc 2nd Int. Conf Ion Implantation in Semiconductors, Springer-Verlag, Berlin, 1971, p. 439.
- 63 Tsai J. C., Morabito J M, Lewis R K, в книге Proc 3rd Int Conf Ion Implantation in Semiconductors, Pergamon, New York, 1973, pp 89—98
- 64 Irvin J C, Bell Syst. Tech, Journ., 41, 387 (1962)
- 65 Gittins R P, Morgcn D V, Dearnaley G, Journ Phys., D 5, 1654 (1972).
- 66 Croset M, Rev Tech Thompson-CSF 3, 1, 19 (1971)
- 67 Hofker W K. et al, в книге: Ion Implantation in Semiconductors and Other Materials, ed Crowder B L, Plenum Press, New York, 1973, p 133
- 68 Ziegler J F, Cole G W, Baglin J E, Appl Phys Lett, 21, 177 (1972)
- 69 Baunis M et al, в книге Proc Electrochem Soc Meet, Miami, Floride, 1972, Abstr 266
- 70 Dobrott R D, Schwettman F. N, Prince J L, в книге Proc 8th Nat Electron Probe Analysis, New Orleans, 1973, P 10A
- 71 Stodzian G, в книге Proc Pittsburgh Anal Chem Appl Spectrosc, 1973, p 113
- 72 Stodzian G, Hennequin J. F., Compt Rend, B, 263, 1246 (1966)
- 73 Blanchard G, Hilleret N., Monnier J., Mater. Res Bull., 6, 1283 (1971).
- 74 Herzog R F, Poschenrieder W P, Sathkiewicz F G, NASA Rep CR-683, 1967.
- 75 Castaing R, Stodzian G, Journ Microsc Paris, 1, 395 (1962).
- 76* Mohki M, Kakabayashi H, Watanabe K, Yamashina T, Applicat on Surf Sci., 1, 170 (1978)
- 77* Miyamuka M, Sakisaka Y, Mishijima M, Onchi M, Surface Sci 72, 243 (1978)

- 78*. Dawson P H., Surface Sci., 71, 247 (1978).
- 79* Bennighoven A., Müller K. H., Schemmez M., Beckmann P., Appl Phys, 16, 367 (1978).
- 80*. Giber J., Thin Solid Films, 32, 295 (1976).
- 81*. Черепик В. Т., Юрасова В. Е. — В кн.: Диагностика поверхности ионными пучками. — Ужгород, 1977, с. 52
- 82*. Pavlyak F., Bori L., Giber J., Buhl R., Jap Journ Appl. Phys., 16, 325 (1977)
- 83*. Hofek W. O., Thum F., Nucl. Inst. Meth., 149, 535 (1978).
- 84*. Bouwman R., van Mechelen J B., Holscher A A., Surface Sci., 57, 441 (1976)
- 85*. Pons F., Le Hericy J., Langeron J. P., Surface Sci., 69, 547, 665 (1977).

ПОЛЕВОЙ ИОННЫЙ МИКРОСКОП
С АТОМНЫМ ЗОНДОМ

Э. Мюллер (E. W. Müller)*

I ВВЕДЕНИЕ

Полевой ионный микроскоп¹⁾ с атомным зондом — это микроаналитический прибор с предельно высокой чувствительностью, предназначенный как для фундаментальных исследований поверхностных явлений, так и для практической работы в области металловедения. Он позволяет оператору получать увеличенное изображение образца с разрешением порядка атомных размеров, выделять по своему усмотрению отдельный атом или группу атомов или молекул на выбранном участке поверхности и идентифицировать их по массе. Основы полевой ионной масс-спектрометрии были заложены в 1941 г. (вскоре после создания полевого эмиссионного микроскопа [1]) открытием нового физического явления — десорбции полем [2]. Тогда впервые у поверхности образца было создано строго определенное электрическое поле, превышающее 10^8 В/см, т. е. 1 В/Å, в результате чего с поверхности можно было удалять адсорбат в виде ионов почти без термической активации и с хорошо контролируемой скоростью. Десять лет спустя подтверждение еще только теоретически предсказанного явления полевой ионизации было завершено созданием полевого ионного микроскопа [3]. В это же время было впервые обнаружено при $T > 800$ К постепенное «таяние» кристаллической решетки самого эмиттирующего острия под действием сильного поля, впоследствии названное испарением полем В лекции, прочитанной в Чикагском университете, Мюллер [4] говорил о возможности использовать полевой ионный эмиттер в качестве источника ионов для масс-спектрометров, а в 1954 г. Ингрэм и Гомер [5] опубликовали первые экспериментальные результаты, относящиеся к полевой ионной масс-спектрометрии. С тех пор масс-спектрометрия вводимых извне газов с ионным источником, основанном на явлении иони-

* Department of Physics, The Pennsylvania State University, University Park, Pa, U S A

¹⁾ Другие названия, встречающиеся в советской научной литературе — атононный микроскоп, ионный микропроектор, ионный проектор. Относительно принципов работы этих устройств, а также их практического применения см. также работы [99—106]. — Прим. ред.

зации полем, развилась в весьма эффективное ответвление физико-химического анализа, особенно благодаря успешным работам Беки [6] и Блока [7]. Исследование продуктов испарения полем экспериментально более сложно вследствие ограниченности источника частиц, так как в этом случае расходуется материал самого острия. Аналогично адсорбированные на острие частицы можно зарегистрировать лишь путем многократного повторения импульсов десорбции, в интервалах между которыми адсорбат пополняется из газовой фазы, причем здесь накладываются эффекты, связанные с ионизацией полем газа в объеме прибора.

Анализируя изображение эмиттера, получаемое на экране прибора с широкоугольными одиночными линзами и отклоняющим магнитным полем, Мюллер [8] показал, что вольфрам при комнатной температуре испаряется полем в виде многозарядных ионов. Томсон [9] наблюдал, что испарение полем меди в присутствии водорода происходит в основном в виде гидридов. Несколько позже Ванселов и Шмидт [10], повысив чувствительность своего масс-спектрометра, обнаружили при $T > 850$ К испаренные полем однозарядные ионы платины. Первые исследования низкотемпературного испарения полем стали возможны после создания Барофским и Мюллером [11] масс-спектрометра с 60° -ным секторным магнитным полем и фокусировкой второго порядка. В этом приборе ионы из медленно испаряемого полем острия фокусируются на выходную щель масс-спектрометра, позади которой находится детектор в виде электронного умножителя с непрерывным динодом. Масс-спектр регистрируется при изменении магнитного поля. Одна из сложных практических задач, возникающих при этом, — обеспечение достаточно большой скорости испарения в то время, когда данная «спектральная линия» проходит выходную щель, а испаряющиеся ионы иной природы не пропускаются. С применением этого прибора были успешно исследованы продукты испарения полем острий из W , Fe , Ni , Cu и Zn и, в частности, наблюдалось изменение кратности заряда ионов при изменении температуры образца. В присутствии водорода, содействующего испарению, было четко установлено интенсивное образование гидридов всех металлов, кроме цинка. Чувствительность и отношение сигнала к шуму этого прибора требуют скорости испарения или десорбции порядка трех моноатомных слоев в секунду, так что при данной малой светосиле масс-спектрометра необходимо иметь по крайней мере 100 ионов, для того чтобы зарегистрировать на выходе прибора частицы данного вида.

Уже почти 20 лет полевая ионная микроскопия является хорошо апробированным, уникальным методом, который позволяет наблюдать изображение поверхности твердого тела с атомным разрешением. Образец представляет собой тонкое заточен-

ное травлением острие из исследуемого металла. Поверхность его кончика, сглаженная за счет испарения полем и представляющая собой почти полусферу радиусом 200—2000 Å, радиально проектируется на люминесцентный экран. Для создания изображения преимущественно используется ионизация полем гелия, неона или водорода. Многочисленные кристаллические грани, образующие поверхность острия, изображаются на экране с увеличением в миллионы раз и разрешением 2,5 Å, так что можно различить отдельные атомы как блоки, слагающие решетку кристалла. Автором данной главы еще до 1960 г. была осуществлена непосредственная визуализация таких дефектов кристаллической решетки, как вакансии, междоузельные атомы, радиационные повреждения, дислокационные полосы скольжения и границы зерен, а также показана возможность обнажения глубинных слоев образца путем контролируемого послойного испарения полем [8]. Очевидная пригодность метода для исследований в области физики поверхности и в металловедении явилась причиной его быстрого усовершенствования в следующем десятилетии. Но, хотя процесс формирования изображения был детально исследован, метод оставался не совсем удовлетворительным, поскольку не давал возможности идентифицировать (на основе лишь анализа изображения острия) химическую природу атомов, установить, являются ли они составной частью острия или поверхностными загрязнениями. Теперь такой анализ поверхности стал возможен благодаря идее автора о сочетании полевого ионного микроскопа с масс-спектрометром, способным регистрировать отдельные ионы и позволяющим выбирать для исследования участок поверхности с атомными размерами при помощи отверстия-зонда в экране, на котором фиксируется изображение.

II. ПРИНЦИПЫ, НА КОТОРЫХ ОСНОВАНЫ АТОМНЫЕ ЗОНДЫ

Проблема идентификации ионов, соответствующих отдельному атомному пятну на изображении, выделенному зондирующим отверстием в экране, была в основном решена, когда был найден способ подавления шумов путем увязывания двух событий: испарения частицы полем и ее детектирования.

В такого рода приборе [12, 13], получившем название полевого ионного микроскопа с атомным зондом, можно использовать различные варианты масс-спектрометрии. Во времяпролетном варианте импульс напряжения, создающий испаряющее поле, запускает развертку осциллографа или электронные часы и при этом включается детектор на время 10—20 мкс, в течение которого появление шумового сигнала маловероятно [14].

В масс-спектрометре с секторным магнитным полем [15] осуществляется пространственная корреляция, когда сигналы отдельных ионов фиксируются в местах экрана, соответствующих известному положению «спектральной линии». Такой метод может быть использован в сочетании с методом временной корреляции путем включения дисплея детектора электрическим или оптическим (при помощи фотографического затвора) способом синхронно с подачей на острие медленно изменяющихся импульсов «слабо» испаряющего поля. Когда появились каналные пластины и стал реальностью полевой десорбционный микроскоп, стало возможным получать изображение поверхности всего острия за один десорбирующий импульс [16]. Паниц [17] разработал «10-сантиметровый атомный зонд», в котором одноимпульсная картина распределения атомных частиц по всей поверхности острия получается путем фотоэлектрической регистрации картины на экране или импульсного стробирования канальной пластины [18].

III. ТЕОРИЯ ИОНИЗАЦИИ И ИСПАРЕНИЯ ПОЛЕМ

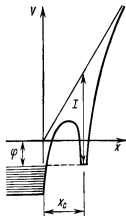
Всесторонний теоретический анализ процессов, протекающих при ионизации и испарении полем, проведен в работах [19, 20]. В данной главе о полевой ионной микроскопии с атомным зондом нам потребуются лишь элементарные понятия теории. В этой главе будет описан ряд фундаментальных открытий, сделанных с применением атомного зонда, которые потребуют значительного изменения и уточнения теории.

Ионизация полем происходит, когда атом или молекула, находящиеся в сильном электрическом поле, теряют электрон в результате его квантовомеханического туннельного перехода сквозь барьер, образуемый потенциалом атомного остатка и внешним полем. Такой процесс был теоретически предсказан в 1928 г. Оппенгеймером [21] и экспериментально подтвержден для водорода Мюллером [3], когда были достигнуты необходимые напряженности электрического поля порядка 3 В/А. После этого Ингрэм и Гомер [5] рассчитали в одномерном ВКБ-приближении ионизацию атома полем в свободном пространстве и вблизи поверхности металла. Вероятность проникновения электрона сквозь барьер оказалась равной

$$D(E, V(x)) = \exp \left\{ - \left(\frac{8m}{\hbar^2} \right)^{1/2} \int_{x_1}^{x_2} [V(x) - E]^{1/2} dx \right\}, \quad (1)$$

где $V(x)$ — потенциальная, а E — полная энергия электрона, причем барьер располагается между точками x_1 и x_2 . Вблизи поверхности металла барьер снижается потенциалом сил зеркаль-

Фиг. 1 Потенциальная энергия электрона вблизи поверхности металла, когда ионизируемый полем атом газа находится на минимальном (критическом) расстоянии x_c .

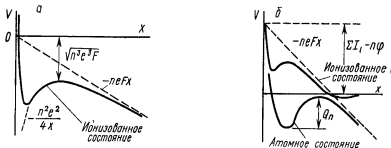


ного изображения, а также накладывается важное условие, ограничивающее возможность ионизации: энергия электрона должна быть выше уровня Ферми в металле (Фиг. 1). Таким образом, ионизация полем может происходить лишь на расстоянии от поверхности металла, превышающем некоторое минимальное, или критическое, расстояние x_c , которое определяется соотношением

$$eFx_c = I - \varphi - \frac{e^2}{4x_c} + \frac{1}{2}(\alpha_a - \alpha_i)F^2 \approx I - \varphi, \quad (2)$$

где I — энергия ионизации атома, φ — работа выхода электронов из металла, а α_a и α_i — поляризуемости атома и возникающего иона. Для ознакомления с более полной теорией, в которой рассматривается трехмерное тунелирование и учитываются такие эффекты, как проникновение поля в металл и сложный характер газового притока к данному месту на поверхности, обусловленный поляризацией атомов (что особенно важно для полевой ионной микроскопии, но не очень существенно для работы атомного зонда), мы вынуждены отослать читателя к работе [20].

Между десорбцией полем и испарением полем нет принципиальной разницы; первое — это вызываемое полем удаление адсорбированного атома, а второе — удаление атома кристаллической решетки. Такие процессы намного сложнее для теоретического анализа, чем ионизация полем, ибо определяющие их электронные переходы происходят на значительно меньших расстояниях частиц от поверхности. В этих условиях любой одномерный расчет может быть лишь приближенным, а трехмерная теория слишком уж сложна.



Фиг. 2 Диаграмма потенциальной энергии для испарения полем
 а—модель сил зеркального изображения, б—модель перезарядки

В качестве первого приближения используется модель сил зеркального изображения, предложенная Мюллером [22]. Ион металла с зарядом ne уходит с поверхности, преодолевая барьер, образованный наложением потенциала внешнего поля $-neFx$ и потенциала сил зеркального изображения $-(ne)^2/4x$, стремящегося возвратит ион назад. Шоттковское снижение барьера равно $(n^3e^3F)^{1/2}$ (фиг. 2). Энергия активации $Q_n(F)$ для испарения n -зарядного иона полем с напряженностью F равна

$$Q_n(F) = Q_0 - (n^3e^3F)^{1/2} = \Lambda + \sum_n I_n - n\phi - (n^3e^3F)^{1/2}, \quad (3)$$

где Q_0 — энергия, необходимая для удаления одного нейтрального атома с поверхности на бесконечность в виде n -зарядного иона в отсутствие поля, Λ — теплота сублимации, $\sum_n I_n$ — полная энергия ионизации и ϕ — работа выхода электронов. Время, необходимое для приобретения атомом этой энергии, равно $\tau = \tau_0 \exp(Q_0/kT)$, где τ_0 — период колебаний рассматриваемого поверхностного атома. Решая уравнение относительно поля, необходимого для испарения n -зарядного иона, получаем

$$F_n = m^{-3}e^{-3} \left(\Lambda + \sum_n I_n - n\phi - kT \ln(\tau/\tau_0) \right)^2. \quad (4)$$

После того как было показано, что барий десорбируется с вольфрама с наибольшей вероятностью в виде двухзарядных ионов [22], Брендон [23] пришел к выводу, что для большинства металлов испаряющие поля, необходимые для появления двухзарядных ионов, должны быть меньше, чем необходимые для появления однозарядных ионов. Порядок величин испаряющих полей при экспериментальных исследованиях хорошо согласуется с предсказаниями рассмотренной выше простой теории, хотя модель сил зеркального изображения вряд ли может быть

верной на столь малых расстояниях от трехмерной поверхности.

В работах Гомера [24] и Гомера и Свенсона [25] для десорбции полем была предложена модель обмена зарядами, в которой нужно знать локализованные связи и положение энергетических уровней атома и иона вблизи поверхности; сведений об этих параметрах пока недостаточно. Даже после многих теоретических и экспериментальных исследований и, в частности, измерения скоростей десорбции полем пока что нельзя сказать, какая из двух указанных моделей более предпочтительна [20], но модель сил зеркального изображения, по-видимому, несколько лучше согласуется с экспериментальными данными [26, 27]

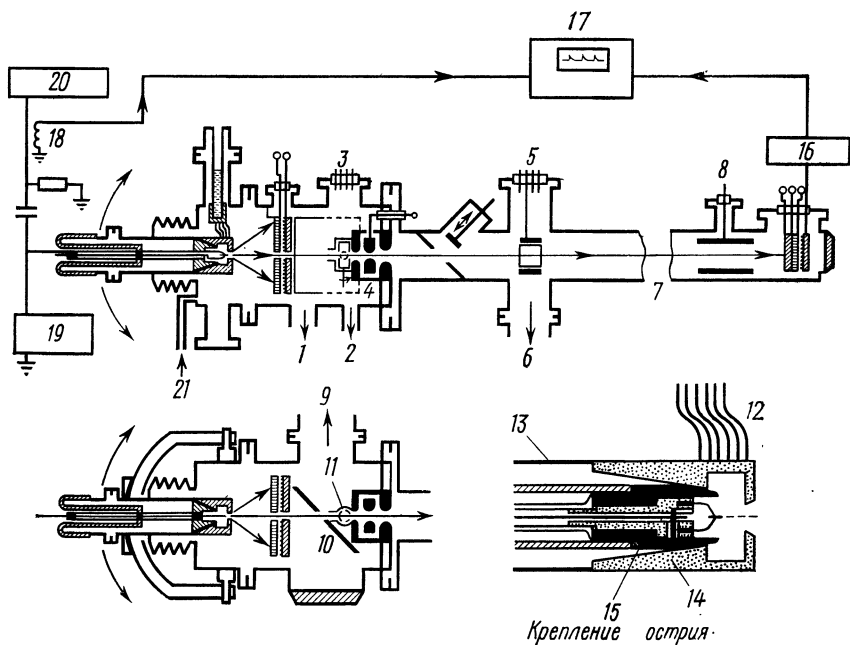
IV. ВРЕМЯПРОЛЕТНЫЙ (ВП) АТОМНЫЙ ЗОНД

А. Конструкция прибора

Полевой ионный микроскоп с линейным ВП-атомным зондом, идея которого была предложена автором главы в 1967 г. [12] и который после неоднократно усовершенствовался, схематически изображен на фиг. 3 в варианте 1973 г. [14]. В этом приборе эмиттирующее острие можно поворачивать, смещая тем самым ионное изображение по экрану. Таким образом, оператор может наводить зондирующее отверстие, расположенное на оси прибора, на нужное ему атомное пятно на изображении. На постоянное напряжение $V_{\text{пост}}$, создающее изображение, накладывается импульсное напряжение $V_{\text{имп}}$ длительностью несколько наносекунд. Многократно ионизованные десорбированные или испаренные полем атомы будут обладать кинетической энергией $neV_{\text{исп}} = ne(V_{\text{пост}} + V_{\text{имп}})$ и, пройдя через зондирующее отверстие, будут двигаться с постоянной скоростью в дрейфовой трубке длиной l , пока не попадут в детектор, регистрирующий отдельные ионы. Время пролета t составляет обычно 1—20 мкс и отмечается резким выбросом на осциллограмме или измеряется электронными часами. Для увязывания испарения с детектированием предусматривается запуск развертки осциллографа или электронных часов самим испаряющим импульсом. Отношение массы частицы к ее заряду m/n находится из соотношения $mv^2/2 = neV_{\text{исп}}$, где скорость определяется измеренным временем пролета:

$$\frac{m}{n} = 2e(V_{\text{пост}} + V_{\text{имп}}) \frac{t^2}{l^2}. \quad (5)$$

Так как n — небольшое целое число (от 1 до 4), обычно известное из эксперимента, атомарные и молекулярные ионы однозначно идентифицируются по их массам (в атомных единицах массы).



Фиг. 3. Времяпролетный (ВП) атомный зонд [14].

1—патрубок для паромасляного насоса; 2—патрубок для насоса предварительной откачки; 3—ионизационный манометр; 4—линза; 5—отклоняющий электроды; 6—патрубок для откачки; 7—дрейфовая труба (2 м); 8—задерживающий электрод; 9—патрубок для сорбционного насоса; 10—зеркало; 11—переменная диафрагма; 12—охлаждаемые медные токоподводы; 13—нержавеющая сталь; 14—медь; 15—сапфир; 16—предусилитель; 17—осциллограф; 18—ключ; 19—высоковольтный источник напряжения; 20—импульсный генератор; 21—патрубок для напуска газа.

После того как было показано, что простой металлостеклянный прибор — макет ВП-атомного зонда — работает успешно [13], в лаборатории автора [28—33] и в лабораториях других исследователей [34] были сконструированы модифицированные цельнометаллические приборы. Одна из удачных конструкций подробно описана в работе Бреннера и Мак-Кинни [35]. В этом варианте ВП-атомного зонда ориентацию оси острья можно изменять при помощи внутреннего универсального шарнира. Острие связано с криогенным теплоотводом гибким плетеным медным шнуром, который одновременно служит электровыводом для постоянного и импульсного напряжений. Экран с зондирующим отверстием представляет собой систему микроканальной пластины и расположенного вплотную к ней люминесцентного экрана. Такая система позволяет с удобством наблюдать слабое ионное изображение, преобразуя его в приблизительно в 1000 раз более интенсивное электронное. В конце дрейфового

пути длиной 70 см расположен детектор — спиральный каналотрон с раструбом. Такой прибор хорошо зарекомендовал себя в металловедческих приложениях, в которых не требуется очень высокого разрешения по массам.

Тернер и др. [36—38] сконструировали другой ВП-атомный зонд с такой же системой перемещения острия. В преобразователе ионного изображения в электронное, выполненном на основе микроканальной пластины, была применена магнитная фокусировка, что позволило получить более четкое и яркое изображение. Утверждается, что при наличии небольшого электрического поля между канальной пластиной и экраном расфокусировка ионного пучка меньше, чем в системе вплотную друг к другу расположенных канальной пластины и экрана. Но возмущающее поле в зондирующем отверстии канальной пластины остается тем же, и, по-видимому, результаты лучше, если на время импульса испарения усилитель яркости изображения отключается, хотя при нормальной работе зонда удобнее, а потому и желательнее, чтобы газ, обеспечивающий изображение, присутствовал на протяжении этого импульса. На опубликованном ионном изображении имеется «мертвое» пятно диаметром раз в десять больше зондирующего отверстия. Кроме того, при автоматической записи масс-спектра появляется много неидентифицируемых беспорядочных сигналов в виде «травы» высотой до 10% наибольшего пика, причиной чего в значительной мере может быть изменение на большом дрейфовом пути (160 см) потенциала и отсутствие дифференциальной откачки дрейфового объема. Положение несколько улучшилось в этом отношении после введения в дрейфовое пространство 15°-ной электростатической призмы, которая отклоняет ионы малых энергий, рассеянные или возникшие в результате объемной ионизации в газе.

ВП-атомный зонд, созданный в лаборатории автора, многократно усовершенствовался, когда более настоятельной становилась необходимость в лучшем разрешении по массам. Конструкция, использовавшаяся до конца 1973 г., схематически представлена на фиг. 3 [14, 20]. Перемещение острия здесь обеспечивается внешним универсальным шарниром с сильфонным соединением. Хотя такое устройство более громоздко, чем конструкция с внутренним шарниром, в этом случае электроввод благодаря фиксированной геометрии имеет постоянный импеданс для подводимого импульсного напряжения [33] в отличие от петли с зависящей от положения острия индуктивностью. Зондирующее отверстие диаметром 2,5 мм в системе микроканальной пластины — экран, работающей по контактному способу, можно уменьшать до 1 мм переменной диафрагмой, установленной позади видового зеркала. Камера микроскопа соеди-

нена с откачиваемым отдельно дрейфовым пространством лишь узким отверстием, что позволяет поддерживать между ними перепад давлений почти в два порядка. Обе камеры прибора, изготовленные из нержавеющей стали и снабженные фланцами с металлическими прокладками, откачиваются отдельными паромасляными насосами с ловушками, охлаждаемыми жидким азотом. Кроме того, непосредственно к камере микроскопа подсоединен большой титановый сорбционно-ионный насос, охлаждаемый жидким азотом, предназначенный для поддержания низкого фонового давления остаточных паров воды и водорода при напуске изображающего газа (гелия или неона) до давлений 10^{-5} — 10^{-6} мм рт. ст. (когда основной насос отключен). Перед опытами система обезгаживается при 250°C . Давление остаточных газов, измеряемое безбаллонным манометром Байяра—Альперта, достигает 10^{-9} мм рт. ст. без обезгаживания после замены острия и по крайней мере на порядок улучшается после обезгаживания. Большая длина дрейфового пути, равная 250 см, благоприятствует достижению высокого разрешения по массам, но делает необходимым предусматривать специальную линзу для фокусировки ионов на удаленный детектор. В дрейфовой трубе находятся некоторые вспомогательные электроды, отклоняющие (x — y) пластины для юстировки ионного пучка по оси детектора и задерживающий цилиндр [33] для измерения дефицита энергии испаряемых полем ионов.

Б. Детекторы

Самая важная часть ВП-атомного заряда — детектор, который представляет собой электронный умножитель соответствующей конструкции. После нескольких лет работы с различными их типами (такими, как жалюзийные умножители, изогнутые каналотроны, умножители с непрерывным плоским динодом и магнитной фокусировкой) атомный зонд Пенсильванского университета был укомплектован пакетом из двух микроканальных пластин (типа Chevron—CEMA фирмы Galileo Electro-Optics) и люминесцентного экрана с проводящим покрытием в качестве выходного электрода. При усилении $\sim 10^7$ такая система с подключенным к ней через предусилитель на полевом транзисторе осциллографом позволяет легко детектировать отдельные ионы. Кроме того, можно при помощи фотоаппарата или визуально регистрировать приход иона как вспышку на экране и, наблюдая за интенсивным потоком ионов изображающего газа, проводить наладку и фокусировку прибора. С малой эффективностью ($\sim 60\%$) канальных пластин, являющейся основ-

ным их недостатком, приходится мириться, пока нет лучших детекторов.

К детектору ионов для атомного зонда предъявляются следующие очевидные требования: усиление $\sim 10^7$, высокая эффективность, близкая к 100%, малый разброс амплитуд импульсов, низкий «темновой ток», или уровень шумов, и, наконец, время нарастания импульса порядка наносекунд. Кроме того, приемный участок динода должен быть плоским, чтобы пройденный регистрируемым ионом путь был строго определенным. Этому требованию не удовлетворяют жалюзийные умножители [13, 29, 30] и особенно изогнутые каналотроны (типа SEM 4028 фирмы Bendix). Входная часть последних представляет собой раструб с активной глубиной порядка 7 мм. Такой и оказывается в приборах с малой дрейфовой длиной (70 см) [35] неопределенность пути ионов, что соответствует статистической ошибке в определении массы ($\sim 2\%$), исключающей возможность выделения гидридов металлов. Плоский приемный электрод довольно большой площади имеется в умножителях с непрерывным плоским динодом и магнитной фокусировкой типа M 306 фирмы Bendix, которые нашли широкое применение в атомных зондах [31—33, 36, 38]. Но у всех этих детекторов есть большой недостаток — наличие послеимпульсных сигналов. Послеимпульс появляется примерно через 50—1000 нс после прихода иона и неотличим от самого ионного импульса. Исследование такого рода паразитных сигналов в изогнутом каналотроне и магнитно-полосовом умножителе было проведено Бреннером и Мак-Кинни [39]. Они показали, что, если для повышения усиления увеличивать напряжение на диноде, уровень ложных сигналов становится недопустимо большим, достигая 10—20% истинного сигнала. В каналотроне послеимпульс наблюдается в интервале от 100 до 250 нс вслед за приходом иона, а в умножителе с магнитной фокусировкой — через 200—800 нс (максимум приходится на 350 нс). Названные авторы приходят к выводу, что для снижения нежелательного послеимпульсного сигнала до уровня 3% и менее умножитель должен работать при пониженном усилении. Тогда необходимо дополнительное внешнее усиление, которое и предусматривалось на практике в работе с приборами Пенсильванского университета [31—33]. Бреннер и Мак-Кинни провели аналогичные исследования детектора, собранного в их лаборатории из двух микроканальных пластин и экрана. Они установили, что при оптимальном выборе рабочих напряжений на отдельных пластинах уровень послеимпульсов оказывается сравнительно небольшим ($\sim 2\%$). Наконец, Мюллер и др. [40] показали, что при высоком разрешении, обеспечиваемом большой длиной дрейфового пути (235 см), умеренный уровень паразитного сигнала в умножителе типа M 306 не исключает возможности

статистического выделения близко расположенных сигналов от таких, например, ионов, как Rh^{2+} и $RhHe^{2+}$.

Правда, сейчас проблема послеимпульсов утратила свое значение, ибо было обнаружено, что высококачественные детекторы с двумя канальными пластинами вообще не дают послеимпульсов. Если в первой публикации [40] сообщалось, что послеимпульсы не появлялись после 400 ионов неона с энергией 15 кэВ в интервале времени 20—1000 нс, то теперь они не наблюдаются и после 1000 ионов тяжелых металлов. В настоящее время только такие детекторы и применяются в усовершенствованных приборах Пенсильванского университета [14, 41—43], которые будут описаны позднее.

Удовлетворительное объяснение причин появления послеимпульсов пока что не найдено. Почти все экспериментальные данные не противоречат предположению о том, что при ударе первичных положительных частиц о первый диод умножителя выбиваются отрицательные ионы. Запаздывание послеимпульса равно времени жизни медленного отрицательного иона, который, возвращаясь к первому диоду, нейтрализуется, отдавая свой электрон в канал умножителя. Снижение вероятности появления послеимпульсов до 2%, наблюдавшееся Бреннером и Мак-Кинни [39] при подаче отрицательного смещения на первый диод, может быть результатом того, что часть отрицательных ионов в этих условиях не возвращается обратно. На своем детекторе из двух канальных пластин и экрана, свободном в рабочих условиях от послеимпульсов, мы визуальное наблюдали появление ложных выходных сигналов (на уровне 10%), примыкающих к сфокусированному пучку ионов изображающего газа, при подаче на лицевую поверхность положительного потенциала 20—60 В. В обычных рабочих условиях, когда входная пластина несет большой отрицательный потенциал (выходной экран — под потенциалом, близким к потенциалу земли), отрицательные ионы уходят от нее; если же у поверхности пластины создать задерживающее эти ионы поле напряженностью 10—30 В/см, то они будут возвращаться, совершив небольшой скачок. При таком объяснении представляется возможным, что отрицательные ионы и были причиной появления лишних «атомов», наблюдавшихся в центре в действительности пустой грани (011) в «10-сантиметровом атомном зонде» Паница [18]. В этом приборе электрод, находящийся под большим отрицательным потенциалом и расположенный вблизи острия, который «видит» канальную пластину через широкое отверстие в заземленной стенке камеры микроскопа, создает небольшое тормозящее поле, возвращающее отрицательные вторичные ионы.

В. Генераторы импульсов

Для полевого испарения острия нужно на постоянное изображающее напряжение $V_{\text{пост}}$, которое может быть получено от любого хорошо стабилизированного выпрямителя (6—25 кВ), наложить импульсное напряжение $V_{\text{имп}}$. Амплитуда этого импульса должна быть воспроизводимой, а ее величину можно определить путем калибровки прибора по ионам известной массы [44]. С этой целью можно использовать сигналы либо десорбированного поля инертного газа, либо атомов испаряемого поля острия, изготовленного из моноизотопного металла типа Rh, Nb или Ta. Желательно иметь малое время нарастания импульса (предпочтительно менее наносекунды) и небольшой положительный выброс для более надежного инициирования испарения в начале импульса. Чтобы не было запаздывания испарения, длительность импульса должна быть достаточно большой для прохождения самых тяжелых ионов через всю область ускорения (от острия до первого заземленного электрода). В приборах Пенсильванского университета это расстояние равно 1 мм и, следовательно, достаточна длительность импульса 10 нс. Испаряющее напряжение должно быть приблизительно на 25% выше оптимального изображающего напряжения. Поэтому для вольфрамового острия амплитуда импульса должна быть не менее 3—4 кВ.

Такие импульсы удобнее всего получать, резко подключая заряженный отрезок коаксиальной длинной линии к выходному кабелю с таким же волновым сопротивлением. При этом по выходному кабелю бежит импульс напряжения с амплитудой, равной половине напряжения на длинной линии; длительность импульса равна времени прохождения электромагнитной волной линии в прямом и обратном направлениях со скоростью, близкой к $2/3$ скорости света, т. е. 1 нс на каждые 20 см длины линии. Для обеспечения малого времени нарастания импульса необходим хороший высоковольтный переключатель, в качестве которого обычно пользуются электромагнитным контактором с язычково-ртутными контактами, работающими в атмосфере инертного газа высокого давления. В ранних работах Бреннер и Мак-Кинни [35] использовали в качестве коммутаторов также тиратроны и импульсные схемы на электронных лампах. Но ни тот, ни другой способ, по-видимому, не обеспечивает достаточно малого времени нарастания импульса. Еще одна серьезная проблема связана с невозможностью нагрузить формирующую линию, генерирующую испаряющий импульс, малым сопротивлением со стороны острия. Из-за этого в начале испаряющего импульса возможны выбросы напряжения неизвестной величины, которые не будут изменяться лишь в том случае, если

сохраняется неизменной геометрическая форма провода, идущего к острию, как, например, в концентрических электропроводах различных конструкций Пенсильванского университета [29—33, 41—43]. На последствиях отступлений от идеальной формы импульса мы остановимся ниже.

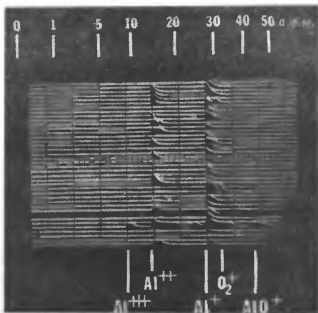
Г. Измерение времени пролета ионов

С момента появления первого атомного зонда измерение выходного сигнала времени всегда было надежнее всего производить при помощи высокочастотных осциллографов, развертка которых запускается испаряющим импульсом. Осциллограф типа 454 фирмы Tektronix (150 МГц) или, еще лучше, типа 485 той же фирмы (350 МГц) с его острее сфокусированным лучом позволяет измерять временные интервалы с точностью до ± 20 нс, т. е. 40 нс, если весь интервал спектра масс охватывается разверткой с периодом 10 или 20 мкс. Для работы с высоким разрешением, в частности на новом атомном зонде с фокусировкой по энергиям, о котором будет сказано ниже, можно пользоваться задержанной разверткой для выделения интервала времени, соответствующего интервалу масс, который представляет особый интерес. При скорости развертки 50 нс/деление можно производить отсчет с точностью ± 1 нс, что иногда оказывается необходимым для полного использования возможного разрешения по массам. Осциллограммы фотографируются на пленке фирмы Polaroid, причем на одном кадре фиксируется до 60 осциллограмм — для экономии и для того, чтобы легче было судить об относительном содержании ионов разного вида на повторяющихся осциллограммах (фиг. 4)

При менее строгих требованиях к точности регистрации времени пролета можно пользоваться запоминающим осциллографом [35], хотя его луч несколько размывается. Это более выгодно (из соображений экономии) при малых скоростях испарения, при которых сигнал редко встречается на отдельных осциллограммах

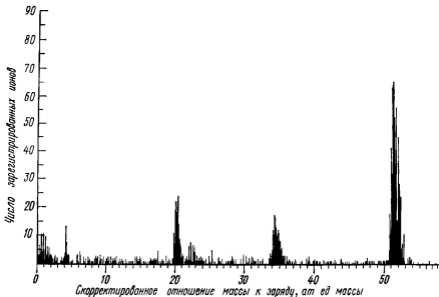
Хотя измерение времени непосредственно по осциллограммам дает наиболее точные результаты, такой способ очень утомителен, а накопление данных при объемном анализе путем многократной регистрации импульсов испарения острия происходит очень медленно. На фиг. 5 представлена кривая, построенная ЭВМ по 1360 сигналам времени для родиевого острия. Время пролета ионов можно измерять при помощи не очень дорогих электронных часов с рабочей частотой, соответствующей нужному разрешению [45, 46].

Можно также добавить управляющие блоки, которые будут повторять испаряющие импульсы с заданной частотой до тех



Фиг. 4. Осциллограммы для алюминиевого острия, полученные с аргоном в качестве изображающего газа.

пор, пока не будет набрано заданное число ионов, приходящих на детектор. Такой измеритель времени и счетчик с заданным числом отсчетов был впервые сконструирован Джонсоном [47] для прибора Бреннера и Мак-Кинни. Он обеспечивал разрешение по времени ± 40 нс и мог регистрировать до пяти сигналов прихода, следующих за испаряющим импульсом. Такой же, но более сложный блок измерения времени и управления испарением был создан Тернером и др. [37, 38]. В этой конструкции время пролета измеряется путем счета импульсов от генератора с частотой 82 МГц в интервале между испаряющим импульсом и сигналом детектора, причем обеспечивается разрешение по времени ± 12 нс. Но такая система регистрирует приход не более чем двух ионов после испаряющего импульса, а потому требует очень низкой скорости испарения и завышает количество легких ионов в распределении. Кроме того, доступный для измерений интервал времени начинается лишь через 1 мкс после испаряющего импульса, так что сигналы прихода ионов H^+ и N_2^+ могут оказаться в интервале «мертвого времени». Преимуществом же такого прибора является то, что данные о временах



Фиг. 5 Обработанные на ЭВМ временные сигналы для 1360 импульсов испарения родиевого острия, полученные на атомном зонде 1968 г. со смесью He—Ne в качестве изображающего газа [30]

Пики соответствуют ионам He^+ , Ne^+ , Rh^3+ , Rh^{2+} и RhHe^{2+} .

пролета регистрируются на бумажной ленте, которая затем может быть введена непосредственно в ЭВМ для расчета отношений массы частицы к ее заряду и графического построения масс-спектра.

Бергер [48] независимо разработал схему, которая недавно была использована в атомном зонде Корнельского университета. В ней имеется кварцевый генератор с частотой 100 МГц и обеспечивается разрешение по времени ± 10 нс, достаточное для обычного ВП-атомного зонда. При этом можно регистрировать в виде четырехзначных десятичных чисел до восьми времен прихода после испаряющего импульса. Схема с еще более высоким временным разрешением описана Мак-Лейном [49]. Здесь цифровой измеритель времени с разрешением 5 нс может регистрировать четыре последовательных сигнала детектора и возможно переключение на режим интенсивметра для юстировки прибора и наведения ионного изображения на зондирующее отверстие, а также для сравнения яркости различных участков изображения поверхности.

Д. Разрешение по массе

Если предположить, что испаряющее напряжение $V_{\text{исп}} = V_{\text{пост}} + V_{\text{имп}}$ известно точно, то разрешение по массе $\Delta m/m$ будет определяться в основном ошибкой измерения времени пролета Δt , в чем легко убедиться, продифференцировав выражение (5):

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{(8neV_{\text{исп}})^{1/2}}{lm^{1/2}} \Delta t. \quad (6)$$

Отсюда видно, что для увеличения разрешения по массе нужно увеличивать дрейфовое расстояние l . В различных приборах Бреннера и Тернера длина дрейфового пути изменялась от 65 до 163 см; в атомных зондах Пенсильванского университета она была доведена до 235 и 250 см.

Постоянное напряжение, дрейфовое расстояние и время пролета ионов могут быть измерены с достаточно высокой точностью, но эффективное импульсное напряжение точно не известно из-за искажения формы импульса на ненагруженном конце линии с острием. Кроме того, возможны постоянная электронная задержка при запуске осциллографа и конечное время пролета в детекторе. Поэтому мы сочли необходимым предварительно калибровать атомный зонд по ионам с известным отношением m/n [44]. Удобными для этой цели оказались такие десорбируемые полем ионы изображающих газов, как H^+ , H_2^+ , He^+ , Ne^+ и Ar^+ , а также испаряемые полем ионы таких моноизотопных металлов, как Be , Al , Co , Nb , Rh , Ta и Au . Если в приборе присутствует водород (хотя бы и в малых количествах), необходимо учитывать возможность образования гидридов этих металлов. Если можно снимать сигналы времени со счетчиков или с осциллографа с задержанной разверткой, то очень удобно прямо считывать интервал времени t_i между сигналами t_1 и t_2 ионов двух известных масс $m = M/n$, а затем по нему определять оба времени пролета и, из равенства (5), эффективное испаряющее напряжение [32]:

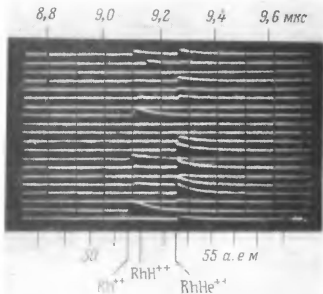
$$t_1 = t_i \left[1 + \frac{1}{(m_1/m_2)^{1/2} - 1} \right]; \quad t_2 = t_1 - t_i; \quad V_{\text{исп}} = \frac{m_1 l^2}{2e t_1^2}. \quad (7)$$

С практической точки зрения предел разрешения по массе должен быть по крайней мере $1/200$, что позволяет разделить ионы таких расположенных по соседству в периодической таблице металлов, как ^{196}Pt и ^{197}Au , изотопов тяжелых металлов, а также ионы самих металлов и их гидридов.

Существующие атомные зонды проектировались с учетом этого требования прибор Бреннера и Мак-Кинни [35] был спроектирован в расчете на $\Delta m/m$ около $1/100$, Тернер и др. [37]

проектировали разрешение $1/180$, а Мюллер [33] — $1/250$. По опубликованные масс-спектры показывают (фиг. 5), что фактическое разрешение в большинстве случаев оказывается значительно хуже, хотя в некоторых случаях [31, 40] и были достигнуты превосходные результаты ($\Delta m/m < 1/500$). Экспериментально разрешение прибора обычно определяют по кривым распределения времени пролета, полученным для большого (но все же ограниченного) числа повторяющихся импульсов. Поэтому принятый в обычной масс-спектрометрии способ оценки разрешения прибора по 10%-ному провалу между соседними пиками масс непригоден для атомного зонда при работе со статистически недостаточным числом ионов. Лучше оценивать разрешение по полуширине кривой распределения для данного пика масс, но и эта величина оказывается непригодной для оценки возможности отделения, например, ионов гидрида металла в количестве $\sim 1\%$ числа ионов этого металла. В такой ситуации ни один из ионных сигналов гидрида не должен попадать в пределы интервала $\pm 0,5$ а. е. м. вблизи массы иона металла. Очевидно, что возможности атомного зонда ограничены, если кривая распределения для ионов данной массы имеет широкое основание, которое невозможно отчетливо отделить от шумового фона, или «травы», на всей шкале. Чтобы более реально характеризовать разрешение прибора по массам, необходимо кроме указываемой обычно ширины пика данной массы на полувысоте указывать по крайней мере еще и его ширину на 0,1 его высоты. Если число зарегистрированных ионных сигналов недостаточно велико, то следует приводить полный разброс всех ионов, приписав его наиболее подходящему виду.

Результаты опытов, как правило, показывают, что ожидаемое разрешение достигается далеко не всегда. Построенные на ЭВМ гистограммы Тернера и др. [38] (фиг. 5) показывают, что полуширина пика для $^{27}\text{Al}^+$ составляет около 0,7 а. е. м., свидетельствуя о разрешении $\pm 1/80$; в то же время 90% всех ионов Al^+ попадает в полосу шириной 3 а. е. м., приводя к эффективному разрешению лишь $\pm 1/18$. Это означает, что такой прибор не только не может разрешить некоторые изотопы молибдена (для чего необходимо отношение $\Delta m/m$ около $1/100$), но и не позволяет с достаточной точностью обнаружить ионы гидридов железа, для чего требуется разрешение $\sim 1/56$. Точно так же и в недавней работе Гудмена и др. [50] не видно четкого разделения двух изотопов меди (63 и 65 а. е. м.), а ионные сигналы уширяются из-за неразрешаемых ионов многоатомных гидридов. Аналогично в наборе осциллограмм, полученных Мюллером [33], сигналы ионов $^{16}\text{O}^+$, являющихся продуктом диссоциации адсорбированного CO , также разбросаны более чем на 0,5 а. е. м. Очевидно, что достижимое в приборе разрешение зависит и от



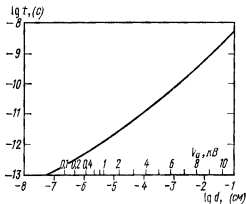
Фиг. 6. Осциллограммы высокого разрешения, полученные при испарении фолевого острья в гелии.

условий, в которых находится объект исследования. На том же приборе Пенсильванского университета Мюллер и др. [40] получили осциллограммы Rh^{2+} и $RhHe^{2+}$ при скорости развертки 100 нс/деление, на которых разброс сигналов не превышал 5 нс, что соответствует разрешению по массам лучше $\pm 1/900$ (фиг. 6). В двух следующих разделах будет рассмотрена новая работа, вскрывающая основные причины неудовлетворительного разрешения и открывающая новые возможности усовершенствования атомного зонда.

Е. Дефицит энергии ионов

При проектировании разрешения исходят из того, что все испаряемые полем ионы будут иметь одну и ту же энергию $neV_{исп}$, определяемую постоянным и импульсным напряжениями, существующими в зоне ускорения (между острием и первым заземленным электродом) во время прохождения частиц. Но оказывается, что это не так и существует статистически распределенный для различных ионов дефицит энергий, достигающий

нескольких сот электрон-вольт, который и является основной причиной, вызывающей уширение пиков на гистограмме повторяющихся циклов испарения и ограничивающей разрешение атомного зонда. Несколько лет назад Лукаш [51] высказал предположение, что ион при быстром ускорении от поверхности острья отдает часть своей кинетической энергии на возбуждение коллективных поверхностных колебаний электронов. Согласно этой гипотезе, должно генерироваться от нескольких до 100 поверхностных плазмонов с энергией 10—15 эВ; тем самым предельное разрешение атомного зонда по массам ограничивается величиной в несколько процентов. С появлением такой теории началось экспериментальное исследование [33] возможного дефицита энергии испаренных полем ионов. С этой целью в дрейфовом пространстве размещали цилиндрический электрод для торможения ионов, потенциал которого изменяли от 200 до 1000 В выше потенциала острья. Ионы с дефицитом энергии должны запаздывать относительно ионов с полной энергией. Это позволило в опытах с танталом более или менее надежно разделить сигналы ионов TaH_3^+ и Ta^{3+} с дефицитом энергии. Кроме того, на основе формулы (7) были исследованы небольшие расхождения точно измеренных временных сигналов для многозарядных ионов с известной массой, таких, как Ne^{2+} и Ne^+ , Ar^{2+} и Ar^+ , а также Ta^{4+} и Ta^{3+} . Наличие дефицита энергии, статистически распределенного для ионов каждого сорта в пределах до нескольких сот электрон-вольт и различного для ионов разных зарядов, было несомненным. Но экспериментально отмеченный большой дефицит энергии $\Delta V_{исп}$ при большем отношении m/n противоречит предсказаниям Лукаша о возрастании $\Delta V_{исп} \sim n^2$. Основываясь на данных нашей работы с атомным зондом, Лукаш и Суник [52] позже пришли к заключению, что десорбция полем должна оказывать меньшее влияние на возбуждение плазмонов, чем это предполагалось ранее. Но все же они считают, что периодическая структура в энергетическом распределении ионизованных полем частиц, обнаруженная Джейсоном [53], обусловлена потерями энергии на возбуждение плазмонов посредством дальнедействующего кулоновского взаимодействия. Такая интерпретация тоже расходится с результатами экспериментов Мюллера и Кришнасами [54], которые измеряли энергию ионов различных газов, ионизованных полем в одной и той же точке поверхности острья, при помощи атомного зонда, в который был добавлен энергетический анализатор Мёлленштедта. В частности, гипотезе о генерации плазмонов противоречит отсутствие периодической структуры в энергетическом распределении ионов H_3^+ , которые могли возникнуть только на поверхности острья, а не в результате ионизации в объеме. Действитель-



Фиг. 7. Результаты расчета времени пролета ионами Rh^{2+} области ускорения длиной 1 мм ($r_0 = 450$ А, $F_0 = 4,58$ В/А, $V_{исп} = 11\ 000$ В)

ная причина ограничивающего разрешение дефицита энергии ионов — неидеальная форма субнаносекундного фронта испаряющего импульса [33]. Испарение полам происходит до того, как импульсное напряжение выйдет на плато. Еще ранее было признано, что ион проходит большое расстояние в области основного ускорения вблизи острия за время, намного меньшее, чем типичное время нарастания импульса (обычно порядка долей наносекунды). Так, например, на фиг. 7 представлена зависимость времени, необходимого иону Rh^{2+} для того, чтобы отойти на расстояние d от поверхности острия, от расстояния d при постоянном напряжении на острие, равном $V_{исп} = 11$ кВ, и при расстоянии от первого заземленного электрода до острия, равном 0,1 см. При расчете пространственного распределения потенциалов форма электродов аппроксимировалась конфокальными параболоидами. Нетрудно видеть, что ион приобретает 10% полной энергии на расстоянии порядка радиуса острия, проходя его за время $\sim 10^{-12}$ с, а половину этой энергии — на расстоянии около 100 радиусов (5 мкм) за время $\sim 0,5$ нс.

В реальных условиях ускоряющее напряжение изменяется в течение критической первой наносекунды формирования импульса [14]. При расчете окончательной энергии иона Кришнасвами и Мюллер [55, 56] вводят величину r^* — расстояние, на которое отходит ион к моменту t_m завершения времени нарастания импульса. Начиная с этого момента окончательное напряжение на острие $V_{оконч}$ остается постоянным. Зная пространственное распределение потенциала $V_{пр}(r^*)$, обусловленное напряжением $V_{оконч}$, можно сравнительно просто рассчитать энергию иона вблизи первого заземленного электрода на расстоянии R от

острия: она равна $1/2 m \dot{r}^{*2} + ne [V_{\text{оконч}} - V_{\text{пр}}(r^*)]$. Величину r^* , скорость иона в этой точке \dot{r}^* и потенциал $V_{\text{пр}}(r^*)$ можно найти, численно решив нелинейное дифференциальное уравнение второго порядка, описывающее движение иона. Были рассмотрены случаи двух различных форм испаряющего импульса: когда окончательное напряжение на острие устанавливается в результате экспоненциального нарастания и в результате экспоненциального спада после выброса напряжения в начале импульса. Постоянная времени изменения напряжения и в том и в другом случае была выбрана равной $1,25 \cdot 10^{-10}$ с в соответствии с временем нарастания ($3 \cdot 10^{-10}$ с) при росте потенциала от 10 до 90%. Аксиальное распределение потенциала между острием и заземленным электродом вновь было принято параболическим:

$$V_{\text{пр}}(r, t) = \frac{2V_{\text{остр}}(t)}{\ln(2R/r_0)} [\ln(2R)^{1/2} - \ln(2r - r_0)^{1/2}], \quad (8)$$

Уравнение движения иона имеет вид

$$m\ddot{r} = neF(r, t), \quad (9)$$

где $F(r, t)$ — поле в области ускорения:

$$F(r, t) = -\frac{d}{dr} [V_{\text{пр}}(r, t)]. \quad (10)$$

Потенциал острия $V_{\text{остр}}(0) = V_{\text{исп}}$ — независимый параметр в момент испарения, когда $t = 0$. Тогда в случае нарастающего импульса

$$V_{\text{остр}}(t) = V_{\text{исп}} + \Delta V_{\text{исп}} [1 - \exp(-t/\tau)], \quad (11)$$

а в случае импульса, уменьшающегося после выброса,

$$V_{\text{остр}}(t) = \begin{cases} V_{\text{оконч}} + \Delta V_{\text{исп}} & \text{при } 0 \leq t \leq t_1, \\ V_{\text{оконч}} + \Delta V_{\text{исп}} [\exp(-t/\tau)] & \text{при } t > t_1. \end{cases} \quad (12a)$$

$$(12b)$$

Результаты такого расчета дефицита энергии ионов приведены в виде таблиц в оригинальной статье. В типичном случае испарения ионов Ta^{3+} , когда напряжение на острие ниже номинальной амплитуды импульса на величину $\Delta V_{\text{исп}}$, полный дефицит энергии $V_L = 0,5 \Delta V_{\text{исп}}$. Если величина $\Delta V_{\text{исп}}$ постоянна и равна $0,055 V_{\text{оконч}}$, то потеря энергии возрастает пропорционально радиусу острия, а отношение $V_L/V_{\text{оконч}}$ почти постоянно и равно 0,11 при радиусе острия от 300 до 1000 Å. При увеличении массы ионов от 4 до 100 а.е. эта величина уменьшается почти на 40%.

Импульсное испарение может происходить и в верхней точке выброса $\Delta V_{\text{исп}}$, от которой затем напряжение импульса умень-

шается в соответствии с выражениями (12а) и (12б) до плато. Здесь вновь относительные потери энергии $V_L/\Delta V_{\text{исп}}$ почти постоянны и равны 0,37, но более резко выражена зависимость от массы ионов. Так, для ионов с энергией 20 кэВ и $\Delta V_{\text{исп}} = 500$ В величина V_L возрастает от 68 эВ при массе иона 1 а. е. до 207 эВ при 103 а. е. Таким образом, знак зависимости дефицита энергии от массы иона при двух рассматриваемых формах импульсов оказывается противоположным. К сожалению, истинную форму испаряющего импульса в субнаносекундной области его фронта невозможно исследовать непосредственно, соединив острие с входом высокочастотного осциллографа. В принципе ее можно установить по току автоэлектронной эмиссии, возникающему при подаче на острие отрицательных импульсов, если измерять этот ток в узких повторяющихся интервалах времени при помощи высокочастотного осциллографа. Но пока что такой эксперимент не проводился¹⁾.

Учитывая очень важное значение проблемы дефицита энергий для работы атомного зонда, Мюллер и Кришнасвами [43, 57] провели прямое измерение энергетического распределения ионов, испаряемых полем, пользуясь электростатическим переменным анализатором энергий (фиг. 8). При этом был применен 90°-ный цилиндрический, а позже сферический анализатор. Последний давал стигматическое изображение эмиттирующего острия, фокусируемое при помощи одиночной линзы на детектирующую систему из двойной канальной пластины и экрана. Распределение потенциала $\varphi(r)$ в радиальном поле между концентрическими сферами R_1 и R_2 при их потенциалах V_1 и V_2 описывается уравнением

$$\frac{d\varphi(r)}{dr} = \frac{1}{r^2} (V_2 - V_1) \frac{R_1 R_2}{R_2 - R_1}. \quad (13)$$

Разность потенциалов между обкладками анализатора, необходимая для того, чтобы ион с энергией $neV_{\text{исп}}$ прошел по средней траектории радиусом $r = R_0$, определяется из условия равенства центробежной и электростатической сил

$$\frac{mv^2}{r} = -ne \frac{d\varphi(r)}{dr}, \quad (14)$$

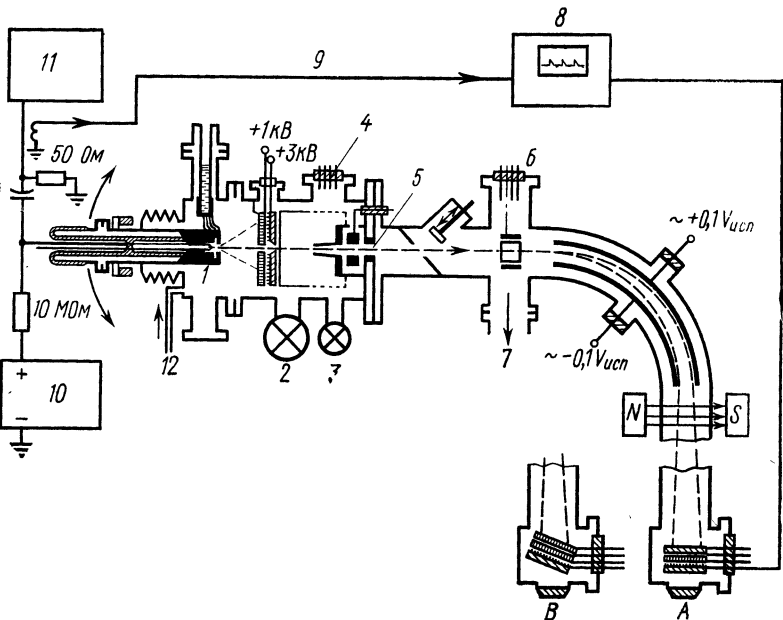
откуда следует соотношение

$$V_2 - V_1 = V_{\text{исп}} \left(\frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2} \right). \quad (15)$$

Далее, из условия равенства потенциала на средней траектории потенциалу земли получаем выражения

$$V_1 = V_{\text{исп}} \left(1 - \frac{R_2}{R_1} \right), \quad V_2 = V_{\text{исп}} \left(1 - \frac{R_1}{R_2} \right). \quad (16)$$

¹⁾ Сейчас такой эксперимент сделан [107] — Прим ред.



Фиг. 8. Атомный зонд с 90° -ным сферическим сектором в качестве анализатора энергий.

1—острие; 2—паромасляный насос; 3—насос предварительного разрежения; 4—манометр; 5—линза; 6—отклоняющие электроды; 7—насос; 8—осциллограф; 9—ключ; 10—высоковольтный источник напряжения; 11—импульсный генератор; 12—патрубок для напуска газа. Для работы в режиме компенсации дефицита энергии плоскость детектора наклоняют, как показано на вставке B, а поперечное магнитное поле $N \rightarrow S$ выключают.

Основываясь на расчетах Парселла [58], можно оценить отклонение от средней траектории Δ_f^* иона с дефицитом энергии $-e\Delta V_{\text{исп}}$. При радиусе средней траектории $R_0 = 50$ см и дополнительном прямолинейном пробеге иона до детектора 30 см получаем $\Delta x_f = 80\Delta V_{\text{исп}}/V_{\text{исп}}$. Можно также прокалибровать прибор с почти моноэнергетическим пучком ионов, получаемым при ионизации полем атомов гелия, изменяя ступенями (по 100 В) подаваемое на острие постоянное напряжение. При диаметре пятна на экране 0,5 мм получается разрешение по энергии не хуже 0,05%, что было показано при $V_{\text{исп}} = 20$ кВ выделением первого пика Джейсона с энергией, на 8 эВ меньшей энергии основного пика распределения ионов гелия. В то время как энергетический спектр ионов разворачивается по горизонтали, поперечное магнитное поле, предусмотренное после 90° -ного электростатического анализатора, обеспечивает разделение по массам в вертикальном направлении. При правильно выбранной

амплитуде импульса скорость испарения или десорбции полем достаточна, чтобы через отверстие зонда диаметром 2,5 мм проходили 1—10 ионов. Падая на экран, каждый ион дает яркую вспышку, которую легко зарегистрировать на фотопленке. Чтобы устранить ложные слабо, но постоянно светящиеся эмиссионные пятна на экране детектора, нужно работать с выдержкой $1/60$ с и запускать испаряющий импульс замыканием импульсных контактов затвора фотокамеры.

Был проведен целый ряд опытов по испарению и десорбции полем, в ходе которых в одинаковых импульсных условиях можно было сопоставить изменения энергий ионов с разными массой и зарядом. Так было получено распределение дефицита энергий ионов He^+ , Ne^+ , W^{4+} , W^{3+} при импульсном испарении вольфрамового острия в гелий-неоновой смеси как изображающем газе. При $V_{\text{всп}} = 15\text{--}20$ кВ и $V_{\text{имп}} = 3$ кВ ионы He^+ были распределены в интервале энергий 300 эВ с максимумом, лежащим на 130 эВ ниже энергии самых быстрых зарегистрированных ионов He^+ . Для ионов Ne^+ максимум наблюдался при -270 эВ, для W^{4+} — при -330 эВ и для W^{3+} — при 400 эВ. Чтобы убедиться в том, что наблюдаемые различия обусловлены лишь различиями отношения m/n , а не положением точки выхода ионов с поверхности, были проведены опыты также и с остриями из сплавов Cu-Be и Pt_3Co . Для анализа использовались ионы Be^{2+} и Be^+ , наблюдающиеся при значениях масс 4,5 и 9 а. е., Cu^{2+} — 31,5 и 32,5 а. е., Cu^+ — 63 и 65 а. е., Co^{2+} — 29,5 а. е. и Pt^{2+} — в интервале от 97 до 99 а. е. (В последнем случае из-за малой дисперсии в поперечном магнитном поле соседние изотопы Pt не разрешались.) Для всех перечисленных ионов наблюдался в общем одинаковый разброс дефицита энергией, увеличивающийся с ростом m/n . Эти результаты вместе с теоретическими соображениями, изложенными выше, показывают, что по крайней мере в атомном зонде Пенсильванского университета испарение происходит в тот момент, когда напряжение на острие близко к максимуму выброса в начале импульса, а основное ускорение иона — в течение первой наносекунды, когда это напряжение уменьшается. Сравнительно большой разброс дефицита энергий для каждого сорта ионов соответствует интервалу времени, в котором происходит испарение в зависимости от наличия энергии термической активации в данный момент и от колеблющегося локального снижения испаряющего поля, которое, вероятнее всего, зависит от мгновенного положения адсорбированных атомов изображающего инертного газа или загрязнений.

Сейчас уже ясно, что даже при малой скорости испарения в линейном ВП-атомном зонде достаточно точная калибровка по массам невозможна. Например, при импульсном испарении

вольфрамового острья в присутствии He или Ne в качестве изображающих газов ионы самого редкого (по содержанию) изотопа W^{3+} регистрируются как частицы с массой $^{182}/3 = 60,67$ а. е., тогда как ионы $^4He^+$ располагаются при значении $3,75$ а. е., а ионы $^{20}Ne^+$ — приблизительно при $19,8$ а. е. Такое различие обусловлено просто тем, что более легкие ионы быстрее проходят зону ускорения и, следовательно, при спадающем импульсе приобретают большую энергию. Разрешение атомного зонда, определенное по ширине пика на гистограмме повторяющихся импульсов, явно очень сильно зависит от воспроизводимости локальных условий на наблюдаемом участке поверхности во время испарения. При благоприятных условиях, например в случае ионов Rh^{2+} и $RhHe^{2+}$ (фиг. 6), может достигаться весьма высокое разрешение ($\sim 1/900$). В обычных же условиях, преобладающих при исследовании наиболее интересных в техническом отношении материалов, из-за несовершенства кристаллической структуры или присутствия на поверхности острья изменяющегося в процессе испарения покрытия энергия связи частиц на поверхности, а следовательно, и момент испарения при повторяющихся импульсах точно не определены. Этим и объясняется совершенно неудовлетворительное разрешение, наблюдаемое для большинства линейных атомных зондов, описанных до сих пор (порядка $1/100$ на уровне половины высоты и $1/30$ на 10% высоты пика).

Ж. Компенсация дефицита энергии

Рассмотренное выше серьезное ограничение разрешения по энергиям удалось легко устранить путем простой модификации применяемой в таких приборах 90° -ной электростатической системы дискриминации по энергии (фиг. 8, В). Плоскость детектора, в которой регистрируется поток ионов с разбросом по энергиям, поворачивают на соответствующий угол так, чтобы сократить более медленным ионам путь до детектора [14, 41, 42]. Дифференцированием основного уравнения для энергий (5) получаем изменение длины пробега Δl для иона с энергией $e(V_{исп} - \Delta V_{исп})$

$$\Delta l = -l_c \frac{\Delta V_{исп}}{2V_{исп}}. \quad (17)$$

где l_c — полная длина пути от острья до центра детектора по средней траектории анализатора. Принимая во внимание выражение для поперечной дисперсии по энергиям $\Delta x_f = K (\Delta V_{исп}/V'_{исп})$, можно найти угол поворота плоскости детектора δ , необходимый для компенсации различия в длинах пробегов $\delta = \text{arctg} \Delta l / \Delta x_f = -l_c / 2K$. Эта величина представляет

собой постоянную прибора, не зависящую ни от массы иона, ни от испаряющего напряжения. Кроме этого, необходима еще небольшая поправка на то, что ион с меньшей энергией, отходящий внутрь от средней траектории анализатора в области меньшего потенциала, ускоряется, и уменьшение его времени пролета по сравнению с ионом, движущимся по средней траектории, оказывается меньше. Время пролета иона t_s в 90° -ном сферическом секторном поле в первом приближении дается выражением [59—61]

$$t_s = R_0 \left(\frac{m}{2eV_c} \right)^{1/2} \left[\frac{\pi}{2} + 2 \left(\frac{3}{8} \pi - 1 \right) \frac{\Delta V_{\text{исп}}}{V_{\text{исп}}} \right], \quad (18)$$

а полное время пролета, включая и прямолинейный участок пути $l_{\text{прям}}$, — выражением

$$t = t_s + l_{\text{прям}} \left[\frac{m}{2e(V_{\text{исп}} + \Delta V_{\text{исп}})} \right]^{1/2} \approx t_s + l_{\text{прям}} \left(\frac{m}{2eV_{\text{исп}}} \right)^{1/2} \left(1 - \frac{\Delta V_{\text{исп}}}{2V_{\text{исп}}} \right). \quad (19)$$

Изменение энергии на $\Delta V_{\text{исп}}$ приводит к изменению времени пролета на

$$\Delta t = \left(\frac{m}{2eV_{\text{исп}}} \right)^{1/2} \frac{\Delta V_{\text{исп}}}{V_{\text{исп}}} \left[2R_0 \left(\frac{3}{8} \pi - 1 \right) - \frac{l_{\text{прям}}}{2} \right], \quad (20)$$

для компенсации которого необходимо изменение длины пробега иона на

$$\Delta l \approx \Delta t \left(\frac{2eV_{\text{исп}}}{m} \right)^{1/2} = \frac{\Delta V_{\text{исп}}}{V_{\text{исп}}} \left[2R_0 \left(\frac{3}{8} \pi - 1 \right) - \frac{l_{\text{прям}}}{2} \right]. \quad (21)$$

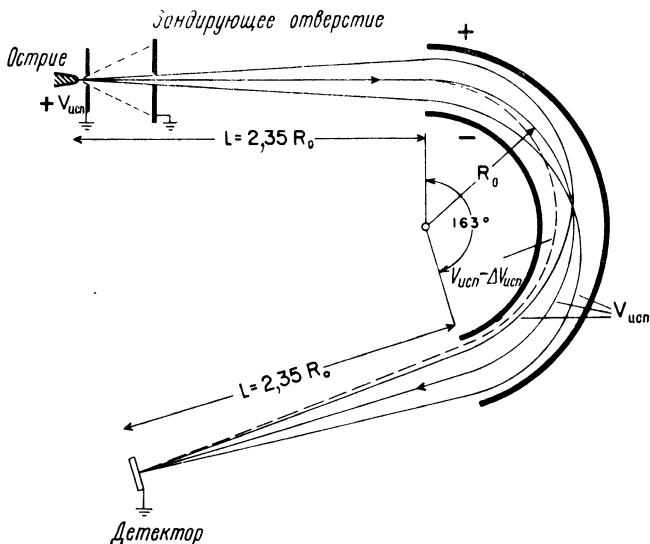
Компенсация дефицита энергии ионов, осуществляемая простым поворотом плоскости детектора, позволяет резко улучшить разрешение атомного зонда [14, 41]. Хотя оптимальную фокусировку одиночной линзы можно осуществить лишь для ионов средней энергии, опыты по испарению полем вольфрама при напряжении 20 кВ показали, что разброс времени пролета для данного сорта ионов не превышает ± 5 нс, что соответствует разрешению по массам $\pm 1/1000$. Впервые удалось четко разрешить изотопы вольфрама и однозначно идентифицировать молекулярные ионы соединения вольфрама с гелием [62].

Хотя одиночная линза и 90° -ное сферическое секторное поле могут фокусировать пучок с довольно большим углом расходимости, компенсация времени пролета путем поворота плоскости детектора для обеспечения одновременности прихода ионов с дефицитом энергий достаточно эффективна лишь при малых апертурах. Для достижения разрешения, равного $1/1000$, эффективный диаметр зондирующего отверстия в описываемом приборе пришлось уменьшить до 1 мм. Но чтобы можно было идентифицировать не только отдельные атомы, но и их ближайших

соседей в одном акте испарения, желательнее увеличить этот диаметр до 2,5 мм. При большой угловой апертуре ионы одного и того же сорта, проходящие в секторном поле ближе к внешнему электроду, будут замедляться, а ближе к внутреннему — ускоряться. Таким образом, несмотря на почти идеальную пространственную фокусировку, ионы будут приходить на детектор не изохронно. Эту проблему можно решить, взяв анализирующую отклоняющую систему, в которой траектории всех ионов пересекались бы на половине их пути в отклоняющем поле. В результате замедление или ускорение каждого иона на первой половине его пути скомпенсируется на второй.

3. Атомный зонд с фокусировкой по энергии

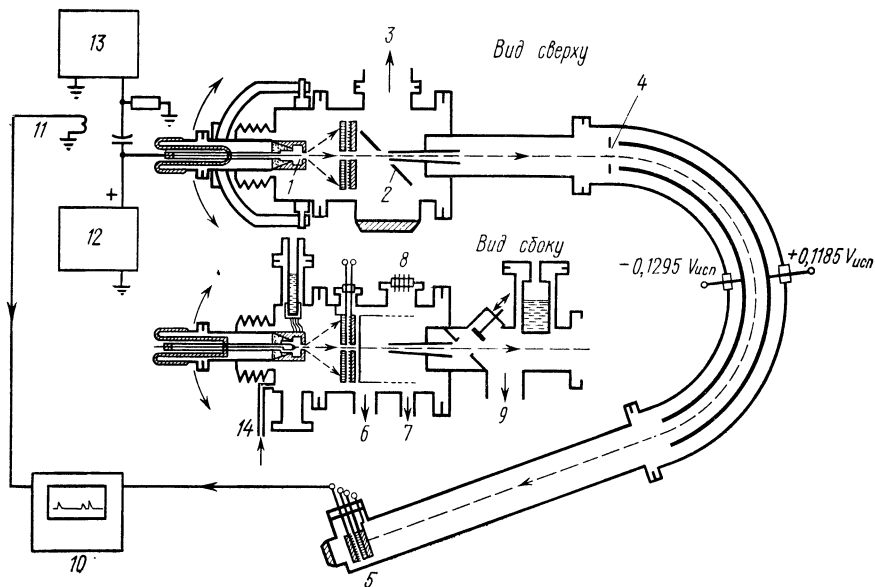
Изохронный приход ионов одного сорта на плоскость детектора, перпендикулярную средней траектории, может быть достигнут в приборе с 90° -ным сферическим секторным анализатором, если взять длину $l_{\text{прям}}$ прямолинейного участка траектории иона равной $0,712 R_0$. В этом нетрудно убедиться, положив в формуле (21) $\Delta l = 0$. Но тогда в существующих атомных зондах потребуются очень большой радиус сектора и две линзы для фокусировки ионов. Пошенридер и Этьен [63] теоретически рассмотрели в приближении первого порядка несколько острымных фокусирующих систем для ВП-масс-спектрометров с обычными ионными источниками. Наиболее удобной для атомного зонда Пенсильванского университета оказалась $163,2^\circ$ -ная тороидальная отклоняющая система. В таком электростатическом поле пробег ионов с меньшей начальной энергией всегда меньше. Поскольку такой ион ускоряется вблизи внутреннего электрода, за счет этого может быть скомпенсирована разница во времени его пролета относительно иона с полной энергией на прямолинейном участке пути. Таким образом, при соответствующей комбинации отклоняющего поля и прямолинейного пути может быть осуществлена фокусировка первого порядка по энергии. Кроме того, поскольку тороидальное секторное поле создает стигматическое изображение, отпадает необходимость в регулируемой линзе и настройка прибора сводится к выбору отклоняющих напряжений V_1 и V_2 , которые равны постоянным долям испаряющего напряжения. Схема такой конструкции представлена на фиг. 9, а на фиг. 10 она показана в составе атомного зонда. Главные радиусы отклоняющих пластин таковы: $R_1 = 31,1$ см, $R_2 = 35,2$ см, а их аксальные радиусы равны 139 и 143 см. Ширина пластин — 10 см, расстояние между ними, равное 4,10 см, выдержано с точностью $\pm 0,01$ см. Острие и плоскость детектора находятся на расстоянии $2,35 R_0 = 77,9$ см от эффективных границ сектора, определяемых шун-



Фиг. 9. Схема 163°-ного отклоняющего устройства для фокусировки по энергиям во времяпролетном атомном зонде.

тами краевого поля Герцага. Полная длина пролета ионов составляет 250 см; пройдя ее, все частицы одного сорта фокусируются по времени пролета и энергии в пятно диаметром 1 мм.

Интервал испаряющих напряжений, в пределах которого фокусировка по времени не хуже ± 2 нс, равен $\pm 3,5\%$ среднего значения $V_{исп}$, для которого выбраны отклоняющие напряжения. В описываемом приборе $V_1 = -0,1295 V_{исп}$, а $V_2 = 0,1185 V_{исп}$, что установлено путем расчета и экспериментально при фокусировке ионов изображающего газа. Эти напряжения берутся от двух высокостабилизированных источников, выходное напряжение которых регулируется двумя спаренными 10-оборотными потенциометрами с присоединенным к ним через делитель напряжения цифровым вольтметром. При этом для того, чтобы подготовить прибор к подаче испаряющего импульса, оператору достаточно установить по круговой шкале (с точностью $\pm 2\%$) нужное испаряющее напряжение. Фокусировка по энергии настолько совершенна, что, когда в ходе 40 последовательных импульсов испарения для сохранения необходимой скорости испарения напряжение острия мы постепенно увеличили более чем на 1400 В при постоянном напряжении на отклоняющих пластинах, все ионы данного сорта, как показала осциллограмма, приходили на детектор в пределах ± 2 нс.



Фиг. 10. Схема времяпролетного атомного зонда с фокусировкой по энергии, обладающего высоким разрешением.

1—острие; 2—зеркало; 3—сорбционно-ионный насос; 4—переменная диафрагма; 5—детектор; 6—паромасляный насос; 7—насос предварительного разрежения; 8—ионизационный манометр; 9—насос; 10—осциллограф; 11—ключ; 12—высоковольтный источник напряжения; 13—импульсный генератор; 14—патрубок для напуска газа.

К сожалению, система измерения времени при помощи одного из описанных ранее типов электронных часов не позволяет полностью использовать временное разрешение атомного зонда с фокусировкой по энергии. Более точными оказываются осциллографические методы измерений. Так, осциллограф типа 454 (или лучше 485) фирмы Tektronix в режиме ждущей развертки (50 нс/деление) дает возможность измерять время с точностью ± 1 нс. Из гистограммы (фиг. 11), полученной для родиевого острия при испаряющем напряжении 18 кВ, видно, что ширина пика на полувысоте равна 2 нс, а ширина на 10% высоты равна 10 нс и что все ионы собираются в пределах временного интервала 11 нс. Таким образом, разрешение по массе равно

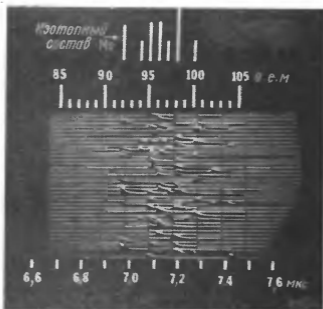
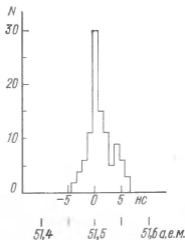
$$\left(\frac{\Delta m}{m}\right)_{50\%} = \pm \frac{1}{4834} \text{ и } \left(\frac{\Delta m}{m}\right)_{10\%} = \pm \frac{1}{967},$$

тогда как все ионы Rh^{2+} проявляются при $(51,5 \pm 0,06)$ а. е. м.

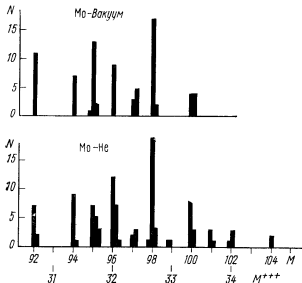
Разрешение по массе порядка $1/1000$ наблюдается также и на осциллограмме и гистограмме, полученных при испарении полем

Фиг. 11. Гистограмма 102 временных сигналов для родиевого острья, полученных на атомном зонде с фокусировкой по энергии.

Ширина на полувысоте, равная ± 1 нс, соответствует разрешению по массе.



Фиг. 12. Временные сигналы, полученные при испарении молибденового острья в гелии на ВП-атомном зонде с фокусировкой по энергии. Масштаб—100 нс/дел. Темная часть грани (112). Температура 30 К.



Фиг. 13 Гистограммы, полученные в результате осциллографического измерения ВП-масс-спектров молибдена, испаренного в сверхвысоком вакууме и в гелии как изображающем газе

В последнем случае наблюдается образование ионов MoHe^{3+}

молибдена в присутствии гелия при давлении $2 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. (фиг. 12 и 13). В прежних конструкциях линейных атомных зондов разрешить изотопы молибдена не удавалось.

Еще одним преимуществом атомного зонда с фокусировкой по энергии является устранение ложных сигналов от ионов со случайными энергиями в пределах 4% величины $V_{\text{всп}}$, возникающих из-за ионизации в объеме прибора изображающего или остаточного газа сильным электрическим полем, а также из-за перезарядки при ионно-атомных столкновениях в пролетном пространстве. Таким образом, спектр освобождается от фоновой «травы», которая обычно затрудняет идентификацию истинных сигналов, а то и делает ее просто невозможной. Исключение паразитных послепульсных сигналов при помощи детектора с двумя канальными пластинами и создание новой конструкции атомного зонда с фокусировкой по энергии, обладающего по крайней мере на порядок лучшим разрешением, представляет собой крупнейший успех в области атомно-зондового анализа.

Остается еще одна, менее важная проблема наведения на зондирующее отверстие заданной области острия. Траектории частиц, испаряемых полем, не совсем совпадают с траекториями ионов изображающего инертного газа. Последние образуются в

критической области, находящейся на расстояниях не менее $\sim 4,5 \text{ \AA}$ от поверхности острия, и на траектории таких ионов локальная атомная структура значительно меньше влияет, чем на траектории ионов, испаренных полем из острия. Уже давно было ясно [12, 35], что, например, для того, чтобы направить в анализатор ионы, испаренные с границы грани (011) W, необходимо зондирующее отверстие поместить довольно далеко внутри ионного изображения этой грани. И позже, при наблюдении в полевом ионном микроскопе изображения острия при испарении многих слоев материала (разд. V) на таком изображении тоже выявлялся ряд темных линий [19, фиг. 12], характерных для каждого металла. Их появление обусловлено тем, что в результате искажения траекторий испаряющихся частиц вблизи поверхности ионы металла не попадают в эти области экрана микроскопа. Если отверстие атомного зонда поместить в одном из таких направлений, то отбор ионов в анализатор будет очень мал. Однако эти характерные зоны имеют угловую ширину всего порядка 1° и не вызывают особых осложнений, поскольку обычно размер зондирующего отверстия больше.

V. ДЕСЯТИСАНТИМЕТРОВЫЙ ВРЕМЯПРОЛЕТНЫЙ АТОМНЫЙ ЗОНД

В некоторых случаях желательно идентифицировать по массе не отдельные частицы в пределах малой области, выбираемой зондирующим отверстием, а все атомы поверхности, видимые на изображении острия в полевом ионном микроскопе. Получение изображения поверхности острия за счет десорбции полем (что вначале считали основным механизмом полевой микроскопии [3], а позже пытались обеспечить путем многократного повторения импульсов десорбции с пополнением изображающего газа в интервалах за счет адсорбции из окружающей среды [15]) стало экспериментально возможным с появлением канальных пластин, позволяющих регистрировать отдельные ионы. Первые десорбционные изображения вольфрамового острия были получены Валко и Мюллером [64]. Поскольку изображение поверхности создается самими испаренными полем атомами острия, а не тысячами ионов изображающего газа, испытывающими некоторое рассеяние, картина получается четкой даже при комнатной температуре. Мюллер и др. [65], для того чтобы непосредственно наблюдать распределение частиц данного сорта на всей поверхности острия, предложили использовать полевой десорбционный микроскоп как атомный зонд, применив детектирующую систему канальная пластина — экран с задержанным импульсным запуском для получения изображения в ионах выбранного сорта. Плохое разрешение,

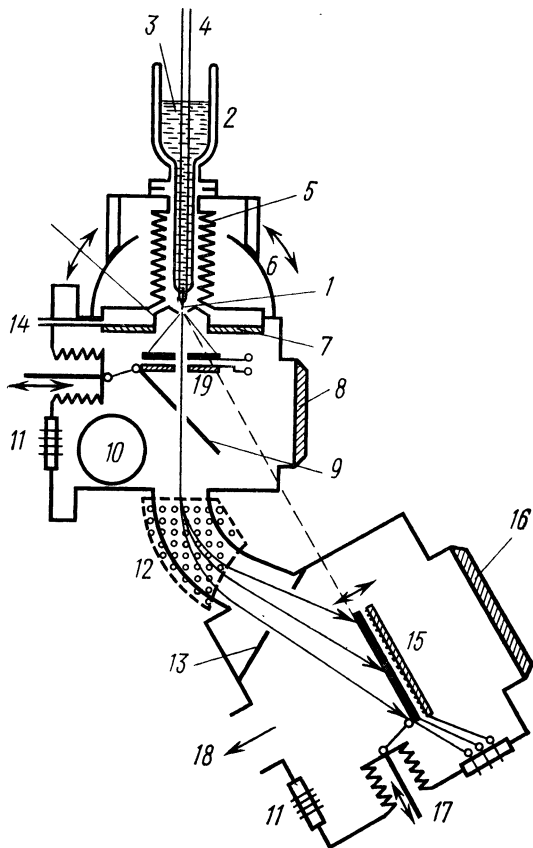
обусловленное техническими трудностями работы с очень короткими импульсами, соответствующими крайне малой длине пролета, обескуражило группу Пенсильванского университета. Тем не менее Паниц [17] не оставил эту идею и сделал ее более реальной, добавив ряд технических усовершенствований: было увеличено время пролета ионов за счет их замедления до 3 или 4 кэВ на большей части 10-сантиметрового дрейфового пути. Вначале он использовал два способа регистрации ионов. Первый из них состоял в том, что снимался сигнал с проводящей подложки люминесцентного экрана и осциллографически регистрировался последовательный приход всех ионов по всей площади изображения. Второй способ состоял в регистрации при помощи волоконного световода, связанного с малоинерционным фотоумножителем и осциллографом, светового сигнала вспышек, создаваемых каждым проходящим ионом. По выбору оператора световод можно поместить в любую точку изображения. Основной неприятностью при регистрации сигнала со всего изображения является уширение сигнала из-за различий в длине дрейфового пути до центрального и периферийных участков экрана. Во втором случае большое радиальное смещение изображения в момент подачи импульса, обусловленное зависимостью увеличения полевого ионного микроскопа от отношения напряжений на трехэлектродной системе, ставит под сомнение выбор анализируемого участка. Из-за малых времен пролета (~ 1 мкс для W^{3+}) было получено разрешение лишь $\sim 1/15$, а ионы водорода с массой 1 и 2 а.е. терялись в начальном выбросе на развертке В своей следующей статье Паниц [18] описал еще несколько технических усовершенствований, например искривленные сдвоенные каналные пластины для устранения наблюдавшихся ранее различий в длинах пробега ионов. Он тоже пользуется методом последовательного импульсного включения каналных пластин, впервые предложенным Мюллером и др. [65], чтобы регистрировать сигналы со всего экрана лишь в течение малого интервала времени, соответствующего приходу частиц только заданного сорта. Ширина импульса, включающего пластины, равная 10—30 нс, в какой-то мере ограничивает разрешение по массе. Но разрешение в работе не указывается, отмечается лишь, что ионы водорода с массами 1, 2 и 3 а.е. различить не удастся. Не говорится также и о дефиците энергии ионов, обусловленном их преждевременным испарением полем в течение 5 нс нарастания десорбирующего импульса. Этот эффект должен сильно влиять на разрешение, так как дефицит энергии не столь уж мал по сравнению с уменьшенной после торможения энергией ионов. Наконец, на изображении, полученном при десорбции полем, по-видимому, имеются артефакты, обусловленные вторичной эмиссией отрицательных ио-

нов, которые после небольшого скачка возвращаются под действием тормозящего поля, создаваемого отрицательно заряженным электродом, на лицевую сторону пластины детектора. Из-за этого ионы появились в центральной области грани (011) и в других местах, что привело автора к неправильному выводу о «статистическом характере» процесса испарения. Последнее противоречит данным надежных опытов, выполненных методом полевой ионной микроскопии с тщательно контролируемым полевым испарением. Поскольку в такой системе продолжительный испаряющий импульс изменяет траектории частиц различных масс во время их полета в трехэлектродной системе, искажения изображения неизбежны. В обычном ВП-атомном зонде подобный эффект отсутствует, и поэтому представляется, что сделанные на основе опытов с 10-сантиметровым атомным зондом выводы о возможности прицеливания для обычного ВП-атомного зонда не являются обоснованными. Итак, если разрешение по массе не будет значительно увеличено, то ценность атомного зонда с длиной дрейфа 10 см будет весьма невелика. Никаких новых сведений о составе поверхности острия или процессах на ней такой прибор пока что не дал.

VI АТОМНЫЙ ЗОНД С СЕКТОРНЫМ МАГНИТНЫМ АНАЛИЗАТОРОМ

Новое в этой конструкции атомного зонда [14, 66] — прямое отображение масс-спектра на экран, что позволяет сразу регистрировать мгновенные спектры ионов, покидающих острие при испарении постоянным или медленно меняющимся полем, вместо того чтобы последовательно сканировать спектр, как делается обычно, через выходную щель. В отличие от ВП-атомных зондов высокого разрешения с двойной фокусировкой в этом приборе не только достигается высокое разрешение по массам, но и сохраняется возможность наблюдать энергетическое распределение ионов, которое часто несет ценную информацию. Поскольку новый прибор позволил получить ряд интересных результатов, во многих отношениях дополняющих данные, полученные с ВП-зондом, мы кратко остановимся на некоторых деталях конструкции зонда с секторным магнитным полем.

Схема прибора представлена на фиг. 14. Ориентацию острия можно менять поворотом кольцевой опоры охлаждаемого жидким азотом держателя с сильфонным уплотнением по стальной полусфере, в центре которой и расположено острие. Тем самым выбранный участок ионного изображения поверхности можно вывести на зондирующее отверстие, находящееся в центре системы каналы пластины — экран (диаметром 50 мм).



Фиг. 14. Схема атомного зонда с секторным магнитным полем.

1—острие; 2—охлаждаемый медный держатель; 3—жидкий азот; 4—провода для подачи на острие напряжения 2 кВ; 5—сильфон; 6—полусфера; 7—изолятор; 8—окно для наблюдения изображения острия; 9—зеркало; 10—насос; 11—ионизационный манометр; 12—магнитное секторное поле; 13—магнитный экран; 14—патрубок для напуска газа; 15—спаренные каналные пластины; 16—окно для регистрации спектра; 17—манипулятор для юстировки каналных пластин; 18—насос; 19—каналная пластина.

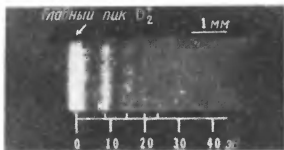
Изображение на экране наблюдается визуально или фотографируется при помощи зеркала, установленного под углом 45° . Ионный пучок, вырезанный зондирующим отверстием, проходит далее через эллиптическое отверстие в зеркале и через 60° -ный секторный магнитный анализатор. Благодаря соответствующей кривизне полюсных наконечников осуществляется фокусировка второго порядка ионного спектра, отображаемого на входную плоскость детектирующей системы двойная каналная пластина — экран (диаметром 15 мм), расположенной в нижней камере прибора.

Для получения нужного разрешения по массе и энергии энергию анализируемых частиц выбирают равной 1000—2000 эВ, а необходимое для испарения поле у поверхности эмиттера создают, подавая отрицательный потенциал, равный 5—15 кВ, на промежуточный электрод. Изменение увеличения изображения в зависимости от напряжения в используемом интервале потенциалов не вносит искажений и вблизи центрального зондирующего отверстия не столь значительно, чтобы вызвать ошибку в наведении на желаемый участок. Радиус средней траектории в секторном магнитном поле равен 80 мм. Магнитное поле в 10-миллиметровом зазоре между полюсными наколечниками можно изменять в пределах от 500 до 12 000 Гс, так что при энергии ионов 2 кэВ перекрывается интервал масс от 1 до 270 а.е.

Для наилучшего приближения к слегка искривленной поверхности фокусировки положение лицевой плоскости двойных канальных пластин, на которую проектируется масс-спектр, можно регулировать путем поворота вокруг двух разных осей, перпендикулярных направлению дисперсии.

Атомный зонд откачивается двумя двухдюймовыми паромасляными насосами (с охлаждаемыми ловушками) и одним титановым сорбционно-ионным насосом. Предельное давление после обезгаживания при 200 °С — ниже 10^{-10} мм рт. ст. Предусмотрена дифференциальная откачка, поскольку для работы двойных канальных пластин в нижней камере требуется, чтобы давление не превышало 10^{-5} мм рт. ст., тогда как динамическое давление изображающего или химически активного газа вблизи острия может достигать 10^{-3} мм рт. ст. Газ впускается в объем вблизи острия при давлении в верхней камере, достаточно низком для безопасной работы канальной пластины, которая служит для наблюдения за поверхностью острия.

Разрешение по массе можно оценить по масс-спектру, например, неона, где линии изотопов 20, 21 и 22 разнесены на расстояние почти 10 мм и имеют ширину 0,1 мм, что соответствует $\Delta m/m = 1/2000$. Относительные интенсивности линий можно найти, сосчитав пятна отдельных ионов, образующих данную спектральную линию. На одной фотографии линии могут быть надежно сосчитаны до 20—30 пятен, а для повышения статистической значимости делают ряд фотографий спектров. Некоторым недостатком является ограниченная ширина масс-спектра, укладываемая на экране при одном значении магнитного поля (радиусы крайних траекторий в магнитном поле равны 65 и 92 мм). Так, например, при одном значении поля можно наблюдать ионы в интервале от H_3^+ до He^+ или от W^{4+} до W^{3+} . Разрешение по энергии равно разрешению по массе, так что для ионов с энергией 2 кэВ можно различить разницу в



Фиг. 15. Периодическая структура энергетического спектра дейтерия.

энергии, равную 1 эВ, подтверждением чему может служить приведенная на фиг. 15 фотография периодических линий Джексона в энергетическом распределении ионов дейтерия. Различные экспериментальные результаты, полученные к настоящему времени при помощи атомного зонда с секторным магнитным анализатором, и его уникальные особенности по сравнению с ВП-вариантом будут рассмотрены ниже.

ВИ. НОВЫЕ ЯВЛЕНИЯ, ОБНАРУЖЕННЫЕ ПРИ ПОМОЩИ АТОМНОГО ЗОНДА

А. Многозарядные ионы

Хотя атомный зонд первоначально проектировался как микроаналитический прибор для идентификации атомных составляющих материала острия, он позволил также обнаружить ряд новых, неожиданных явлений, наблюдающихся при испарении и ионизации полем. Благодаря этому расширились наши знания о физических процессах, на которых основывается полевая ионная микроскопия, и стало очевидным, что твердо, казалось бы, установленные теории этих явлений требуют иных подходов.

Удивительным результатом уже первых измерений с макетом атомного зонда [13] было появление трех- и четырехзарядных ионов. Более совершенный первый прибор из нержавеющей стали [28, 67] показал, что вольфрам и тантал испаряются полем в виде трех- и четырехзарядных положительных ионов, а иридий — в виде двух- и трехзарядных. Яркие пятна отдельных атомов, представляющие характерные зоны декораций [100] вольфрама и [110] иридия, были идентифицированы как образованные трехзарядными ионами материала острия [68]. В это же время о многозарядных ионах W и Ir сообщили

Бреннер и Мак-Кинни [34]. Вслед за этим было установлено, что такие тугоплавкие металлы, как Re, Mo и Nb, тоже образуют многозарядные ионы (вплоть до четырехзарядных), тогда как для других металлов, используемых в полевой ионной микроскопии, кратность заряда ионов уменьшается с уменьшением соответствующего испаряющего поля [29—32]. Так, Pt и Rh при испарении полем образуют некоторое количество трехзарядных ионов, но больше всего — двухзарядных, а для Pd, Ti, V, Fe, Ni, Co и Be двухзарядные ионы преобладают [69, 70]; Cu, Au и Al образуют как двух-, так и однозарядные ионы. Как правило, при больших импульсных перенапряжениях и соответствующих высоких скоростях испарения относительное содержание высокозарядных состояний возрастает, так что в подобных условиях даже для Au и Al наблюдаются трехзарядные ионы. Точных данных об относительном содержании среди испаряющихся частиц ионов различных зарядов пока еще нет, ибо это отношение зависит от конкретных условий испарения и не только от его скорости, но и от температуры острия и присутствия как изображающего, так и адсорбированных остаточных газов. Последнее, вероятно, ответственно за зависимость зарядового соотношения от постоянного напряжения или, точнее, от поля у поверхности острия F_0 . Мюллер и Кришнасвами [70], изучая сплав Cu—Be, установили, что при 78 К и при $F_0 > 2,8$ В/А отношение $\text{Cu}^+/\text{Cu}_2^+ \approx 1$, а при снижении поля оно увеличивается до 1,5. Удивительным оказалось то, что для одной и той же поверхности отношение $\text{Be}^+/\text{Be}^{2+}$ при высоких удерживающих полях было равно приблизительно 0,5, а при низких — 0,25. Вероятно, остаточные газы с низкими потенциалами ионизации, которые могут приблизиться к поверхности острия лишь при малых полях, по-разному влияют на зарядовые состояния двух компонент сплавов. Вообще опытами установлено, что присутствие водорода, который, как известно, уменьшает испаряющее поле для всех металлов, также уменьшает и кратность зарядов ионов. Однако не исключено, что при более детальном исследовании с лучшим разрешением по массам окажется, что большинство однозарядных ионов на самом деле являются ионами гидридов металлов.

Ни теория сил зеркального изображения, ни обменная теория не могут объяснить образования многозарядных ионов, ибо предсказывают появление самое большее двухзарядных частиц [23]. Хотя пока что нет полной строгости в применении этих теорий, поскольку отсутствуют точные данные при более высоких потенциалах ионизации и поляризуемости поверхностных атомов, детальный анализ ситуации показал, что в настоящее время еще невозможно сделать сколько-нибудь надежного заключения о причинах образования многозарядных ионов, не

исключая и возможность ионизации в свободном объеме [20, 26]. Можно лишь определенно сказать, что интерпретация тщательно проведенных опытов по испарению полем, выполненных Эрлихом и Кирком [71], а также Пламмером и Родэном [72], целью которых было определение энергии связи атомов, высаженных из паровой фазы на острие микроскопа, не может считаться удовлетворительной из-за неопределенности заряда испаренных полем атомов, пренебрежения влиянием изображающего газа и занижения поляризуемости адатомов. Эти данные могут быть получены из дальнейших исследований с атомным зондом.

Б. Адсорбция изображающих газов под действием поля

Столь же неожиданным, как и образование многозарядных ионов, было появление ионных сигналов с массами, соответствующими изображающим газам гелию, неону и аргону [29, 30]. В приборах с канальными пластинами, работающих при давлении 10^{-5} мм рт. ст., ионное изображение поверхностного атома создается несколькими сотнями или тысячами газовых ионов в секунду. Таким образом, при наносекундной длительности испаряющего импульса вероятность того, что один газовый ион окажется в критической зоне над поверхностным атомом металла, — порядка 10^{-6} . На самом же деле при импульсном испарении тугоплавких металлов в присутствии гелия (или неона) почти при каждом импульсе наряду с сигналом от иона металла может возникать и сигнал от частиц с массой 4 (или 20). Следовательно, атом инертного газа должен длительное время находиться на поверхности в адсорбированном состоянии, чтобы оказаться именно там в наносекундный интервал импульса.

В отсутствие поля атомы гелия или неона связаны с поверхностью металла лишь силами Ван-дер-Ваальса, которые обеспечивают энергию связи порядка 0,013 эВ для гелия и 0,025 эВ для неона. Следовательно, при температуре металлических поверхностей, контактирующих с этими газами, превышающей 10—20 К, ожидать образования заметного адсорбционного покрытия не приходится. Вопреки этому эксперименты с атомным зондом указывают на присутствие инертных газов на поверхности металлов в следующих условиях:

- 1) адсорбция He и Ne под действием поля происходит при температурах, достигающих 180 К;
- 2) для адсорбции He необходимо удерживающее поле $F_0 > 2,0$ В/А при 20 К и $F_0 > 3,3$ В/А при 78 К;
- 3) адсорбция Ne под действием поля при 78 К наблюдается в интервале $2,3 < F_0 < 5,0$ В/А;

4) аргон также адсорбируется при 78 К, но граничные поля для такой адсорбции пока не установлены;

5) в большинстве случаев импульсное десорбирующее поле должно быть достаточно велико, чтобы вызвать также и полевое испарение металла.

Адсорбцию инертных газов под действием поля, а также интервалы температур и полей, при которых она наблюдается, можно объяснить как результат действия поляризационных сил, обуславливающих энергию связи порядка $1/2\alpha F_0^2$. Однако истинную природу сил притяжения, действующих на малых расстояниях, можно понять, только рассматривая диполь, локализованный на выступающем поверхностном атоме. Цонг и Мюллер [73], исходя из поляризуемости α_M изображаемого поверхностного атома в изломах ступеней решетки, найденной путем измерения скорости испарения полем для данного участка поверхности, установили, что потенциальная энергия атома изображающего газа с поляризуемостью α_A непосредственно над поверхностным атомом должна быть равна

$$U_A = \frac{1}{2} \alpha_A f_A F_0^2, \quad (22)$$

где величина

$$f_A = \frac{(1 + 2\alpha_M/d^3)^2}{1 - 4\alpha_M\alpha_A/d^6} \quad (23)$$

представляет собой множитель, обусловленный взаимодействием двух диполей на расстоянии d . Тогда энергия связи H во внешнем поле в случае такой верхушечной адсорбции при минимальном расстоянии $d = r_M + r_A$ (сумма радиусов двух атомов) дается выражением

$$H = \frac{1}{2} \alpha_A (f_A - 1) F_0^2. \quad (24)$$

Взяв значения атомных радиусов $r_W = 1,36$ Å, $r_{He} = 1,22$ Å, $r_{Ne} = 1,6$ Å, $r_{Ar} = 1,92$ Å и поверхностной поляризуемости атома вольфрама $\alpha_M = 4,6$ Å³, получаем при приближенных значениях испаряющих вольфрам полей в трех газах, равных 5,7, 5,4 и 4,1 В/Å, энергии связи в поле, равные 0,3, 0,36 и 0,67 эВ. Эти значения намного превышают энергии вандерваальсова взаимодействия, но хорошо согласуются с данными опытов, выполненных с атомным зондом. При температурах, близких к верхнему пределу температур, при которых адсорбция под действием поля еще может быть обнаружена, скорость термического испарения адсорбата должна быть сравнимой со скоростью поступления газа на поверхность, зависящей от давления, температуры и напряженности поля. Цонг и Мюллер [74] вычисляли

среднюю степень покрытия, т. е. вероятность существования верхушечно-адсорбированного атома в течение действия импульса, которая может быть экспериментально определена в работе с атомным зондом:

$$p = \left[1 + \left(\nu_0 \frac{T}{Z p_{\text{раз}} F} \right) \exp \left(- \frac{H}{kT} \right) \right]^{-1}, \quad (25)$$

где ν_0 — частота колебаний адсорбированной частицы, а Z — функция, характеризующая поступление атомов газа на данный участок поверхности. Вероятности адсорбции, рассчитанные при разных заданных энергиях связи H , хорошо согласуются с экспериментальными данными, соответствующими двум значениям удерживающего поля $F_0 = 4,9$ и $5,6$ В/Å при значениях $H = 0,23$ и $0,25$ эВ. Можно, наоборот, по данным экспериментов с атомным зондом о $p(T)$ вычислять поляризуемость поверхностных атомов α_M .

В. Ионы соединений металл — инертный газ

Явление вызванной полем верхушечной адсорбции изображающего газа на выступающих поверхностных атомах имеет очень важное значение в механизме ионизации полем, так как электрон должен совершить туннельный переход через уже адсорбированный атом газа. Установлено, что испарение полем не всегда сопровождается появлением десорбированных полем ионов инертных газов, и точные условия адсорбции и десорбции полем еще предстоит определить. Вслед за многозарядностью испаряемых полем ионов и адсорбцией изображающих инертных газов в работе с атомным зондом было обнаружено и третье необычное явление: образование ионов соединений металл — гелий [29—33], таких, как WHe^{3+} , $RhHe^{2+}$ и $TaHe^{3+}$, а также некоторых ионов соединений металлов с неонам. Если первые наблюдения этих частиц осложнялись ограниченным разрешением атомных зондов того времени, появлением послепульсов, а в случае неона и других ложных сигналов, то сейчас, после создания приборов с высоким разрешением, свободных от ложных сигналов, существование таких ионов не вызывает каких-либо сомнений. В настоящее время определенно установлено, что атомы вольфрама, расположенные в изломах ступеней решетки, в присутствии гелия даже при низких его парциальных давлениях ($\sim 10^{-8}$ мм рт. ст.) испаряются полем преимущественно в виде ионов WHe^{3+} со всех кристаллографических участков, изображение которых в полевом ионном микроскопе оказывается тусклым [62]. В более ранних опытах с ограниченным разрешением ионы He^+ наблюдались в ярких областях изображения W вблизи направлений (111), (112), (114)

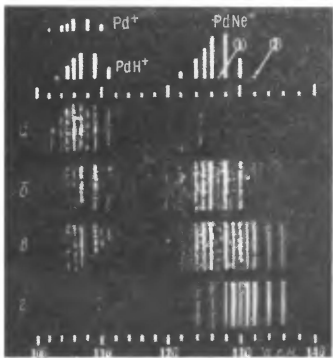
и (100), причем вместе с ионами W^{3+} ; в то же время предполагалось, что продуктами испарения в тускло светящейся области изображения в окрестности направления (011) являются ионы W^{3+} , а ионы He^+ почти не обнаруживались. Сейчас показано, что в действительности гелий адсорбируется под действием поля всюду. Кроме того, результаты опытов говорят о том, что в ходе испарения с поверхности выходит трехзарядный молекулярный ион, который вслед за этим может диссоциировать в ярко светящейся области сильного поля согласно уравнению постионизации $WHe^{3+} - e \rightarrow W^{3+} + He^+$. Такая постионизация должна происходить, как только ион WHe^{3+} достигнет критической зоны ионизации над поверхностью; однако попытки более точно определить это место путем анализа энергетического распределения вряд ли будут удачными из-за наличия у частиц большого и беспорядочно меняющегося от частицы к частице дефицита энергии, обусловленного преждевременным испарением. Вероятность диссоциации WHe^{3+} в результате постионизации подтверждается отсутствием ионов WHe^{4+} и отчасти наблюдаемой на опыте температурной зависимостью отношения $WHe^{3+}/(WHe^{3+} + W^{3+})$, которое проходит через максимум при 80 К. С ростом температуры острия поле, необходимое для поддержания постоянной скорости испарения, уменьшается, так что в области более низких температур все большая часть ионов WHe^{3+} может уходить без постионизации. Постепенное исчезновение гелидов металла при температурах выше 100 К отражает уменьшение степени покрытия верхушечно-адсорбированного гелия, как и было рассчитано ранее. Поскольку при температуре жидкого азота преобладают ионы WHe^{3+} , нужно соблюдать осторожность, если ионы W^{3+} используются для калибровки масс. Частицы с наиболее низким отношением массы к заряду — это, вероятнее всего, гелиды (62,0 а. е. м), а не ионы W^{3+} (60,7 а. е. м.). При помощи нового атомного зонда с фокусировкой по энергиям исследовалась также зависимость содержания ионов гелидов металла от кристаллографической ориентации и температуры острия для Mo, Ir, Pt и Rh. Для каждого из этих материалов наблюдались специфические закономерности, которые еще не увязаны как следует с химическими свойствами и зонной структурой металла.

Для того чтобы молекулярный ион гелида металла появился на соответствующем месте шкалы масс, ему нужно лишь быть стабильным в течение времени, необходимого для прохождения зоны ускорения ВП-атомного зонда, которое обычно порядка бнс. Поэтому было особенно важно подтвердить существование этих соединений измерениями на атомном зонде с магнитным анализатором [66]. Такие измерения были проведены с ионами $RhHe^{2+}$. Было установлено, что при 80 К с краев грани (100)

все ионы металла испаряются в виде гелидов, если $p_{\text{He}} > 5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. Их относительное содержание уменьшается по мере снижения давления гелия, и при $p_{\text{He}} < 5 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст. наблюдаются лишь ионы Rh^{2+} . Эти результаты подтверждены также опытами с изотопом ^3He . Поскольку ионы гелида родия проходили без диссоциации от острия через магнитное поле, их время жизни не меньше 3 мкс, весьма вероятно, что они вообще являются стабильными.

В то время как адсорбция неона под действием поля была однозначно установлена уже в ранних работах с атомным зондом [29—33] и подтверждена непосредственным обнаружением мест адсорбции на верхушках атомов по энергетическому распределению ионов, о чем будет сказано позже, существование молекулярных ионов металл—неон, о которых сообщили Мюллер и др [29, 31, 69], вызвало сомнения, когда другим исследователям [35] не удалось подтвердить эти результаты. Малое содержание ионов с массой, на $20/n$ а.е. превышающей массу ионов самого металла, делает очень сложным выделение их из фоновых сигналов. Предположение Мюллера и др. [31] о том, что хвост тяжелых масс на гистограмме иона Ta^{3+} , испаряемого полем в присутствии неона, указывает на диссоциацию молекулярных ионов $\text{TaNe}^{3+} \rightarrow \text{Ta}^{3+} + \text{Ne}$ в сильном поле вблизи острия, теперь можно заменить более простым предположением, что это ложные сигналы, обусловленные дефицитом энергии ионов Ta^{3+} при их преждевременном испарении. Этот дефицит особенно велик в присутствии неона, поскольку неон облегчает испарение. Кроме того, свой вклад в хвост распределения могут вносить и послеимпульсы.

При такой скудости данных, подтверждающих результаты прежних наблюдений ионов металл—неон, особенно удивительными оказались результаты недавних исследований испарения полем палладия, выполненные на атомном зонде с магнитным полем. В ионном спектре, полученном в смеси водорода и неона в качестве изображающего газа, содержалось около 90% PdNe^+ , 10% PdH^+ и 1% Pd^+ [42, 46]. Идентификация ионов палладий—неон однозначна, так как характеристическая картина распределения изотопов палладия смещена на 20 а.е.м. относительно спектра изотопов этого металла и видны также соединения с ^{22}Ne (фиг. 16). Кроме того, калибровка шкалы масс была проверена в измерениях с ксеноном. Хотя это окончательно и не установлено, представляется возможным, что роль водорода в этих экспериментах не сводится только к тому, чтобы способствовать испарению палладия в виде однозарядных ионов и (что не вызывает удивления) преимущественно в виде гидридов. Более вероятно, что его основная роль состоит в создании (в результате ионизации полем в объеме молекулярного



Фиг. 16. Полученные в магнитном зонде спектры палладия, испаряемого полем.

а — в присутствии водорода (в основном в виде ионов PdH^+); б — при добавлении неона (в основном в виде ионов PdNe^+); в — при добавлении ксенона для калибровки масс; г — спектр чистого ксенона получен при увеличенном давлении газа, чтобы наблюдать редкие изотопы ^{134}Xe (0,096%) и ^{136}Xe (0,090%). спектральная линия каждого из которых создается приблизительно двадцатью ионами.

водорода) электронов, которые вытягиваются на поверхность острия и бомбардируют его с энергией от нескольких десятков до сотен электронвольт. Плотность тока этих электронов должна быть того же порядка, что и ионов водорода, т. е. при давлении 10^{-4} мм рт. ст. до 1 А/см^2 или $\sim 10^4$ электронов в секунду на каждый атом поверхности. Это может приводить к возбуждению поверхностного комплекса атом металла — адсорбированный неон, создавая благоприятные условия для его испарения под действием поля в виде молекулярного иона. При постоянном или медленно нарастающем импульсном напряжении испарения в магнитном атомном зонде поверхностный атом, накрытый атомом неона, может находиться в этом положении в течение миллисекунды, пока не возбудится электронным ударом.

В противоположность этому в ВП-атомном зонде такое возбуждение должно происходить за время наносекундного импульса, а вероятность этого очень мала. Действительно, опыты с палладиевым острием в той же смеси водорода и неона показали, что на каждую тысячу ионов металла или его гидрида приходится лишь только одна молекула неонида металла.

Описанные эксперименты указывают на взаимно дополняющий характер двух типов атомных зондов. Кроме того, они говорят о том, что во всех случаях медленного испарения полем процесс должен существенно зависеть от возбуждения адсорбированных поверхностных комплексов электронами, возникающими при ионизации в свободном объеме изображающего газа.

Сходными примерами из общей области полевой ионной микроскопии могут служить образование избыточных поверхностных вакансий при испарении вольфрама в присутствии неона, наблюдавшееся Нишикавой и Мюллером [75], и избыток артефактных вакансий в золоте, встретившийся в недавних исследованиях Аста и Зейдмана [76]. Так как вероятность адсорбции инертного газа зависит от химических и кристаллографических свойств адсорбента, весьма вероятно, что изменение изображения окончательной формы испарения полем в полевом ионном микроскопе с меняющейся продолжительностью импульсов, наблюдавшееся в экспериментах Рена и др. [77], также объясняется эффектом возбуждения поверхностных комплексов электронами. Это явление должно существенно зависеть от двух параметров: отношения длительности импульсов или частоты их следования к плотности электронного потока, связанного со скоростью поступления ионизируемого в свободном пространстве изображающего газа, и от распределения электронного потока по энергиям, зависящего от отношения импульсного напряжения к удерживающему.

Г. Ионы из запрещенной области

Обнаруженное при помощи атомного зонда явление адсорбции изображающего газа подтверждается последующими исследованиями яркости и мерцания пятен изображения в полевом ионном микроскопе при использовании в качестве изображающего газа смеси He—Ne, выполненными Шмидтом и др. [78] и Рендуличем [79], и исследованиями восстановления яркости изображения после испаряющего импульса, проведенными Мак-Лейном и др. [80]. Предположение о локализации адсорбата на верхушке поверхностного атома, сделанное Цонгом и Мюллером [73] на основе гипотезы о диполь-дипольном взаимодействии, прямо подтверждается присутствием ионов, возникших в запрещенной зоне $x < x_c$. Измеряя энергетическое

распределение ионов, образованных полем в определенном атомном узле, на установке с атомным зондом, в которую был добавлен анализатор Мёлленштедта, Мюллер и Кришнасами [54] обнаружили ионы He и Ne с энергиями на 16 и 12 эВ выше энергий частиц основного пика (т. е. только на 3,5—5,3 В ниже потенциала острия). Энергия иона складывается из следующих частей: энергии внешнего поля Fx , энергии притяжения иона к поверхности его отрицательным изображением $-e/4x$ и энергии сил отталкивания вида $+Ax^{-n}$ с неизвестными коэффициентами. В первом приближении отталкивание можно рассматривать как кулоновское с коэффициентом $n = 1$, а дробный заряд $A = ee$ выступающего атома должен быть пропорционален приложенному полю. Если принять, что при $F = 5$ В/А величина $e = 0,5$, то из измеренных значений потенциала 3,5—5,3 В следуют значения расстояния $x = 1,3—1,6$ А, достаточно близкие к радиусу атома адсорбированного инертного газа. При столь малом расстоянии от поверхности основной уровень адсорбата лежит ниже уровня Ферми, так что ионизация может произойти только после того, как адсорбированная частица будет возбуждена электронным ударом. В первоначальных опытах [54] содержание ионов He⁺ из запрещенной зоны никогда не превышало 2% нормальных ионов, образовавшихся за пределами x . В более детальном исследовании [81], выполненном с магнитным атомным зондом, гелий был смешан с дейтерием, ионизация которого в объеме прибора обеспечивала поток возбуждающих электронов. В масс-спектре наблюдался дублет из ионов He⁺, идущих из запрещенной области, и обычных ионов He⁺. Частицы более высоких энергий наблюдались для грани (011) вольфрама при полях от 2,4 до 5,0 В/А. Исчезновение спектральной линии He⁺ при более высоких полях обусловлено, по-видимому, не исчезновением адсорбата, а уменьшением вероятности его возбуждения в условиях, когда средняя энергия электронов достигает 400 эВ (что уже далеко за максимумом вероятности возбуждения гелия, приходящимся примерно на 30 эВ). Дублет инертного газа наблюдается только тогда, когда в результате ионизации вспомогательного газа с малым потенциалом ионизации, подобного D₂, Ag или Kг, создается электронный поток на острие. При постоянном парциальном давлении дейтерия, равном 10⁻³ мм рт. ст., вначале появляются лишь ионы He⁺; это происходит при парциальном давлении He не менее 10⁻⁷ мм рт. ст., когда возникает адсорбированный слой. При повышении давления гелия становится заметной и линия обычных ионов He⁺, а при 5·10⁻⁵ мм рт. ст. ее интенсивность уже равна интенсивности линии He⁺. Наоборот, при заданном высоком давлении гелия интенсивность линии He⁺ возрастает с увеличением парциального давления вспомогательного газа.

создающего электронный поток. Если при 78 К к смеси He — D₂, дающей дублет He⁺—He⁺, понемногу добавлять неон, то более высокоэнергетическая линия He⁺ начинает исчезать и появляется усиливающаяся по интенсивности линия неона при 20 а. е. м., которая оказывается высокоэнергетической линией He⁺ дублета неона. При дальнейшем повышении давления Ne появляется и вторая линия дублета. Ясно, что адсорбированный гелий замещается неоном даже при более низких парциальных давлениях Ne, поскольку последний характеризуется большой энергией связи с поверхностью в электрическом поле. Преимущественная адсорбция неона оказывается причиной того, что смесь гелия с неоном обеспечивает более высококачественное изображение; эта смесь и использовалась в основном в полевом ионном микроскопе Нишикавы и Мюллера [75].

Ионизация полем за счет туннельного перехода электрона через адсорбат должна быть ответственной за малую полуширину (0,5 эВ) первичного пика в распределении частиц по энергии. Это, согласно Цонгу и Мюллеру [82], указывает на то, что большинство ионов, создающих изображение, возникает в дискообразной области высокой вероятности ионизации, имеющей толщину не свыше 0,2 Å, и говорит о том, что падающий на поверхность атом газа, который должен ионизоваться, и верхушечно-адсорбированная частица сталкиваются как абсолютно твердые шары. Теперь уже ясно, что все выступающие и создающие ионное изображение атомы покрыты сверху верхушечно-адсорбированными частицами [20] и что простая модель ионизации полем за счет туннельного ухода электрона из атома, находящегося в свободном пространстве, должна быть модифицирована. Увеличение скорости ионизации благодаря наличию промежуточного адатома Нолани Херман [83] объяснили обменными процессами, связанными с антисимметризацией электронных состояний, используемых в применяемой для описания электронных переходов теории зависящих от времени возмущений. Первые расчеты были уточнены [84] путем учета вызываемого полем искажения атомных орбиталей. Рассчитанные в этом приближении коэффициенты усиления ионизации согласуются с результатами экспериментов Рендулича. Но высказанная еще ранее Мюллером [85] мысль о том, что характерные изменения яркости отдельных областей на ионных изображениях различных металлов могут объясняться присутствием на более ярких участках увеличивающего скорость ионизации адсорбата, должна быть лишь видоизменена с учетом недавно обнаруженного в атомном зонде факта присутствия адсорбированного гелия на всей поверхности вольфрама [62]. В то же время выполненные с атомным зондом исследования упорядоченного сплава Pt₃Co [86], в котором атомы Co были избирательно видимы

на ионном изображении, показали, что гелий адсорбируется лишь на изображаемых узлах Pt, а при испарении полем невидимых атомов Co никакой десорбции атомов He не происходит.

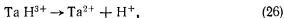
Остается еще немало нерешенных вопросов, связанных с адсорбцией инертных газов. Так, десорбированный полем гелий всегда оказывается в виде однозарядных ионов, как и можно было ожидать ввиду его высокого второго потенциала ионизации (79 В). Неон десорбируется преимущественно как Ne^+ , но при высоких полях, необходимых для десорбции с тугоплавких металлов, около 10% частиц может оказаться в двухзарядном состоянии, что в общем неожиданно, ибо его второй потенциал ионизации достаточно велик (62 В). Весьма странно, что не удается получить десорбцию неона с графита, несмотря на весьма сильные, превышающие 5 В/А испаряющие поля, характерные для этого материала. Несколько менее тугоплавкие металлы Ir, Pt и Rh дают только ионы Ne^+ , тогда как металлы Ni, Fe и Co, испаряющиеся при полях около 3,5 В/А, дают очень мало ионов неона или не дают их совсем. Хотя, вероятно, и в этих случаях газ адсорбируется под действием поля, обнаружить его присутствие посредством атомного зонда не удастся. Вероятно, адсорбированный инертный газ вплоть до полей, вызывающих испарение материала острия, покидает поверхность в виде нейтральных частиц и поэтому не обнаруживается. Аналогичная последовательность этапов ионизации наблюдается и для аргона, который с наиболее тугоплавких металлов (W, Ta и Re) десорбируется под действием поля в основном в виде Ar^{2+} и лишь на 5—10% в виде однозарядных ионов. Это соотношение изменяется на обратное при переходе к металлам с меньшими температурами плавления; никель наряду с большим количеством однозарядных ионов дает еще немного ионов Ar^{2+} , а на поверхностях Cu, Co и Au образуются только однозарядные ионы.

Д. Взаимодействие поверхности с молекулярными газами

Поскольку представлялось, что более неотложной задачей является выяснение поведения изображающих инертных газов, играющих важнейшую роль в обычном полевом ионном микроскопе, исследованию методом атомного зонда более сложных взаимодействий обычных молекулярных газов должного внимания не уделяли. Между тем уже в первых исследованиях наблюдалось испарение полем различных многозарядных ионов соединений металлов с остаточными газами. Оказалось, что вездесущий водород испаряется полем преимущественно в виде ионов H^+ , а изредка и как H_2^+ . В то же время для всех металлов

образуются ионы гидридов, даже такие, как FeH^+ , которые в нейтральном состоянии неизвестны. Первое испаренное полем соединение, идентифицированное при помощи масс-спектрометра [9], было CuH_2^+ , затем в работе Барофского и Мюллера [11] были обнаружены VeH^+ , FeH^+ и NiH^+ . Для четкого разделения ионов металлов и их гидридов потребовалось достаточно высокое разрешение, которого не удавалось достигнуть в большинстве первых ВП-зондов. Поэтому реальность существования некоторых ионов, подобных TaHeH_3^+ , наблюдавшихся Мюллером и др. [31, 32], или появление многоатомных гидридов меди вплоть до CuH_8^+ , о которых недавно сообщили Гудмен и др. [50], еще не могут считаться доказанными, так как из-за сильного уменьшения испаряющего поля, вызываемого присутствием водорода, дефицит энергии при преждевременном испарении вызывает появление в масс-спектре мешающих хвостов со стороны больших масс. Конечно, теперь после создания новых, обладающих высоким разрешением времяпролетных атомных зондов с фокусировкой по энергии или магнитных зондов решение этой задачи уже не вызывает затруднений. Например, с помощью последних было показано [42, 46], что палладий в присутствии водорода испаряется на 90% в виде PdH^+ и лишь на 10% в виде Pd^+ (фиг. 16).

Десорбированные полем ионы гидридов металлов могут диссоциировать в сильном поле вблизи острия, и на основании анализа измеренных на опыте эффективных масс продуктов диссоциации можно определить среднее время жизни таких гидридов [31, 32]. Так, для моноизотопного Та основной пик, появляющийся при $m/n = 60,3$ а. е. м., сопровождается пиком с $m/n = 60,7$ а. е. м., свидетельствующим об образовании гидроксида TaH^{3+} . Однако фиксировался также ряд сигналов в интервале масс от 85 до 90 а.е., что явно ниже, чем для Ta^{2+} (90,5 а.е.), и в интервале от 1,05 до 1,15 а.е., т. е. выше, чем для H^+ . Эти сигналы интерпретировались как соответствующие продуктам диссоциации



происходящей на некотором расстоянии d от поверхности острия. При этом трехзарядный ион гидроксида уже прошел разность потенциалов V_d и приобрел скорость v_d . В дальнейшем продукты диссоциации ускоряются по отдельности испаряющим напряжением $V_{\text{исп}}$ до их конечных скоростей $V_{\text{исп Ta}}$ и $V_{\text{исп H}}$, приобретая кинетическую энергию

$$\frac{1}{2} m_{\text{H}} v_{e\text{H}}^2 = \frac{1}{2} m_{\text{H}} v_d^2 + e (V_{\text{исп}} - V_d), \quad (27)$$

$$\frac{1}{2} m_{\text{Ta}} v_{e\text{Ta}}^2 = \frac{1}{2} m_{\text{Ta}} v_d^2 + 2e (V_{\text{исп}} - V_d). \quad (28)$$

В момент диссоциации скорость v_d определяется равенством

$$\frac{1}{2} m_{\text{TaH}} v_d^2 = 3eV_d, \quad (29)$$

а эффективные массы продуктов диссоциации в ВП-атомном зонде — выражением

$$M = \frac{2eV_{\text{исп}}}{v_e^2}. \quad (30)$$

По этим формулам можно вычислить эффективные массы продуктов диссоциации:

$$M_{\text{H}^+} = \frac{m_{\text{H}} m_{\text{TaH}} V_{\text{исп}}}{3m_{\text{H}} V_d + m_{\text{TaH}} (V_{\text{исп}} - V_d)}, \quad (31)$$

$$M_{\text{Ta}^{2+}} = \frac{m_{\text{Ta}} m_{\text{TaH}} V_{\text{исп}}}{3m_{\text{Ta}} V_d + 2m_{\text{TaH}} (V_{\text{исп}} - V_d)}. \quad (32)$$

С целью показать корреляцию между фрагментами, образующимися при диссоциации, были рассчитаны эффективные массы при радиусе острия $r_0 = 800 \text{ \AA}$ и $V_{\text{исп}} = 20 \text{ кВ}$. При этом ускоряющее поле аппроксимировалось полем между конфокальными параболами, а величина V_d рассматривалась как параметр. Оказалось, что пик Ta^{2+} , появляющийся в интервале эффективных масс 87—89 а.е., соответствует диссоциации на расстоянии 150—500 \AA от поверхности острия, которое ион проходит за $(5-12) \cdot 10^{-13} \text{ с}$.

Подобная диссоциация имеет место и для WH^{3+} , когда также наблюдаются две группы сигналов — несколько выше 1 а.е.м. и в интервале 83—93 а.е.м. Однако в этом случае из-за разброса, обусловленного наличием у W четырех изотопов, время жизни WH^{3+} достоверно не определено.

Адсорбированный водород не только уменьшает испаряющее поле, но и вызывает своеобразный эффект усиления ионизации полем. Добавление нескольких процентов водорода к гелию, используемому в полевом ионном микроскопе как изображающий газ, неожиданно обеспечивает очень контрастное изображение в ионах гелия при поле, равном $2/3$ его оптимальной величины для обычных условий [87]. Это удивительное явление, используемое на практике для получения изображения не очень тугоплавких металлов, объяснялось различными причинами. Однако эксперименты, проведенные недавно Сакураи и др. [88], опровергли все эти предположения. Измерения, выполненные с магнитным атомным зондом, показали, что пик ионов He^+ , испаряемых в таких условиях, не смещается, т. е. их образование происходит на расстоянии $x_c = (I - \Phi)/F$. Мерцание пятен усиленного изображения, которое наблюдается на экране за

канальной пластиной, подтверждает предположение о том, что атомы водорода извлекаются полем из углубленных положений и вместе с верхушечно-адсорбированными атомами водорода образуют вытянутые молекулы H_2 . Таким образом, между поверхностным атомом и диском на расстоянии x_c , где происходит ионизация, возникает «мост» повышенной вероятности электронных переходов и соответственно этому возрастает вероятность ионизации. Эти верхушечно-адсорбированные молекулы при поле $3,3 \text{ В/Å}$ обладают малым временем жизни и вскоре десорбируются и диссоциируют на два иона H^+ . Предсказанное и наблюдавшееся в ВП-атомном зонде появление таких ионов именно в узком интервале полей ($3,3 \pm 0,07$) В/Å, характерном для эффекта усиленной ионизации, явилось серьезным подтверждением нового механизма.

Для других молекулярных газов пока еще очень мало достоверных результатов. Это объясняется тем, что большинство исследований носило поисковый, а не систематический характер. Кислород с вольфрама десорбируется полем в виде иона O^+ и главным образом в виде различных молекулярных ионов окислов типа трех- или двухзарядных WO , WO_2 и WO_3 . В ранней работе Ванселова и Шмидта [10] при высоких температурах остря были обнаружены различные кислородные комплексы платины. Было показано, что азот, который, как предполагают, адсорбируется на благородных металлах типа Rh только в виде молекул, образует ионы N^{2+} и N^+ , но преобладают ионы N^{2+} , количество которых такое же, как и ионов Rh^{2+} . Кроме того, наблюдается около 5% ионов RhN^{2+} . Аналогично испарение полем Rh в присутствии CO дает не только преобладающие ионы CO^+ (28 ат. ед. массы), ионы Rh^{2+} и в несколько меньшем количестве Rh^{3+} , но также большое число ионов C^{2+} и O^+ и немного ионов C^+ . Кроме того, часто наблюдаются ионы RhC^{2+} . Диссоциация CO доказана также и в экспериментах по десорбции полем с W , когда наряду с ионами CO^+ , W^{3+} и WC^{3+} были получены ионы C^{2+} , C^+ и O^+ . Удивительно, что, когда к CO добавляли неон, пики, отвечающие массам C^{2+} , C^+ , O^+ , Ne^+ , W^{4+} , W^{3+} , WC^{3+} , W^{2+} , WC^{2+} , с несомненностью свидетельствовали об адсорбции CO , но сигнал недиссоциированного адсорбата с массой 28 а.е. отсутствовал. Эти наблюдения значительной диссоциации десорбированных полем N_2 и CO противоречат интерпретации большинства экспериментов по термической десорбции, на основании которых и делается вывод об адсорбции этих газов лишь в виде молекул. Интерпретация результатов исследований с атомным зондом, таких, как вызываемые полем эффекты, еще более усложняется из-за возможности возбуждения и диссоциации поверхностных комплексов электронным потоком, образующимся при ионизации в объеме прибора вводимых

в него газов. Это приводит к сильной зависимости подобных эффектов от соотношения между постоянным напряжением и амплитудой импульсного напряжения. Появление двухзарядных ионов S^{2+} и N^{2+} не обязательно обусловлено наличием сильных испаряющих полей, необходимых в опытах с W и Rh. В поисковых экспериментах с H_2S на Ni наряду с ионами H^+ и Ni^{2+} в заметных количествах были обнаружены и S^{3+} , и S^{2+} , тогда как ионы S^+ полностью отсутствовали. О ряде наблюдений взаимодействия острий из различных металлов с молекулярными газами говорится в обзорной статье Мюллера и Цонга [20].

Если не считать одной случайной попытки идентифицировать некоторые из ярких пятен, появляющихся в ионных изображениях после напуска различных молекулярных газов [89], то ни в одном из экспериментов, отмеченных выше, возможности наведения зондирующего отверстия в атомном зонде на выбранный атомный узел полностью не использованы. В большинстве случаев столь же ценна и возможность идентификации всех атомных частиц в ближайшем окружении выбранной точки. Широкие возможности, открывающиеся для дальнейших исследований, связаны с анализом изменения поверхностных каталитических реакций в зависимости от кристаллографической структуры, например ступенек решетки. Но даже та ограниченная информация, которая уже получена, может оказать некоторую помощь в интерпретации наблюдений поверхности острия, находящегося в различном газовом окружении.

Е. Калибровка поля по ионизации в объеме прибора

Полевая ионная микроскопия все более широко применяется для количественных исследований поверхностных явлений, на которые может оказывать влияние электрическое поле. Но непосредственно с достаточно высокой точностью может быть измерено лишь напряжение, подаваемое на острие, а не поле. До последнего времени все калибровки зависимости поля от напряжения основываются на единственном опыте Мюллера и Янга [90], которые исходили из зависимости автоэлектронного тока от напряжения острия, применили уравнение Фаулера — Нордгейма и установили, что достаточно хорошо воспроизводимое поле, обеспечивающее наилучшее изображение вольфрама в гелии, равно 4,5 В/А. Ионизирующие поля для других газов определялись путем сравнения их изображающих напряжений с напряжением, обеспечивающим наилучшее изображение в гелии, для того же самого вольфрамового острия. Испаряющие поля для всех остальных металлов [8, 19] были определены по их изображающим полям в неоне или аргоне на основе

недоказанного предположения, что эти поля одинаковы для всех металлов. Новый метод, основанный на анализе энергетического распределения частиц, ионизованных полем в свободном объеме, которое измерялось в магнитном атомном зонде, был предложен Сакураи и Мюллером [91]. Поле на расстоянии x от поверхности острия при напряжении V на острие (в приближении конфокальных гиперboloидов) равно

$$F(V, x) = \frac{V}{k(r_t + 2x)}. \quad (33)$$

Ионизация полем в свободном пространстве существенно зависит от поля в том месте, где находится молекула. Точка x_i , в которой при заданном поле $F(V_i, x_i)$ ионизация максимальна, удаляется от острия при увеличении напряжения V_i , так что

$$F(V_1, x_1) = F(V_2, x_2) = \dots = F(V_i, x_i). \quad (34)$$

Ион, образовавшийся на поверхности острия, при достижении поверхности, находящейся под потенциалом земли, будет обладать энергией eV . Если же он возникнет на расстоянии x_i от поверхности, то у него будет дефицит энергии, равный

$$\Delta E(V_i, x_i) = e \int_0^{x_i} F(V_i, x) dx, \quad (35)$$

$$\Delta E(V_i, x_i) = \frac{eV_i}{2k} [\ln(r_t + 2x_i) - \ln r_t]. \quad (36)$$

Для двух напряжений на острие V_1 и V_2 на основании соотношений (33) и (34) имеем

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{1 + 2x_1/r_t}{1 + 2x_2/r_t}, \quad (37)$$

и, исключив x_i и r_t , получаем следующее выражение для разности относительных дефицитов энергии:

$$\frac{\Delta E(V_1, x_1)}{eV_1} - \frac{\Delta E(V_2, x_2)}{eV_2} = \frac{1}{2k} \ln \frac{V_1}{V_2}. \quad (38)$$

Таким образом, калибровочный множитель k , дающий поле, можно определить экспериментально, измерив дефицит энергии ионов при двух разных напряжениях на острие. В случае дейтерия определяли локальный радиус острия по числу колец и установили, что ионизация в объеме максимальна при поле 2,92 В/А. Для острия с $r = 375$ А максимум объемной ионизации при $V_1 = 10400$ В приходится на расстояние $x_1 = 37$ А от

острия, а при $V_2 = 15000$ В — на $x_2 = 137$ Å. Следует отметить, что поле, вызывающее ионизацию в объеме, не зависит от материала острия. Точность определения этого критического поля, а следовательно, и точность калибровки рабочего поля равна точности определения локального радиуса по числу колец [19] для вольфрамового острия большого радиуса, которая составляет приблизительно $\pm 3\%$. Это выгодно отличается от точности ($\pm 15\%$) калибровки соотношения между полем и напряжением на основе уравнения Фаулера — Нордгейма.

Если радиус острия невозможно определить по числу колец, как, например, в случае малых радиусов или неравномерно испаряемых полем острий из сплавов или с сильно нарушенной кристаллографической структурой, его можно вычислить по формуле

$$r_t = \frac{V_t}{2,92 k \exp(2 k \Delta E_t / eV)} \quad (39)$$

с учетом формул (33) и (36) и того обстоятельства, что вероятность ионизации полем максимальна при $D_2 = 2,92$ В/Å.

Поскольку при таком новом методе калибровки измеряется локальная напряженность поля на расстояниях от поверхности, больших по сравнению с высотой уступов решетки, но в то же время составляющих лишь долю радиуса острия, по данным о дефиците энергии для пиков ионизации полем в объеме прибора, полученным при помощи магнитного атомного зонда, можно определить локальную напряженность поля у разных

Таблица 1

Испаряющие поля (в единицах В/Å) для различных металлов в He (или смеси He — Ne), измеренные по энергетическому распределению частиц, низованных полем в свободном пространстве

	(011)	(111)	(112)	(113)	(001)	Температура, К	Газ
W	5,5	6,2	5,7			78	He
	5,7	6,3	5,9			21	
Mo	4,6	4,7	4,7	4,7		78	He
	5,0	5,0	5,0			21	
Ir		5,1		5,4	5,2	78	He
		5,4		5,6	5,4	21	
Rh		4,5		4,8	4,5	78	He
		4,8		4,9	4,8	21	
Ni		3,2		3,5	3,2	78	He — Ne
		3,6		3,8	3,5	21	
Pt					4,8	78	He

участков острия, которые, как известно, имеют совершенно различные локальные радиусы. Некоторые данные, полученные Сакураи [81], приведены в табл. 1.

VIII. ПРИМЕНЕНИЕ В МЕТАЛЛОВЕДЕНИИ

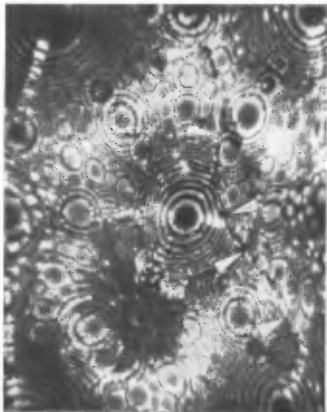
Хотя основной упор в данной главе сделан на конструкцию атомных зондов и важнейшие явления физики поверхности, затрагиваемые при их работе (в чем нашли отражение интересы автора), главные приложения атомных зондов, как и полевой ионной микроскопии вообще, относятся к физическому металлоскопению. Уже в первых публикациях [12, 13] указывалось на открывающиеся возможности изучения ближнего порядка в сплавах, идентификации и определения местоположения загрязнений, междоузельных атомов, маломасштабной сегрегации и фазовыделения. О практической ценности нового прибора говорит то, что из трех действующих атомных зондов один находится в лаборатории фирмы U. S. Steel, где его впервые применил в практических целях Бреннер, а другой — на кафедре металлоскопения и материаловедения Кембриджского университета, где важнейший практический вклад был сделан Тернером и его коллегами.

Пока еще очень мало проводилось работы по идентификации отдельных атомных пятен на ионном изображении образца. Бреннер и Мак-Кинни [89] наблюдали яркие дополнительные пятна, появляющиеся на вольфраме после его выдерживания в окиси углерода или азоте, и показали, что большинство из них соответствует смещенным атомам металла, а невидимые адсорбированные молекулы газов еще присутствуют на поверхности, как и предполагалось ранее [29]. Предстоит еще немало сделать для выяснения природы отдельных ярких пятен, вызываемых междоузельными атомами [8, 20], которые, например, наблюдались Накамурой и Мюллером [92] в исследованиях диффузии кислорода в тантале, или междоузельных пятен, перемещающихся по поверхности во время или после облучения ее *in situ* атомными частицами [93, 94]. Необычайно яркие пятна для сплава Pt — 8% W, которые, как предполагалось, соответствуют атомам вольфрама, при импульсном испарении внешнего слоя в атомном зонде давали лишь атомы Pt (Мюллер, 1974 г., неопубликованные данные), а сигнал вольфрама появлялся только в следующем импульсе испарения, снимавшем новый атомный слой. Это говорит о том, что такое яркое пятно обусловлено повышением вероятности ионизации над поверхностным атомом Pt в условиях, когда находящаяся под ним часть кристаллической решетки возмущена влиянием инородного атома на зонную структуру, и соответствующим уменьшением ве-

роятности отражения валентного электрона при туннельном переходе в запрещенную зону. Такое объяснение (локальное возмущение решетки и сопутствующее ему изменение зонной структуры) относится и к случаю атомов решетки в междоузлиях, возникающих при радиационных повреждениях.

Большинство металловедческих приложений основано на уникальной возможности, которую дает полевая ионная микроскопия, послойно удалять атомы с поверхности острия контролируемой последовательностью импульсов полевого испарения. Зондирующее отверстие можно навести на легко различимые скопления выделившейся фазы или на границу зерен [32] (фиг. 17). Даже в тех случаях, когда локальные изменения испаряющих полей в сплавах-растворах или вблизи частицы выделившейся фазы препятствуют получению четко интерпретируемого ионного изображения, ценную информацию дают глубинные профили состава образца, получаемые в атомном зонде в результате большого числа импульсов испарения острия. Такие профили концентрации впервые были получены Бреннером и Мак-Кинни [35].

Примером тщательного анализа, выполненного с применением атомного зонда, может служить проведенное Гудменом и др. [50] исследование выделения меди в сплаве Fe—1,4% Cu. В работе анализировались небольшие выделения меди диаметром до 8 Å, что значительно меньше предела разрешения просвечивающего электронного микроскопа (50 Å). Исследования зависимости их состава от размеров, которыми определяется энергия границы раздела и, следовательно, активационный барьер, убедительно продемонстрировали уникальные аналитические возможности атомного зонда, хотя используемый авторами прибор имел ограниченное разрешение по времени пролета, равное ± 25 нс, и, кроме того, давал до 15% послепульсов. Некоторые ошибки в прицеливании зонда могли возникнуть из-за того, что на ранних стадиях частицы выделений ненамного превышают площадь, перекрываемую зондирующим отверстием, и кажутся темными на фоне матрицы, но в случае выделений диаметром 50 Å наведение зонда перестает быть проблемой. Путем регистрации накапливаемого числа ионов Cu как функции числа ионов Fe в ходе испарения острия были получены глубинные профили состава. Общий наклон такой ступенчатой кривой и дает состав материала. Когда медное выделение полностью испарено, наклон кривой становится равным нулю, свидетельствуя о матрице из чистого железа. Эти исследования показали, что мелкие выделения диаметром 8—15 Å, возникающие на начальной стадии зарождения, содержат около 50% меди, а после продолжительного старения их размер увеличивается до 50 Å в диаметре и содержание меди достигает



Фиг. 17. Зондирующее отверстие (средняя стрелка с темным треугольником) нацелено на границу зерен в вольфрамовом острие.

Темное пятно внизу слева обусловлено примесью, введенной в проволоку для лампы накаливания.

69%, тогда как с термодинамической точки зрения равновесные выделения должны состоять из чистой меди.

В противоположность рассмотренной выше системе Fe—Cu в сплавах Cu—1,7% Fe и Cu—2% Co выделения фазы имеют вид ярких и часто полностью разрешенных в атомном масштабе образований. Бреннер [96] показал, что в сплаве с железом содержащем медь зародыши когерентны с матрицей Cu до размеров $\sim 50 \text{ \AA}$, а в сплаве с кобальтом — до 100 \AA . Деформация в первом случае может быть обусловлена действием поля. Интересным побочным результатом Бреннера является то, что атомы неона, используемого как изображающий газ, могли де-

сорбироваться полем из ярких содержащих железо образований при полях более низких, чем необходимые для испарения материала острия, что весьма необычно. Позже то же самое отметил Кришнасвами в случае нержавеющей стали.

Бреннер и Гудмен [96] изучали двумерные пластинки нитридов, появляющиеся в сплаве Fe—3% Mo при аммиачной закалке поверхности стали. Здесь тоже анализ *in situ*—задача, доступная лишь для атомного зонда. Острия изготовлялись из проволоки полностью азотированного сплава. Выделения имели вид плоских пластинок толщиной не более 2—3 атомных слоев на гранях {100} матрицы. Эффективный размер зондирующего отверстия подбирался соответственно толщине видимых краев пластинки путем регулировки расстояния между этим отверстием и острием. Было установлено, что состав образующейся пластинки отвечает формуле $Fe_3Mo_3N_2$, а не формуле соединения лишь с одним атомом азота, как предполагалось ранее. Правда, имеется некоторая неопределенность, поскольку невозможно отличить FeN^{2+} ($m/n = 34 - 36$) от MoN^{3+} (35,3—38), а также Fe^+ (54—59) от MoN^{3+} (53—57), но, по-видимому, почти весь Mo превращается в нитрид. Так, одна особенно большая частица выделившейся фазы состояла из почти чистого Mo_3N_2 , лишь некоторые атомы Mo были замещены атомами железа.

На атомном зонде Кембриджского университета изучались и другие сплавы, в которых наблюдаются выделения фазы. Тернер и др. [37] сообщили о малых областях повышенной концентрации Ti, предшествующих выделению Ni_3Ti , и частиц карбида и нитрида в сплаве железа. На основании результатов, до некоторой степени ограниченных разрешением и сильным ложным фоновым сигналом, авторы приходят к выводу, что из выделений карбида молибдена частицы металла уходят в виде ионов Mo^{2+} и Mo^{3+} (как и в случае острия из чистого молибдена), а углерод— в виде ионов C^+ и C^{2+} , причем сложные ионы соединения молибдена с углеродом наблюдаются очень редко или не наблюдаются совсем. Что же касается выделений нитрида молибдена, то здесь, наоборот, подтверждено испарение ионов нитрида.

Одной из наименее реализованных возможностей атомного зонда является исследование сегрегации на границах зерен. На ионных фотографиях границы зерен часто бывают декорированы яркими пятнами, которые еще никто не пытался идентифицировать. Другие примесные атомы на границе зерен могут оказаться и просто невидимыми в полевом ионном микроскопе, хотя их можно идентифицировать при помощи атомного зонда. Тернер и Папазян [97] исследовали сплав очищенного зонной плавкой железа, науглероженного до уровня 0,05% C Проволочный

образец был рекристаллизован в водороде для получения зерен размером 10 мкм. В случае остря с границей зерен, расположенной вдали от его купола (что было установлено предварительными наблюдениями в электронном микроскопе), посредством атомного зонда углерод не был обнаружен. Для образца из того же сплава, но содержащего границу зерен в поле изображения остря, наблюдалось 0,4—0,6% ионов углерода как при прицеливании зондирующего отверстия непосредственно на границу зерна, так и на расстояниях до 500 Å от нее. В другом случае содержание углерода на границе зерен было 0,7%. Эти результаты весьма удивительны, ибо указывают на то, что углеродное покрытие на границе зерен далеко от монослойного и довольно размытое — простирается не менее чем на 500 Å. При наличии столь широкой области повышенного содержания С непонятны движущие силы, вызывающие сегрегацию. Несомненно, что эта важная работа должна быть продолжена с новым атомным зондом, для которого уровень ложных сигналов намного ниже слабого сигнала углерода, наблюдаемого в таких экспериментах.

Исследования обычных переходных металлов и их сплавов, особенно сплавов железа типа нержавеющей стали, несомненно, требуют атомных зондов с хорошим разрешением для надежного разделения изотопов металлов и ионов их соединений с вездесущим водородом, углеродом, азотом и кислородом, пики которых в масс-спектре могут перекрываться. Двухкомпонентные сплавы, такие, как нержавеющая сталь марки 410, еще можно исследовать линейным атомным зондом, как показали Кришнасами и др. [98], изучавшие обеднение сплава хромом в процессе отжига. Но теперь с появлением нового, обладающего высоким разрешением и свободного от ложных сигналов атомного зонда будет возможен настоящий прогресс в повышении надежности и практичности измерений с атомным зондом для широкого круга металлургических образцов в масштабах от атомных до соответствующих нижнему пределу электронной микроскопии или иных методов микроанализа. Мы показали, что технические трудности, еще встречающиеся для большинства из 15—20 сконструированных до сих пор в различных лабораториях атомных зондов, могут быть преодолены путем компенсации дефицита энергии или специальной фокусировки по энергиям. Таким образом, в руках исследователей — новый замечательный метод микроанализа с уникальной чувствительностью.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор признателен за большой вклад своим прежним и нынешним коллегам Дж. Паницу, Т. Цонгу, С. Кришнасами,

С. Мак-Лейну и Г. Сакураи. Первые работы по созданию атомного зонда в Пенсильванском университете были выполнены при поддержке Национального научного фонда.

ЛИТЕРАТУРА

1. Muller E W, Zs. Phys., 106, 541 (1937), 108, 668 (1938)
2. Muller E W, Naturwissensch, 29, 533 (1941)
3. Müller E W, Zs Phys., 131, 136 (1951).
4. Müller E W, ACS-Lecture, Univ of Chicago, Nov 1952
5. Inghram M G, Gomer R, Journ. Chem. Phys, 22, 1274 (1954), Zs. Naturforsch., A 10, 863 (1955).
6. Beckey H. D, Field Ionization Mass Spectrometry, Pergamon Press, Oxford, 1971
7. Block J, Zs Phys. Chem (NF), 39, 169 (1963).
8. Müller E W, Advan Electron Electron Phys, 13, 83 (1960) [Имеется перевод Мюллер Э В — УФН, 77, 481 (1962)]
9. Thomson R, Master's Thesis, The Pennsylvania State University, 1963
10. Vanselow R, Schmidt W. A, Zs. Naturforsch., A 21, 1960 (1966).
11. Barofsky D F., Müller E W., Surface Sci., 10, 177 (1968).
12. Müller E W, Panitz J A, в книге: Abstr. 14th Field Emission Symp, National Bureau of Standards, Washington, D C, June 1967
13. Müller E W, Panitz J A, McLane S. B., Rev. Sci Instrum, 39, 83 (1968) (Имеется перевод ПНИ, 1968 № 1, с 85.)
14. Müller E W, Lab Pract, 22, 408 (1973)
15. Müller E W, Bahadur K, Phys Rev., 102, 624 (1956).
16. Walko R. J., Müller E W., Phys. Status Solidi, (a) 9, K9 (1972).
17. Panitz J A., Rev. Sci. Instrum., 44, 1034 (1973). (Имеется перевод ПНИ, 1973, № 8, с. 109)
18. Panitz J A, Journ Vac Sci. Technol, 11, 206 (1974).
19. Müller E W, Tsong T T, Field Ion Microscopy, Principles and Applications, Elsevier, Amsterdam, 1969. (Имеется перевод: Мюллер Э, Цонг Т Автономная микроскопия (принципы и применения). — М: Металлургия, 1972.)
20. Müller E W, Tsong T T, в книге: Progress in Surface Science, ed. S G Davison, Vol 4, Part 1, Pergamon Press, Oxford, 1973. (Готовится перевод в изд-ве «Наука»)
21. Oppenheimer J. R., Phys. Rev, 31, 67 (1928)
22. Müller E W, Phys. Rev, 102, 618 (1956).
23. Brandon D G, Surface Sci, 3, 1 (1965)
24. Gomer R, Journ Chem Phys, 31, 341 (1959)
25. Gomer R, Swanson L W, Journ. Chem Phys, 38, 1613 (1963), 39, 2813 (1963)
26. Vesely M, Ehrlich G, Surface Sci, 34, 547 (1973).
27. Schmidt W. A, Frank O, Block J H, в книге: Abstr 20th Field Emission Symposium, The Pennsylvania State University, 1973, p 49
28. Müller E W, McLane S B, Panitz J A, в книге: Proc 4th Europ. Reg Conf Electron Microsc, Rome, 1968, Vol 1, p 135
29. Müller E W, Quart Rev, 23, 177 (1969)
30. Müller E W, McLane S B, Panitz J A, Surface Sci, 17, 430 (1969)
31. Müller E W, Krishnaswamy S V., McLane S B, Surface Sci., 23, 112 (1970).
32. Müller E W, Naturwissensch, 57, 222 (1970)
33. Müller E W, Ber Bunsenges Phys Chem, 75, 979 (1971).

34. Brenner S. S., McKinney J. T., Appl. Phys. Lett., 13, 29 (1968).
35. Brenner S. S., McKinney J. T., Surface Sci., 23, 88 (1970)
36. Turner P. J., Regan B. J., Southon M. J., Proc 25th Anniv Meet E. M. G. London, 1971, p. 252
37. Turner P. J., Regan B. J., Southon M. J., Vacuum, 22, 443 (1972)
38. Turner P. J., Regan B. J., Southon M. J., Surface Sci., 35, 336 (1973).
39. Brenner S. S., McKinney J. T., Rev Sci Instrum, 43, 1264 (1972) (Имеется перевод ПНИ, 1972, № 9, с. 30.)
40. Muller E. W., Krishnaswamy S. V., McLane S. B., Rev Sci Instrum, 44, 84 (1973) (Имеется перевод ПНИ, 1973, № 1, с. 90)
41. Müller E. W., Journ Microscopy (Oxford), 100, 121 (1974)
42. Müller M. W., Jap Journ Appl. Phys, Suppl. 2, Part 2 (1974), 1
43. Müller E. W., Krishnaswamy S. B., Rev Sci Instrum, 45, 1053 (1974) (Имеется перевод ПНИ, 1974, № 9, с. 7)
44. Panitz J. A., McLane S. B., Müller E. W., Rev Sci Instrum, 40, 1321 (1969) (Имеется перевод ПНИ, 1969, № 10, с. 52)
45. McLane S. B., в книге: Abstr. 16th Field Emission Symp. Pittsburgh, Pa., 1969, p. 22
46. Johnson C. A., в книге: Abstr. 16th Field Emission Symp., Pittsburgh, Pa., 1969, p. 23.
47. Johnson C. A., Rev Sci Instrum, 41, 1812 (1970) (Имеется перевод: ПНИ, 1970, № 12, с. 117)
48. Berger A. S., Rev Sci Instrum, 44, 592 (1973) (Имеется перевод: ПНИ, 1973, № 5, с. 61)
49. McLane S. B., в книге: Abstr. 20th Field Emission Symp., The Pennsylvania State University, 1973, p. 55
50. Goodman S. R., Brenner S. S., Low J. R., Jr., Met Trans, 4, 2371 (1973).
51. Lucas A. A., Phys Rev, B 4, 2939 (1971).
52. Lucas A. A., Sunic M., Surface Sci., 32, 439 (1972)
53. Jason A. J., Phys Rev., 156, 266 (1967)
54. Müller E. W., Krishnaswamy S. V., Surface Sci., 36, 29 (1973)
55. Krishnaswamy S. V., Müller E. W., в книге: Abstr. 20th Field Emission Symposium, The Pennsylvania State University, 1973, p. 50
56. Krishnaswamy S. V., Müller E. W., Rev Sci. Instrum, 45, 1049 (1974) (Имеется перевод. ПНИ, 1974, № 9, с. 3)
57. Muller E. W., Krishnaswamy S. V., в книге: Abstr. 20th Field Emission Symp., The Pennsylvania State University, 1973, p. 52
58. Purcell E. M., Phys Rev, 54, 818 (1938).
59. Ewald H., Liebl H., Zs Naturforsch., A 10, 872 (1955)
60. Wollnik H., в книге: Focusing of Charged Particles, ed A Septier, Vol. II, Academic Press, 1967, p. 163
61. Poschenrieder W. P., Int Journ Mass Spectrom Ion Phys, 9, 357 (1972).
62. Müller E. W., Krishnaswamy S. V., McLane S. B., Phys. Rev Lett., 31, 1282 (1973).
63. Poschenrieder W. P., Oetten G. H., Journ Vac. Sci Technol, 9, 212 (1972)
64. Walko R. J., Muller E. W., Phys. Status Solidi, (a) 9, K9 (1972).
65. Müller E. W., Krishnaswamy S. V., McLane S. B., Sakurai T., Walko R. J., в книге: Abstr. 19th Field Emission Symp., University of Illinois, 1972, p. 61.
66. Müller E. W., Sakurai T., Journ Vac. Sci. Technol, 11, 878 (1974).
67. Muller E. W., в книге: Molecular Processes on Solid Surfaces, eds E. Drauglis, R. D. Gretz and R. I. Jaffee, McGraw-Hill, New York, 1969, p. 67.
68. Müller E. W., в книге: Applications of Field Ion Microscopy, eds. R. F. Hochman, E. W. Müller, B. Ralph, Georgia Technical Press, Atlanta, Ga., 1969, p. 59

69. Müller E W., в книге: Structure et Propriétés des Surfaces des Solides, Paris, 1970, p. 81
70. Müller E. W., Krishnaswamy S V, Phys Status Solidi, (a) 3, 27 (1970).
71. Ehrlich G., Kirk C F., Journ Chem Phys, 48, 1465 (1968).
72. Plummer E W, Rhodin T N, Journ Chem Phys, 49, 3479 (1968).
73. Tsong T. T., Müller E. W., Phys Rev. Lett, 25, 911 (1970)
74. Tsong T. T., Müller E W, Journ Chem Phys, 55, 2884 (1971)
75. Nishikawa O., Müller E W, Journ Appl Phys, 35, 2806 (1964).
76. Ast D G, Seidman D. N., Surface Sci, 28, 19 (1971).
77. Hren J J, Moore A J W, Spink J A, Surface Sci, 29, 331 (1972)
78. Schmidt W, Reiserer Th, Krautz E, Surface Sci, 26, 293 (1971)
79. Rendulic K D, Surface Sci, 28, 285 (1971)
80. McLane S B, Müller E W, Krishnaswamy S. V., Surface Sci, 27, 367 (1971)
81. Sakurai T, Ph. D Thesis, The Pennsylvania State University, 1974.
82. Tsong T. T., Müller E W, Journ Chem Phys., 41, 3279 (1964).
83. Nolan D A, Herman R M, Phys Rev., B8, 4099 (1973).
84. Nolan D A, Herman R M, Phys Rev, B10, 50 (1974)
85. Müller E W, Journ Less Common Metals, 28, 37 (1972).
86. Tsong T T, Krishnaswamy S V, McLane S B, Müller E W, Appl. Phys. Lett, 23, 1 (1973)
87. Müller E W., Nakamura S, Nishikawa O, McLane S. B., Journ Appl. Phys., 36, 2496 (1965).
88. Sakurai T, Tsong T T, Muller E. W, Phys Rev Lett, 30, 532 (1974).
89. Brenner S S, McKinney J T, Surface Sci, 20, 411 (1970)
90. Müller E W, Young R D, Journ. Appl Phys, 32, 2525 (1961).
91. Sakurai T, Müller E. W, Phys Rev Lett, 30, 532 (1973).
92. Nakamura S, Müller E W, Journ Appl Phys, 36, 3634 (1965)
93. Müller E W., в книге: Proc. 4th Int. Conf. Reactivity of Solids, Elsevier, Amsterdam, 1960, p 682
94. Sinha M K, Müller E W, Journ. Appl. Phys, 35, 1256 (1964).
95. Brenner S S, в книге: Abstr. 19th Field Emission Symp. University of Illinois, 1972, p 58
96. Brenner S S, Goodman S R, Scr Met, 5, 865 (1971).
97. Turner P. J., Papazian J. M., Met. Sci. Journ, 7, 81 (1973).
98. Krishnaswamy S V, McLane S B, Müller E W., Journ. Vac Sci Technol., 11, 899 (1974).
- 99* Müller E. W., Science, 149, 591 (1965) (Имеется перевод: УФН, т 92, 1967, с 293)
- 100* Автономная микроскопия/Под ред Дж Рена и С. Ранганатана — М.: Мир, 1971.
- 101*. Ральф Б. В кн. Приборы и методы физического металловедения Под ред Ф. Вейнберга, вып. 2. — М.: 1974, с 131—174.
- 102* Суворов А. Л. — УФН, 101, 21 (1970), 117, 685 (1975).
- 103*. Суворов А. Л., Требуховский В. В. — УФН, 107, 657 (1972).
- 104* Труды I Всесоюзного совещания по автономной микроскопии/Ред. Р. И. Гарбер Харьков: Изд-во ХФТИ АН УССР, 1976.
- 105* ван Оостром А В кн.: Новое в исследовании поверхности твердого тела/Ред Т Джайядеваяя и Р. Ванселова, вып. 2. — М: Мир, 1977, с. 40—67.
- 106* Tsong T T, Surface Sci, 70, 211 (1978)
- 107*. Panitz J A, Walko R J, Rev Sci Instrum, 47, 1251 (1976) (Имеется перевод: ПНИ, 1976, № 7, 63).

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛЕВОЙ ИОННОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ПОВЕРХНОСТИ

Дж. Блок (J. H. Block),
при участии А. Зандерны (A. W. Czanderna)***

I. ВВЕДЕНИЕ

Явление ионизации полем, теоретически предсказанное Опенгеймером [1] и Ланцошем [2], было подтверждено экспериментально Мюллером [3], разработавшим полевой ионный микроскоп (ПИМ). В 1954 г. Ингрэм и Гомер [4, 5] впервые исследовали масс-спектрометрическим методом положительные ионы, образующиеся под действием электрического поля, напряженность которого у поверхности эмиттера превышает 10^8 В/см. Они показали, что газовые молекулы могут быть зарегистрированы в виде ионов независимо от состояния адсорбции (в случае положительно и отрицательно частично заряженных слоев) и от силы связи при адсорбции. За время, прошедшее с тех пор, большой вклад в изучение ионизации полем был сделан Беки [6] и другими исследователями. Было подтверждено, что на поверхности твердого тела могут быть ионизованы полем все виды газообразных соединений. Но, кроме того, сейчас накоплен значительный экспериментальный и теоретический материал, позволяющий объяснить поведение молекул в сильных электрических полях и на поверхности твердого тела.

Основные закономерности явления ионизации полем рассмотрены в превосходных работах Мюллера и Цонга [7], Эрлиха [8] и Гомера [9]. Недавно опубликованные обзорные статьи Беки [10], Робертсона [11, 12] и Блока [13] посвящены масс-спектрометрии ионов, образованных полем. В данной главе мы намерены изложить последние достижения в области детального исследования поведения молекул на поверхности твердого тела путем масс-спектрометрического анализа. Несмотря на то что метод полевой ионной масс-спектрометрии (ПИМС), который дает широкие возможности для решения различных интересных проблем в области химии поверхности, известен уже более 20 лет, он применяется пока лишь в нескольких лабораториях.

* Fritz Haber Institut, Berlin, BRD

** Institute of Colloid and Surface Science, Clarkson College of Technology, N Y, U S A

После первых опытов по дифракции медленных электронов (ДМЭ), проведенных в 1929 г., потребовалось почти 40 лет, чтобы было разработано необходимое промышленное оборудование и такой метод анализа поверхностной структуры вошел в повседневную практику. При методе же ПИМС требования к экспериментальным условиям значительно более строгие, чем при методе ДМЭ. Сверхвысокий вакуум, необходимый для получения идеально чистых поверхностей эмиттеров, труднее обеспечивать, а требования к электронной технике для идентификации отдельных ионов, т. е. для измерения токов порядка 10^{-22} А, предельно жестки. Но такие технические трудности сейчас уже преодолены, и можно надеяться, что этот передовой метод будет применяться большим числом исследователей при решении различных задач физики поверхности.

В первых опытах по ПИМС главной целью был анализ атомов или молекул, находящихся на поверхности твердого тела или вблизи нее. Толчок к развитию этого направления дали работы по полевой ионной микроскопии, в которых стремились к идентификации отдельных пятен в увеличенном до атомных масштабов изображении эмиттера. Этот вопрос подробно рассмотрен Мюллером в предыдущей главе.

Крайне сильные электрические поля, применяемые в этом аналитическом методе, оказывают большое влияние на свойства вещества и изменяют обычные свойства атомов или молекул. Разнообразные эффекты, вызываемые в молекулярных системах значительно меньшими полями, освещены в классической работе Дебая [14]. Представления о молекулярных диполях и поляризуемости молекул, возникшие в результате исследований при полях менее 10^4 В/см, имели очень важное значение для понимания структуры молекул. Исследуя взаимодействие молекул в электрических полях, можно определять различные характеристики вещества, такие, как конфигурация изомеров, распределение заряда в молекулах, диэлектрическая поляризуемость и диэлектрическая проницаемость. Переменные электрические поля связаны с широким кругом оптических свойств молекулярных систем. Поскольку энергия, сообщаемая молекулам электрическим полем с напряженностью до 10^4 В/см, мала по сравнению с энергией химической связи, все экспериментальные методы исследования структуры молекул в таких условиях основаны на их определенных ориентациях или поглощении небольших количеств энергии при возбуждении колебательных или электронных уровней.

В экспериментальных условиях, характерных для ПИМС, свойства молекул резко изменяются. При внешних полях $\sim 10^7$ В/см и выше внутренний потенциал молекулы существенно искажается и энергия, получаемая ею, становится сравнимой

с энергией химической связи. С термодинамической точки зрения мы можем рассматривать электрическое поле как новую переменную: оно изменяет свойства ансамбля молекул подобно температуре или давлению. Следовательно, по аналогии с химией высоких температур или давлений теперь можно говорить о новом научном направлении — «химии сильных полей».

При решении основной задачи ПИМС (анализ атомно-молекулярных частиц, находящихся на поверхности или вблизи нее) эти вызываемые полем изменения свойств молекул в какой-то мере затрудняют интерпретацию экспериментальных результатов. Но в этом отношении метод ПИМС все-таки лучше других методов анализа, основанных на иных способах ионизации. В отличие от ионизации электронным ударом или фотоионизации, широко используемых в масс-спектрометрических приложениях, энергия, поглощаемая молекулами, в этом случае мала, а распад образующихся молекулярных ионов сравнительно невелик. Поэтому одним из важнейших преимуществ ПИМС является возможность анализа не очень устойчивых соединений. Поскольку Беки [15] уже наглядно показал преимущества ПИМС перед методами, использующими иные виды ионизации для идентификации органических соединений в биологии или медицине, эта важная область применения ПИМС нами рассматриваться не будет.

Сильные электрические поля вблизи поверхности, исследуемой методом ПИМС, — не обязательно искусственно созданные. Поля с напряженностью того же порядка величины существуют и сами по себе у поверхности ионных кристаллов, в двойном слое Гельмгольца у электродов, при межмолекулярных взаимодействиях и т. д. Взаимодействие с такими электрическими полями вблизи поверхности и будет рассмотрено в данной главе.

II. ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Полевой ионный масс-спектрометр состоит из трех основных частей: ионного источника с системой фокусировки пучка, масс-сепаратора и детектора ионов. В принципе полевой ионный источник может быть установлен в масс-спектрометре любого типа. Но мы остановимся на преимуществах и недостатках таких источников при сочетании их только с двумя разными видами спектрометров.

А. Полевой эмиттер

Одно из основных обстоятельств, ограничивающих применение ПИМС при исследовании поверхностей, — необходимость в приготовлении эмиттирующего острия из исследуемого мате-

риала. Для создания электрического поля, превышающего 10^8 В/см, нужен иглоподобный эмиттер с радиусом кривизны кончика порядка 1000 А. Тогда такую напряженность поля легко получить при разности потенциалов ΔU в несколько киловольт. Как известно из электростатики, напряженность поля определяется выражением $F = \Delta U / kr$, где k — поправочный коэффициент (~ 5), учитывающий боковую часть острья.

Эмиттеры обычно изготавливают путем электролитического травления, но такая технология для большинства материалов еще детально не разработана. Как правило, на границах зерен скорость травления больше, чем вдали от границ, благодаря чему на поверхности легко получают монокристаллические концевые формы. К настоящему времени методом ПИМ исследовано уже много различных материалов. Способы приготовления образцов были описаны Мюллером [16] и Боукеттом и Смитом [17]. Некоторые новые методы, разработанные в лаборатории автора, представлены в табл. 1. Для исследования с использованием других материалов на прочное острие *in situ* наносят тонкие слои этих веществ. Например, на острие из W наносят Ag или Cu. Поверхности из окислов, подобных ZnO, могут быть приготовлены также напылением Zn на эмиттер из W

Таблица 1

Некоторые методы изготовления эмиттеров *

Материал	Травитель, условия
Ag	Концентрированный водный раствор KCN, 2—5 В переменного тока
Al	(HClO ₄ в H ₂ O):(C ₂ H ₅ OH)=1:1, 10 В переменного тока
Au	Концентрированный водный раствор KCN, 2—6 В переменного тока
Ge	Раствор NaOH (<0,1 вес. %) в H ₂ O (концентрация должна быть такой, чтобы Ge не мог шунтировать электролит), 30—120 В переменного тока, так чтобы плотность тока была > 1 А/см ²
Se	Осаждение паров с образованием под действием поля нитевидных кристаллов; испаритель при 470 К, поверхность Pt при ~ 300 К [19]
ZnO	Раствор H ₂ SO ₄ (16 вес. %) в H ₂ O
Цеолиты	Субмикронные крупинки наносятся на Pt осаждением из суспензии, нагреваются и приплавляются к платиновой подложке при 900 К под микроскопом

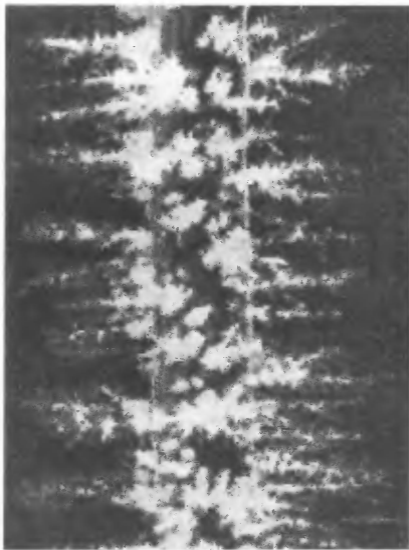
* В дополнение к изложенным в работах [7, 17].

и последующим его окислением. Сложные кристаллографические структуры, подобные цеолитам на Pt, наносятся механически. Такие эмиттеры применяются в особых случаях, которые будут рассмотрены в разд. VI.

Пригодные для исследования эмиттеры могут быть получены путем выращивания нитевидных кристаллов на Pt, W или других металлах. Многие органические соединения разлагаются в результате химических реакций, вызываемых полем, и при этом на поверхности металлов образуются нитевидные кристаллы углеродсодержащих веществ. Беки и др. [18] получили таким путем эмиттер с множеством острий, к сожалению, разного радиуса (фиг. 1). Интенсивно исследовалась такая полимеризация полем ацетона и бензонитрила. Данный метод приготовления образцов приобрел важное значение в аналитических приложениях ПИМС. Он состоит, например, в следующем: вольфрамовую проволоку диаметром 5 мкм нагревают до 900°C в бензонитриле при давлении 10^{-3} мм рт. ст. и подают на нее напряжение в несколько киловольт. Через несколько часов на поверхности W вырастают полупроводящие микроострия длиной несколько микрометров.

Особый интерес представляет образование нитевидных эмиттеров из селена. Радиус острия эмиттера обычно определяют по его исходному виду. Испарение же полем материала после образования острия может лишь увеличить его радиус, что и наблюдается в большинстве экспериментов. Селен является исключением из этого правила [19]. При соответствующих условиях (давлении паров Se, температуре и скорости испарения полем) изменение напряжения на эмиттере заставляет изменяться радиус острия из Se так, чтобы напряженность электрического поля у поверхности была все время одна и та же.

При изготовлении ионного эмиттера нужно учитывать, будет ли он служить для анализа газовых молекул, ионизованных полем, или для установления связи между взаимодействиями на поверхности и ее структурой. В первом случае, когда ионы могут образоваться без какого-либо взаимодействия с поверхностью, для эмиттера пригоден любой материал, лишь бы кривизна поверхности была достаточна для создания необходимого поля. Наряду с различными нитевидными кристаллами применялись даже бритвенные лезвия и края напыленных пленок. Во втором же случае требования к изготовлению эмиттеров значительно более жесткие. Например, сообщалось, что одна инородная молекула на поверхности эмиттера, исследуемого при помощи масс-спектрометра, заметно искажает поведение взаимодействующих частиц в отношении ионизации. Материал острия должен быть крайне чистым, так как присутствие загрязнений в количестве $10^{-7}\%$ может серьезно повлиять на



Фиг. 1. Игольчатые полевые ионные эмиттеры, образовавшиеся в результате индуцированной полем полимеризации бензонитрила [18].

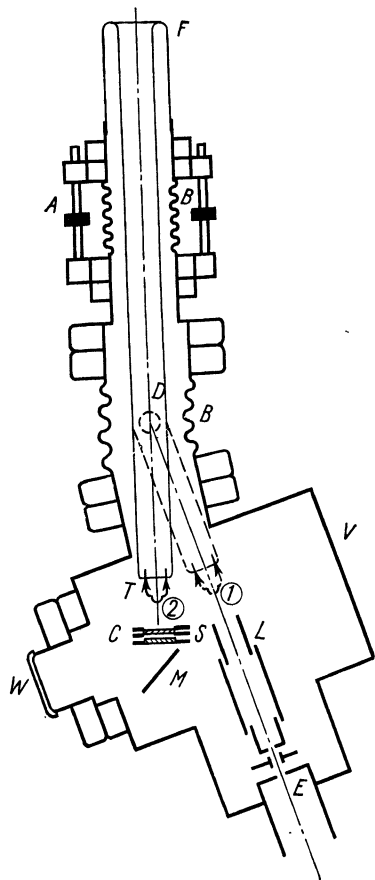
получаемые результаты. За счет диффузии при повышенных температурах можно добиться сегрегации на поверхности таких следов загрязнений, но необходимо соблюдать осторожность. Кроме того, поверхностные загрязнения, образующиеся в результате адсорбции остаточных газов, можно уменьшить лишь переходом к сверхвысокому вакууму. Изучение поверхности методом ПИМС лучше начинать при давлении 10^{-10} мм рт. ст. или ниже. Из-за дипольного притяжения остаточных газов в электрическом поле требования к вакууму в ПИМС более строги, чем при других методах анализа поверхности.

Дополнительные ограничения на материалы для полевых эмиттеров налагаются их механической прочностью и энергией химической связи. При полях 10^8 В/см возникают силы порядка 400 Н/м², что для некоторых материалов превышает предел ползучести. Кроме того, для ионизации таких газов, как Не или Н₂, необходимы такие сильные поля, при которых многие металлы уже заметно испаряются сами. Например, в случае Ag при 80 К мы имеем $F_{исп} = 2 \cdot 10^8$ В/см, так что ионизацию полем Н₂ можно изучать. Но при 300 К испаряющее поле уменьшается и ионы Ag⁺ мешают исследовать ионизацию полем водорода.

Б. Полевой ионный источник

Схема полевого ионного источника с эмиттирующим острием *T* показана на фиг. 2. Путем поворота вокруг оси *D* эмиттер можно воспроизводимо переводить в сверхвысоковакуумной камере *V* в положение 1 для анализа методом ПИМС или в положение 2 для ПИМ-наблюдений. Юстировка острия производится при помощи винтов *A*, деформирующих сильфон *B*. Кроме механизма для выведения острия на оптическую ось спектрометра имеется механизм для его перемещения с целью анализа разных поверхностных граней образца. Полевое ионное изображение, создаваемое при помощи соответствующего изображающего газа и канальной пластины *C* на люминесцентном экране *S* и наблюдаемое при помощи зеркала *M* через окно *W*, дает возможность судить о структуре исследуемой поверхности.

В положении 1 острия ионный ток порядка 10^{-8} А (максимальный для одиночных эмиттеров) фокусируется линзой *L* на входную щель масс-спектрометра с 60°-ным секторным магнитным полем. В рассматриваемой системе ионы эмиттируются в пределах телесного угла $\sim 120^\circ$. Поэтому для повышения пропускания и, следовательно, чувствительности в конструкции источника необходима фокусирующая ионная оптика.



Фиг. 2. Полевой ионный источник масс-спектрометра с секторным магнитным полем, объединенный с полевым ионным микроскопом [20].

A—винты для перемещения острия; *B*—сильфон; *C*—канальная пластина; *D*—ось поворота; *E*—входная щель масс-спектрометра; *F*—охлаждаемый держатель; *L*—линза, фокусирующая ионы; *M*—зеркало; *S*—люминесцентный экран; *T*—нить накала с укрепленным на ней эмиттирующим острием; *V*—вакуумная камера; *W*—окно для наблюдения. В положении 1 проводится анализ методом ПИМС, в положении 2 проводятся наблюдения в ПИМ.

Острие можно охлаждать, заливая хладагент в держатель *F*, и нагревать, пропуская ток через нить накала *T*, на которой крепится острие. Температура контролируется при помощи автоматического электронного потенциометра, датчиком которого служит термопара. Ее можно также измерять оптическим пирометром.

Такой прибор надежно работает и в режиме ПИМ и при ПИМС-анализе. Эмиссионную способность поверхности можно просто и быстро контролировать в любой момент при проведении масс-спектрометрических измерений. Конечно, такое довольно простое устройство не может сравниться с атомным зондом для исследования отдельных атомных позиций на поверхности, так как на окно *E* фокусируются ионные токи в телесном угле $\sim 2^\circ$. Но подобный источник позволяет сразу получать

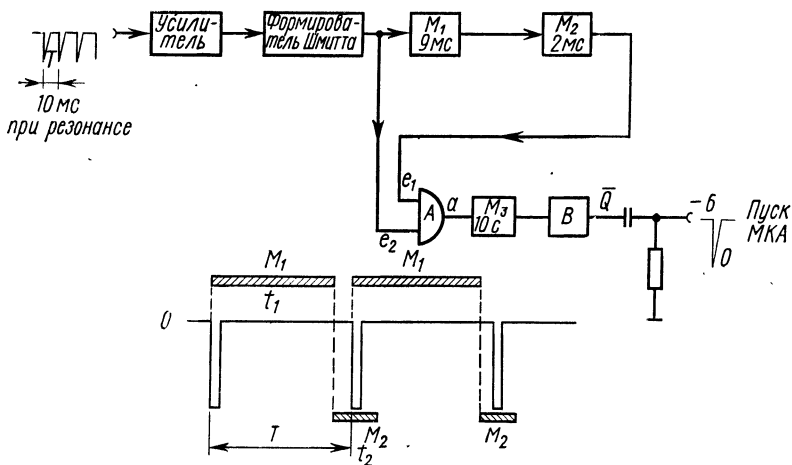
ПИМ-информацию о поверхности, что можно считать большим преимуществом перед другими масс-спектрометрическими устройствами.

В. Масс-сепараторы

1. Приборы с секторным магнитным полем

В первых ПИМС-исследованиях для разделения ионов по массам использовались приборы с секторным магнитным полем [6]. Это не самая удачная конструкция, поскольку в ней геометрию точечного источника, испускающего ионы в телесном угле 120° , приходится согласовывать с щелевой геометрией ионно-оптической системы. Кроме того, в таких приборах очень мала скорость сканирования масс-спектра. Это весьма существенный недостаток, ибо на выходную щель спектрометра в каждый данный момент времени может быть сфокусирована лишь малая часть шкалы масс. Тем не менее приборы с секторным магнитным полем пока что чаще всего применяются в ПИМС-исследованиях. Для задания интервалов изменения масс, которые необходимо анализировать, и для точного определения массы используются специальные электронные схемы, управляющие отклоняющими магнитными полями.

Токи ионов, создаваемых полем, иногда настолько малы, что при сканировании в момент времени, когда выполняется условие фокусировки, возникает лишь несколько частиц с заданным отношением M/n (M — масса, n — кратность заряда иона). Для уменьшения статистических флуктуаций интенсивности ионов в таких условиях можно многократно сканировать интервал масс, накапливать сигналы в многоканальном анализаторе и затем усреднять их при помощи небольшой ЭВМ. Один из способов автоматического сканирования исследуемого интервала масс иллюстрируется блок-схемой фиг. 3. Магнитное поле измеряется по ларморовской частоте ядерного магнитного резонанса протонов или ядер ${}^7\text{Li}$. Резонансным сигналом, определяющим выбранную точку на шкале масс (обычно с точностью не ниже 10^{-2} ат. ед.), запускается многоканальный анализатор (например, со 100 каналами). При сканировании сигналы различных масс накапливаются в разных каналах. Затем магнитное поле автоматически возвращается к исходной точке, и сканирование повторяется. Если поверхность эмиттера остается неизменной в течение всего длительного времени измерений, то без искажений, вносимых флуктуациями, могут быть измерены интенсивности ионных токов 10^{-22} А. Точность измерения легко проверять по естественной распространенности изотопов того или иного элемента, например ${}^{13}\text{C}$ в углероде.



Фиг. 3. Блок-схема системы автоматического и повторяющегося сканирования спектра в выбранном интервале изменения масс.

Резонансный сигнал (вверху слева) представляет собой последовательность острых импульсов с интервалом 10 мс. Он усиливается и формируется. Благодаря наличию линий задержки M_1 и M_2 каждые два импульса, следующие один за другим со сдвигом во времени 10 ± 1 мс, одновременно поступают на вход вентиля A (по каналам e_1 и e_2). При этом ток a заряжает конденсатор \bar{Q} , который запускает многоканальный анализатор МКА. В промежутке между импульсами резонансного сигнала МКА выключается автоматически (посредством линии задержки M_3) или вручную (кнопкой B).

Таким путем после нескольких сканирований количество ионов различных масс удастся измерить по ионным токам менее 10^{-22} А с точностью до нескольких процентов без существенных искажений их фоновыми шумами.

Для аналитических целей в ПИМС применялись магнитные масс-спектрометры с двойной фокусировкой [21]. Приборы же с высоким разрешением, позволяющие использовать дефекты масс для анализа химических структур, в поверхностных исследованиях пока не применялись, поскольку еще не решены некоторые вопросы фундаментального характера.

2. Резонансный масс-сепаратор

Недавно для анализа ионов, образованных полем, были применены квадрупольные фильтры масс [22, 23], у которых имеется ряд ценных преимуществ перед используемыми в настоящее время методами. Во-первых, главные преимущества этого прибора — компактность, существенно облегчающая создание необходимых вакуумных условий, и возможность сканирования по массам со скоростью до 1000 ат. ед./с. Правда, и этот фильтр масс, как и анализатор с секторным магнитным полем (в отличие от времяпролетного спектрометра), позволяет

в каждый данный момент времени анализировать лишь малую часть всего спектра масс.

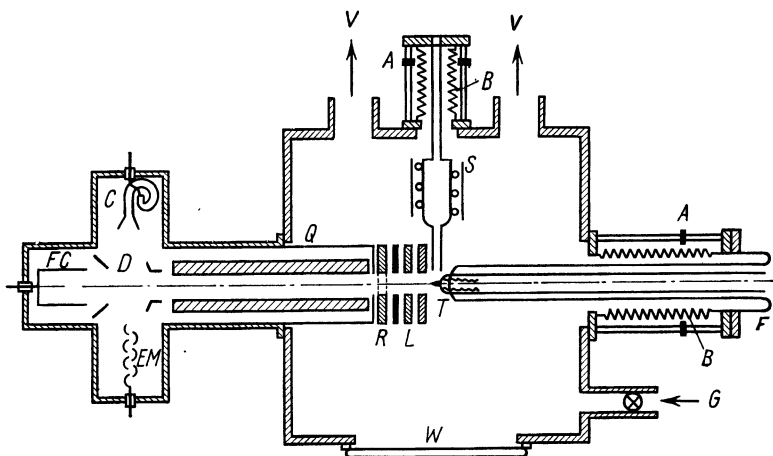
Во-вторых, масс-анализ не зависит от энергии ионов. Этим данный анализатор выгодно отличается от всех других, поскольку он позволяет проводить измерения с диэлектрическими поверхностными слоями и в тех случаях, когда при образовании ионов возмущается энергетическое распределение частиц. Однако от энергии ионов сильно зависит пропускание, так что необходима специальная калибровка измеренных интенсивностей и количественные исследования пока что связаны с трудностями.

В-третьих, полное пропускание ионов в квадрупольном фильтре масс выше, чем в других типах масс-сепараторов, так как геометрия ионных траекторий лучше согласуется с геометрией «точечного источника» эмиттера. Входная апертура квадрупольного поля велика, и ионы, входящие под углом 10° и даже более к оси анализатора, будут фокусироваться. Максимально допустимый угол с осью на входе зависит от радиальной энергии ионов и от фокусирующих свойств системы линз.

Наконец, прибор можно быстро переводить из режима высокого разрешения в режим высокого пропускания. Так как для квадрупольного анализатора произведение разрешения по массам на пропускание ионов есть приблизительно постоянная величина, это дает возможность детектировать либо малые интенсивности ионных токов при низком разрешении, либо наоборот.

У квадрупольного фильтра масс имеются два основных недостатка [24]. Во-первых, сравнительно невелико разрешение по массам, позволяющее разделять лишь те частицы, массы которых различаются не менее чем на 0,5 ат. ед. Оно определяется энергией, положением источника и углом падения частиц по отношению к оптической оси и параметрами, от которых зависят осцилляции ионов в квадрупольном поле, т. е. положением сканируемой линии на диаграмме стабильных траекторий для квадрупольного поля. Во-вторых, точность измерения относительных интенсивностей ионов неодинакова на разных участках шкалы масс. Пропускание — сложная функция отношения массы к заряду частиц, поскольку прохождение иона той или иной массы по осциллирующей траектории к коллектору определяется своими резонансными условиями.

С экспериментальной точки зрения самое главное в работе с квадрупольным фильтром масс — энергия ионов, при которой их можно уверенно различать. Для сепарации ионов необходимо, чтобы они находились в поле анализатора $\sim 10^{-5}$ с. Поскольку же необходимая точность положения стержней квадрупольного поля [24] может быть обеспечена лишь при их малой длине

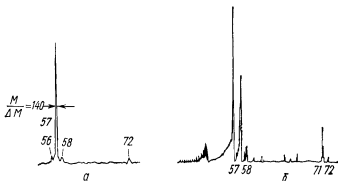


Фиг. 4. Полевой ионный источник, объединенный с квадрупольным фильтром масс.

Чувствительные детекторы ионов расположены вне оси фильтра. Для напыления на поверхность эмиттера различных твердых материалов предусмотрен дополнительный испаритель *S*. *A*—винты для регулировки положения острия и источника *S*; *B*—сифоны; *C*—электронный каналотрон; *D*—отклоняющие электроды; *EM*—электронный умножитель; *F*—охлаждаемый держатель; *FC*—цилиндр Фарадея; *G*—вентиль-напекатель для напуска газа; *Q*—стержневые электроды квадрупольного фильтра; *R*—задерживающий электрод; *S*—испаритель для твердых материалов; *T*—эмиттирующее острие; *V*—патрубки для откачки; *W*—смотровое окно.

(в промышленных приборах она не более 20 см), энергии ионов должны быть меньше 100 эВ, а еще лучше ~ 10 эВ.

Требование столь малых энергий, обычных при ионизации электронным ударом, непосредственно не совместимо с ионизацией полем, поскольку для создания таких полей необходимы высокие разности потенциалов. Полевой ионный источник в сочетании с квадрупольным фильтром масс показан на фиг. 4. Эмиттер *T* крепится на охлаждаемом держателе *F*, соединенном с камерой прибора через сифон *B* с регулировочными винтами *A* для выведения источника на оптическую ось квадруполья. Эмиттер нагревается пропусканием тока через соответствующие вводы; его температуру можно контролировать, поддерживая постоянное напряжение на нагреваемой нити. Система электродов *L*, расположенная перед эмиттером, служит для создания сильного электрического поля и последующего замедления ионов. Потенциал эмиттера обычно на 100 В ниже потенциала на оси квадрупольной системы *Q*. Задерживающий электрод *R*, установленный перед анализатором, предназначен для торможения ионов малых энергий и измерения энергетического распределения испаренных полем частиц. Энергетический же фильтр, помещенный позади масс-сепаратора, был бы бесполезным, так как квадрупольное поле изменяет исходное

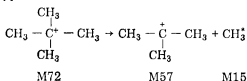


Фиг 5 Масс-спектры ионов неопентана, образованных полем

a—спектр получен с квадрупольным фильтром масс [23], *б*—спектр получен при помощи прибора с секторным магнитным полем [27]

распределение по энергиям. Система детектирования ионов состоит из цилиндра Фарадея *FC*, расположенного на оптической оси прибора, и электронного умножителя *EM* и каналотрона *C*, установленных перпендикулярно оси. Ионы направляются на один из детекторов отклоняющими электродами *D*. Внеосевое размещение чувствительных детекторов необходимо для устранения фоновых шумов, вызываемых электронами или тормозным излучением, которое возникает при падении ионов большой энергии на различные электроды (неопубликованные данные Блока и Абитца). Хейнен и др. [25] пытались устранить такие шумы, наклонив источник относительно оси квадруполья.

Рассматриваемый анализатор уступает по разрешению приборам с секторным магнитным полем. Но, как было показано, он позволяет идентифицировать частицы с массами до 400 ат. ед. Анализ по энергиям посредством квадрупольного поля невозможен. Например, как показано на фиг. 5, потери энергии при быстром распаде молекул *n*-пентана в ионном масс-спектре не обнаруживаются [26]. Распад ионов этого соединения происходит согласно уравнению



за время, превышающее 10^{-12} с. Быстрые продукты распада ($t > 10^{-11}$ с), потерявшие энергию, обуславливают уширение пика в сторону малых масс в приборе с магнитным секторным

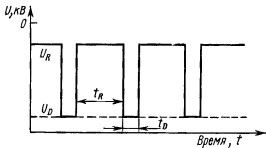
полем (фиг. 5, б). В квадрупольном же сепараторе сигнал M57 остается симметричным (фиг. 5, а), т. е. ионы малых энергий в этом спектре не выявляются.

В случае реакций с окислами или иными соединениями, когда возникают потери энергии из-за неэквипотенциальности поверхности эмиттера, квадрупольный фильтр дает то преимущество, что позволяет определять истинные массы продуктов поверхностных реакций независимо от их энергий.

3. Времяпролетный анализ ионов, создаваемых полем

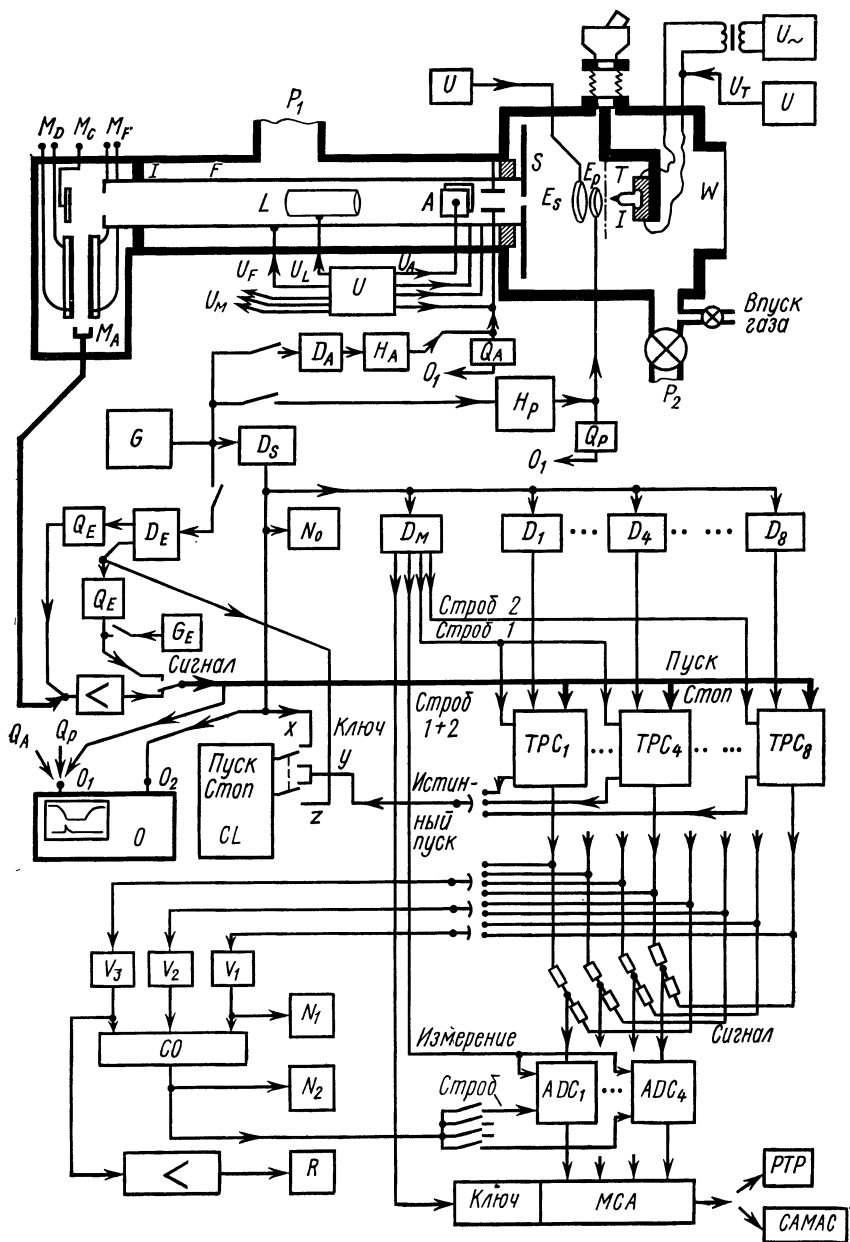
В атомном зонде с времяпролетным (ВП) анализом ионов, описанном Мюллером и др. [28], нет необходимости в фокусировке их траекторий. Сочетание полевого ионного микроскопа с ВП-масс-анализом ионов, выходящих через зондирующее отверстие, оказалось замечательным изобретением, позволившим идентифицировать отдельные атомы на поверхности, определяя при этом их положение с разрешением порядка атомных размеров.

Подавая импульсы напряжения на эмиттер, путем ВП-масс-анализа можно исследовать процессы, зависящие от времени и приложенного поля. Если напряженность электрического поля изменяется во времени (пропорционально U) так, как показано на фиг. 6, то в течение t_R можно наблюдать поверхностные реакции без возмущения их полем. Когда потенциал равен U_D , поверхностные частицы десорбируются полем в течение t_D . Время реакции t_R можно довести до 10^{-5} с, а время десорбции может составлять от 10^{-8} до 10^{-2} с. В промежутке времени t_R можно наблюдать кинетику процессов, длящихся микросекунды. Для химиков особенно интересно изменение поля во



Фиг. 6. Примерная форма импульсов поля при времяпролетных измерениях масс-спектров ионов, образованных полем.

Величина t_R — время реакции (от 10^{-5} с до ∞); t_D — время десорбции (от 10^{-8} до 10^{-2} с); U_D — напряжение ионизации ($1-20$ кВ, $10^7-5 \cdot 10^8$ В/см), U_R — напряжение реакции (от 0 до -15 кВ, $0-10^7$ В/см). Напряжения указаны относительно эмиттера.



время реакции ($\sim U_R$), так как оно позволяет судить о зависимости химических реакций от поля при изменении его в пределах 10^5 — 10^7 В/см, что невозможно при других экспериментальных методах.

На фиг. 7 представлена схема прибора, широко применявшегося автором главы и сотрудниками для ВП-измерений с высокой статистической значимостью результатов. Эмиттирующее острое T , укрепленное на изолирующем держателе I , при помощи специального механического устройства можно поворачивать относительно оптической оси ВП-прибора. При этом через окно W можно наблюдать его полевое эмиссионное изображение на люминесцентном экране S . Сильное импульсное электрическое поле, вызывающее десорбцию, создается электродом E_p . Электрод E_s с постоянным потенциалом экранирует область траектории ионов от переменных потенциалов, которые могут вызывать эффекты фокусировки во времени [28—30], что вызовет ложное разрешение по массам. Положительным потенциалом острия U_T (2—4 кВ) определяется энергия иона в дрейфовой трубке F , которая поддерживается под стабилизированным потенциалом $U_F = -2,7$ кэВ. Линзы L и A фокусируют ионный пучок на входной части M_c стеклянного полоскового умножителя фирмы Bendix со стабилизированными потенциалами M_p и M_r .

Сигналы ионов разных масс поступают на M_A и анализируются следующим образом. Задающий генератор G дает различные сигналы времени, необходимые для ВП-измерений. После того как на E_p подается импульс высокого напряжения H_p ,

Фиг. 7. Времяпролетный масс-спектрометр с электронной схемой для сбора и обработки данных, используемый автором главы.

Добавление к объяснениям в тексте: A —горизонтальные и вертикальные отклоняющие пластины (~ 100 В для отклонения ионов с энергией 5 кэВ на 1°); ADC—аналого-цифровой преобразователь типа 8213 фирмы Laben с положительным (двухполярным) входом, 8 мВ/канал, оптимальное число каналов 128/156, с входом совпадений или антисовпадений, с регулируемой задержкой после прихода сигнала от 0 до 8 с; CL—электронные часы типа Systop болпог, разрешение 10 нс; CO—вентиль И/ИЛИ, SAMAC—блок онлайн-овой (оперативной) передачи данных на ЭВМ; D—генераторы задержанных и стробирующих импульсов (D_A —импульсы для запуска импульсного генератора H_A , D_E —контрольных импульсов, D_M —стробирующих импульсов и D_S —импульсы для синхронизации с высоковольтными импульсами); G_E —генератор стробирующих импульсов для выделения контрольных импульсов при низких частотах с целью исключения возможного дрейфа задержки, N —счетчик типа 484 фирмы Ortec для счета до 10^6 с механическим сбросом, используемый для счета циклов (N_1) и измерения ионных токов в интервале ($N_1 - N_2$), где N_2 —только для выбранных совпадений; O—двухлучевой осциллограф типа 454 фирмы Tektronix, P—рутинные насосы; PTP—вспомогательная ЭВМ работающая с бумажной перфолентой, Q—аттенуатор и формирователь импульсов необходимой формы, R—ленточный самописец для регистрации полного ионного тока; V—дискриминатор формирующий стандартные выходные импульсы для ADC; x, y, z—временные сигналы; x—начало цикла, синхронизированное блоком D_S с передним фронтом высоковольтного импульса, y—момент истинного запуска выбранного блока TPC и z—регулируемые контрольные импульсы,

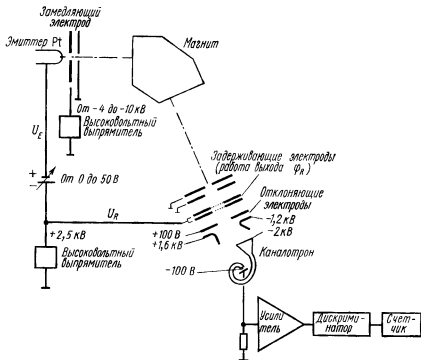
необходимый для десорбции полев, сигналы, поступающие на M_A , регистрируются по одному из восьми каналов, связывающих M_A с многоканальным анализатором МСА. Для этого блоки задержки времени $D_1 - D_8$ запускают соответствующий преобразователь ТРС временного импульсного сигнала в амплитудный, принимающий сигналы от M_A в разных интервалах времени (т. е. в разных интервалах шкалы масс). Благодаря применению преобразователей ТРС удалось решить проблему одновременной регистрации разных ионов после одного десорбирующего импульса; такой метод был выбран, поскольку непосредственно не подтверждалось разрешение по времени порядка 10 нс. Описанная схема позволяет регистрировать ионы восьми разных масс, возникающие во время одного десорбирующего импульса, на разных участках шкалы масс. Кроме того, возможна регистрация совпадений масс-сигналов при высокой частоте следования импульсов (≤ 70 кГц). Дополнительные пояснения даны в подписи к фиг. 7.

Г. Измерение энергетических спектров ионов, создаваемых полев

Энергетическое распределение ионов несет информацию о электрическом потенциале и расстоянии от поверхности точки, в которой произошла ионизация полев. Изучение таких распределений привело к более глубокому пониманию различных механизмов ионизации полев.

В масс-спектрометре с магнитным секторным полев для этой цели использовались электроды, создающие задерживающее поле. Джейсон [31] и Хейнен, Рёллген и Беки для энергетического анализа предусматривали задерживающие электроды после масс-сепаратора (фиг. 8). Гольденфельд и др. [32] помещали задерживающую сетку между источником и масс-анализатором. В этом случае для расходящегося ионного потока нужна сферическая сетка, ибо в противном случае вместо распределения по энергиям будет измеряться распределение по импульсам.

В приборе, схема которого представлена на фиг. 8, задерживающий электрод состоит из двух золотых сеток с приблизительно 20 отверстиями на миллиметр и прозрачностью 70%. Расстояние между сетками равно 2 мм. При таких условиях минимально провисание поля. Золото — наиболее подходящий материал для задерживающего электрода, поскольку работа выхода последнего входит в измеряемую разность потенциалов ($U_E - U_R - \phi_R$), а золото наименее чувствительно к адсорбции. Напряжение на задерживающий электрод (относительно эмиттера) подается от дополнительного низковольтного выпря-



Фиг. 8 Анализ энергетического распределения ионов в приборе с секторным магнитным полем. Хотя магнитный масс-сепаратор пропускает ионы с разбросом 20 эВ или более, задерживающий электрод позволяет получить разрешение 0,1 эВ и ниже.

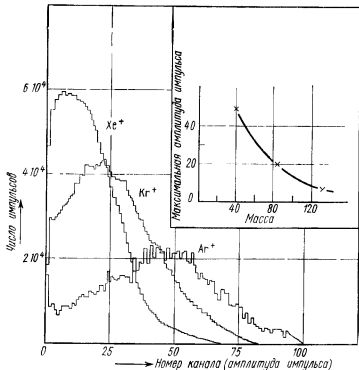
мителя с выходом 0—100 В. Измеряется количество ионов данной массы как функция этого напряжения. Частицы, которые ионизовались на расстоянии несколько ангстрем от поверхности эмиттера, где потенциал равен $U_E - \Delta U$, приходят с меньшей энергией и могут пройти сквозь задерживающий электрод только в том случае, если напряжение на нем достаточно велико. Детектор ионов (например, каналотрон) помещается вне оптической оси прибора. Пучок ионов направляется на входное отверстие детектора при помощи отклоняющих пластин, а тормозное излучение и вторичные электроны проходят мимо и не регистрируются.

При ВП-масс-анализе ионов, создаваемых импульсным полем, на траекторию и энергию частиц оказывают влияние потенциалы, которые изменяются во времени. Чтобы устранить связанную с этим неопределенность в энергии, Мюллер и Кришнасвами [33] добавили в атомный зонд энергетический

анализатор Мёлленштедта. Он основан на сильной хроматической aberrации электростатической линзы с седловидным полем для слегка неаксиального пучка. Такая система обеспечивает разрешение по энергии $5 \cdot 10^{-5}$, т. е. для ионов с энергией 10 кэВ предел разрешения не превышает 1 эВ. В другой усовершенствованной конструкции на выходе дрейфовой трубки предусмотрена система (Пошенридера) фокусировки по энергиям (гл. 8).

Д. Детекторы ионов

Для измерения ионных токов $\sim 10^{-22}$ А (1 ион/мин) и выделения их на фоне шумов была применена специальная аналитическая методика, основанная на том, что распределение амплитуд импульсов вторично-электронного умножителя зависит от массы приходящих ионов [34].



Фиг 9 Распределения амплитуд импульсов на выходе электронного умножителя с диподами из бериллиевой бронзы при регистрации ионов Xe⁺, Kr⁺ и Ar⁺, образованных полем [32], и зависимость максимальной амплитуды импульсов от массы падающих ионов (вверху справа).

Импульсы, соответствующие приходу отдельных частиц на умножитель с диодами из Cu/Be , накапливаются в многоканальном анализаторе. При этом преобразователь импеданса распределяет импульсные сигналы соответственно их амплитудам в разные каналы. Как видно из фиг. 9, положение максимума в распределении амплитуд импульсов зависит от массы иона. Это объясняется тем, что, как известно из эксперимента, число вторичных электронов, выбиваемых из первого диода, тем больше, чем меньше импульс иона. Такая зависимость максимума распределения от массы может служить дополнительным признаком ионного спектра. Форма распределения обычно близка к пуассоновскому распределению [35]. Но высота максимума для электронов или рентгеновских лучей не такая, как для ионов. Это позволяет измерить фоновый сигнал независимо и затем вычесть из измеренной интенсивности для ионов.

III. МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ

А. Ионизация полем

В ранних исследованиях процесс ионизации полем объяснялся квантовомеханическим туннельным эффектом, обусловленным деформацией потенциальной ямы молекулы в очень сильных электрических полях. В такой теории ионизации полем вероятность туннельного перехода D зависит только от потенциала ионизации I молекулы, работы выхода ϕ электронов из поверхности твердого тела и напряженности поля F . В одномерном ВКБ-приближении вероятность перехода дается выражением

$$D \approx \exp[-A(I - \phi)I^{1/2}F^{-1}]f(F, I), \quad (1)$$

где A — константа, а $f(F, I)$ — поправочный множитель (близкий к единице). Эта формула правильно предсказывает наблюдающееся обычно экспоненциальное возрастание вероятности ионизации с полем. Но зависимость, соответствующая множителю $(I - \phi)I^{1/2}$, согласуется с экспериментом лишь в случае инертных газов, и даже здесь ситуация осложняется дополнительным явлением — адсорбцией под действием поля.

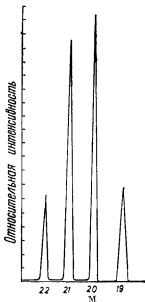
Причиной непригодности такой теории для расчета вероятности ионизации в электрическом поле является то, что на процесс ионизации оказывают влияние межмолекулярные взаимодействия, вследствие чего в этих механизмах преобладает тот или иной вид химической ионизации на поверхности.

Основные типы реакций, протекающих на поверхности из-за сильных полей, таковы: 1) протонный или катионный обмен,

2) передача заряда и образование донорно-акцепторных комплексов, 3) ионно-молекулярные реакции и 4) гетеролитический разрыв связи. К последнему относится разрыв связей поверхностных атомов при десорбции или испарении полем. Так как все эти реакции протекают в условиях необычно больших полей и при взаимодействии поверхностных центров, сопоставление их результатов с тем, что получается в обычных гомогенных химических реакциях в нулевом поле, неправомерно.

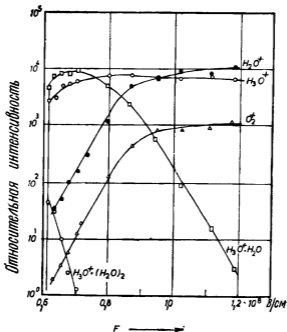
Б. Протонный обмен

Если в процесс ионизации вовлечены межмолекулярные взаимодействия, то в масс-спектрах молекул с достаточно большим сродством к протону с высокой вероятностью проявляются ионы, захватившие протон. Это наглядно показывает, что ионизация полем не может быть связана только с туннельным эффектом для электронов. Иллюстрацией к захвату протонов могут служить следующие два примера. В одной из ранних работ Беки [36] изучал поведение молекул воды в сильном электрическом поле. Так как в то время точная калибровка шкалы масс была сложной проблемой, для того чтобы определить, обусловлена ли основная интенсивность пучка ионами H_2O^+ или H_3O^+ , использовалась смесь H_2O-D_2O . Для ионов типа H_2O^+ в масс-спектре смеси изотопов должны быть три сигнала, а именно:



Фиг 10. Один из первых масс-спектров, указывающих на присоединение протона (дейтрона) [36].

Масс-сигналы смеси H_2O-D_2O приписываются ионам $M19 (H_2O^+)$, $M20 (H_3DO^+)$, $M21 (HD_2O^+)$, $M22 (D_2O^+)$.



Фиг. 11. Зависимость интенсивности ионов, образованных полем при взаимодействии H_2O с эмиттером из Pt, от напряженности поля.

$M18(H_2O)$, $M19(HDO)$ и $M20(D_2O)$, тогда как после присоединения протона должно быть четыре пика H_3O^+ . Как видно из фиг. 10, наблюдались четыре максимума, что свидетельствует о протекании реакции присоединения протона (дейтрона). Беки [36] также показал, что и многие другие газы, например N_2 , CO , CO_2 и Ag , образуют ионы с присоединением протона, если в приборе присутствуют следы паров воды. Процесс передачи протона обусловлен энергетическими соотношениями и большой вероятностью этой реакции. Как показано для H_2O на фиг. 11, интенсивность захвативших протон ионов сильно зависит от напряженности внешнего поля. Из этих результатов, полученных Шмидтом [37], следует, что отношение $I_{H_3O^+}/I_{H_2O^+}$ увеличивается с ростом поля. Такое поведение можно объяснить, рассмотрев кинетику процесса. Резкий рост ионной эмиссии при полях, превышающих $6 \cdot 10^7$ В/см, связан с присутствием на поверхности эмиттера сконденсированного многослойного покрытия, которое удаляется во время ионизации. При увеличении поля возрастает вероятность ионизации потока молекул воды, падающих на поверхность, и соответственно этому

процессы, связанные с парными взаимодействиями молекул, становятся менее вероятными. Поэтому с ростом поля интенсивность ионов молекулярных комплексов уменьшается.

На примере полевого ионного масс-спектра воды можно наблюдать и другое явление, характерное для поверхностных взаимодействий: образуется большое число тяжелых молекулярных ассоциаций типа $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, где n — целое число, зависящее от температуры эмиттера и напряженности поля [38] и достигающее десяти при низких температурах. Такие ионы образуются в многослойном покрытии адсорбированных молекул H_2O , которые конденсируются или адсорбируются под действием поля, даже если парциальное давление паров воды не превышает 10^{-6} мм рт. ст. Замечательным свойством таких ионов является то, что структуры $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ удерживаются вместе водородной связью с энергией всего лишь 20 кДж/моль. Возбуждение молекул при их ионизации очень незначительно и не влияет на эти слабые химические связи.

В. Зарядово-обменное и межмолекулярное взаимодействия

Одной из важных характеристик процесса ионизации полем является минимальная напряженность поля, необходимая для образования ионов. Поскольку с ростом поля количество ионов обычно возрастает по экспоненте, это пороговое поле можно более или менее надежно измерить. Пороговые напряженности полей для разных молекул сравниваются при фиксированном малом ионном токе (обычно 1 ион/с), создаваемом при одинаковом радиусе острия, давлении рабочего газа и температуре.

В ПИМ хорошо известно явление газового усиления ионизации или десорбции, вызываемой полем. Оно состоит в том, что оптимальное напряжение для получения изображения поверхности острия при использовании в качестве изображающего газа, например, He резко снижается, если к нему добавлен какой-либо иной газ, например H_2 . Газовое усиление ионизации обусловлено изменением порогового напряжения, вызываемым обычно межмолекулярными взаимодействиями. Для объяснения этого эффекта были предложены и другие механизмы, в частности возбуждение электронных и колебательных уровней в молекуле. В ранней работе Эрлиха и Худды [39] по изучению десорбции полем He, усиленной водородом H_2 , была предпринята попытка объяснить это явление на основе механизма электронного удара. Электроны, образующиеся при ионизации частиц полем в нескольких ангстремах от поверхности эмиттера, набирают энергию, достаточную для того, чтобы вызвать десорбцию. Чрезвычайно узкое энергетическое распределение образованных полем ионов, полуширина которого, по данным

Цонга и Мюллера [40], соответствует области ионизации шириною приблизительно 0,6 А, казалось бы, исключает эту возможность. Однако резонансные пики, обнаруженные Джейсоном [31] в энергетическом спектре ионов, образованных полем в H_2 , CO и Ne , показывают, что, может быть, механизм стимулирования десорбции электронным ударом в какой-то мере эффективен. Одновременно с ионами, образующими эти пики, появляются электроны с энергией, достаточной для десорбции. Еще один возможный механизм возбуждения был предложен Нишикавой и Мюллером [41]; он состоит в том, что адсорбированным частицам передается часть энергии поляризации газовых молекул, падающих на поверхность. Бассет [42] отрицает важную роль этого механизма в процессе ионизации полем. Дело в том, что, как убедительно показывают опыты с импульсной ионизацией, эффект газового усиления может наблюдаться и в отсутствие молекул или электронов, падающих на эмиттер. Поэтому приходится заключить, что данное явление носит более общий характер.

Многочисленные экспериментальные данные показывают, что пороговые поля сильно зависят от межмолекулярных взаимодействий, в частности от возможности образования комплексов вследствие обмена зарядами между различными молекулами на поверхности эмиттера. Например, было обнаружено заметное различие в пороговых полях, измеряемых по разности потенциалов U_E между эмиттером и противолежащим электродом, в случае ионизации водорода или аргона на чистой платине и платине, покрытой адсорбированным слоем углеводородов (табл. 2). Для объяснения наблюдаемого уменьшения пороговых полей предлагались три подхода. Если мы рассмотрим

Таблица 2

Пороговые поля U_E для некоторых газов на очищенной платине, покрытой хемосорбированными слоями и свободной от таких слоев [38]

Молекулы	Адсорбционное покрытие	U_E В	
		Чистая Pt	Pt с адсорб. покрытием
Водород	Нафталин	8500	3500
Аргон	Нафталин	8380	4250
Аргон	Бензол	8380	4000
Бензол	Нафталин	1500	700
Нафталин	Хинон	920	495

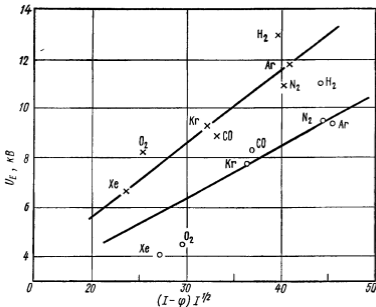
молекулу с собственным дипольным моментом μ , то $U(r)$ изменяется пропорционально μ/r^3 . Энергия взаимодействия двух молекулярных диполей E_w , обусловленная дисперсионными силами, такова

$$E_w = \frac{1}{r^6} \left(\frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3kT} + \mu_1^2\alpha_2 + \mu_2^2\alpha_1 + \frac{3}{4} h\alpha_1\alpha_2 \frac{\gamma_1\gamma_2}{\gamma_1 + \gamma_2} \right), \quad (2)$$

где α — поляризуемость, γ — частота молекулярных колебаний, а индексы 1 и 2 относятся к двум молекулярным частицам. В случае неполярных молекул энергия дисперсионных сил описывается лишь последним членом в формуле (2). Согласно Дебаю [44], эти силы можно приближенно оценить по энтальпии испарения Λ на основании соотношения $\Lambda \approx \alpha F^2$. Для нафталина $\Lambda = 46,38$ кДж/моль и при $\alpha = 17,5 \cdot 10^{-24}$ см³ мы имеем $F = 6,2 \cdot 10^7$ В/см. Если же дисперсионные силы велики, то напряженность электрического поля на уровне межмолекулярных взаимодействий достигает таких величин, которые (в макроскопическом смысле) достаточны для ионизации полей. Несмотря на качественный характер такой оценки, она ясно показывает, что молекулярные поля существенны и будут влиять на процесс ионизации, если на локальные межмолекулярные поля накладываются макроскопические внешние поля.

Напряженность поля, необходимая для десорбции некоторых молекул, адсорбированных на поверхности вольфрама, заметно уменьшается, если введен изображающий газ. По данным Белла и др. [45], при введении в прибор гелия пороговое поле для десорбции с вольфрама уменьшается: для CH_4 на 55%, для H_2 на 64% и для Xe на 83%. Помимо уже рассмотренных ударных механизмов усиления (столкновения с атомами или электронами) рассматривался и механизм, связанный с образованием комплексов. Если образуются квазистабильные гетероядерные ионы, то их ионизация может легче происходить, поскольку потенциалы ионизации таких гипотетических газообразных соединений, как XeHe , $\text{CH}_4 \cdot \text{H}_2$ и т. д., должны быть значительно меньше, чем для отдельных составляющих их атомов или молекул. Следовательно, образование промежуточных комплексных ионов, по-видимому, тоже может служить объяснением. Так как масс-спектрометрическими методами не удалось обнаружить при ионизации полем ионов, подобных HHe^+ или CH_4He^+ , время жизни промежуточных комплексов такого рода должно быть меньше 10^{-12} с.

Межмолекулярные силы могут не только стимулировать, но и ослаблять десорбцию полем. Как было показано Шмидтом и др [46], некоторые виды молекул увеличивают пороговые поля. На фиг. 12 представлены данные этой работы для различных газов и эмиттеров из Fe и Pt. Значения величины U_E



Фиг. 12 Пороговые поля для ионизации полам различных газов на платине и железе [46]

Величины I и ϕ берутся в электронвольтах. Крестики — платиновый эмиттер, кружки — железный эмиттер. Прямые линии согласуются с туннельным эффектом для электронов без учета поверхностных взаимодействий.

приведены к интенсивности ионного тока, равной 1 ион/с. Там же проведены кривые по формуле (1), учитывающей лишь электронный туннельный эффект без каких-либо поверхностных взаимодействий. Согласие с теоретическими прямыми линиями наблюдается лишь для инертных газов (расхождение в случае Xe на Fe было обусловлено наличием в баллоне с газом паров воды). В случае O₂ на Fe, CO на Pt и N₂ на Pt четко виден эффект усиления, тогда как для ионизации H₂ на Fe, O₂ на Pt и CO на Fe требуются большие, нежели теоретические, значения U_E . Такие экспериментальные данные невозможно объяснить изменением работы выхода ϕ вследствие адсорбции, так как увеличение U_E должно быть равным уменьшению ϕ .

Уменьшение или увеличение пороговых энергий, как указывалось в работах Кнора и Мюллера [47] и Кнора [48], тесно связано с образованием химических связей и распределением орбиталей на поверхности. Межмолекулярные силы и пороговые поля в ПИМС имеют прямое отношение к вопросу об интерпретации ионных изображений в ПИМ, когда одни адсорбированные частицы видимы, а другие — нет [49]. Поскольку это

пороговое поле для ионизации полем имеет столь же важное значение, как и потенциалы ионизации атомов или молекул для фотоионизации или ионизации электронным ударом, применение ПИМС для количественного анализа будет оставаться сложной задачей до тех пор, пока не будет выяснена взаимосвязь этой характеристики с межмолекулярными силами.

Г. Гетеролитический разрыв связи

Образование иона на поверхности может произойти либо в результате электронных переходов, о чем говорилось ранее, либо в результате разрыва химических связей. В процессе такой гетеролитической диссоциации образуются ионные пары. Данное явление обычно для растворов электролитов: в жидкой среде с высокой диэлектрической проницаемостью положительные и отрицательные ионы легко разделяются. Аналогичный процесс возможен и в сильных полях у поверхности. Однако вероятность гетеролитической диссоциации сильно ограничивается кинетикой процесса в отличие от механизмов электронного перехода. Если последний требует, как правило, времени $>10^{-16}$ с, то для диссоциации необходимо время, по крайней мере не меньшее периода колебаний 10^{-12} с. Поэтому молекула, попавшая в сильное электрическое поле, вероятнее всего, испытает электронный обмен.

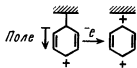
Гетеролитический разрыв будет происходить только тогда, когда среда адсорбированного газа или сконденсированной на поверхности пленки будет благоприятствовать реакции как с кинетической, так и энергетической точки зрения. Испарение полем металлов и десорбция полем поверхностных пленок — процессы именно такого рода. И в том и в другом случае для образования положительных ионов необходимо разорвать химическую связь атомов решетки или молекул. Проблемы, связанные с этим механизмом, были подробно рассмотрены в предыдущей главе Мюллером.

Многие реакции в конденсированных слоях на поверхности эмиттера включают в себя процесс диссоциации химических соединений. Примером могут служить окисел мышьяка, селен и некоторые другие вещества, которые, как известно, самопроизвольно диссоциируют даже в отсутствие поля.

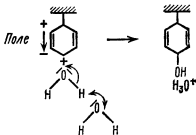
Д. Ионно-молекулярные реакции

Ионы, возникшие в адсорбированном слое в результате электронного обмена или гетеролитического разрыва связи, могут взаимодействовать с другими частицами, так что десорбироваться будут уже вторичные продукты ионно-молекулярной

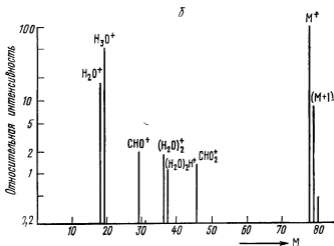
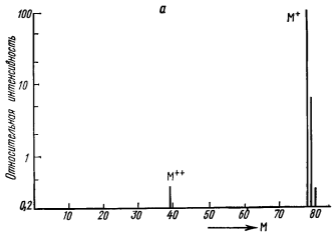
реакции. Энергетические соотношения для таких реакций часто совпадают с аналогичными соотношениями для реакций между ионами и молекулами в газовой фазе. Однако в поверхностных реакциях появляются два дополнительных фактора. Во-первых, поверхность выступает как третье тело и, следовательно, становятся возможными сильно экзотермические адиабатические реакции, которые не могут протекать при парных столкновениях частиц в газах. Во-вторых, наблюдается специфическое химическое взаимодействие на местах-радикалах поверхности. Энергия таких мест может быть вовлечена в эндотермические реакции, которые из-за термодинамических соотношений невозможны в газах. Например, Рёллген [50] в опытах с игольчатыми эмиттерами обнаружил в смеси паров бензола и воды очень интенсивные сигналы H_3O^+ , которые в идентичных условиях для чистых паров воды не наблюдались. Поскольку масс-спектры (фиг. 13), в которых наблюдались ионы C_6H_6^+ , указали на присутствие катионов бензола, очевидно, что появление H_3O^+ обусловлено каталитическим действием бензола, хемосорбированного на поверхности. Потенциал ионизации двузарядных ионов столь велик, что образование их полем — маловероятный процесс. Поэтому приходится заключить, что происходит десорбция под действием поля ионов бензола, хемосорбированных на науглероженной поверхности остря:



Масс-спектр смеси воды с бензолом (фиг. 13, б) содержит различные продукты присоединения протона, появление которых также связано с ионно-молекулярными реакциями. Так, образование иона H_3O^+ можно представить схемой



Добавление радикала OH способствует разрыву бензольного кольца и приводит к последующей десорбции многочисленных вторичных продуктов. Опыты с изотопами показывают, что

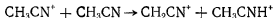


Фиг. 13. Масс-спектры ионов, полученных в сильном поле у эмиттерного острья [50].

а — в присутствии паров бензола; б — в присутствии паров бензола и воды. Наличие максимума двухзарядных ионов бензола с $M=39$ свидетельствует о существовании хемосорбированных ионов этого соединения, чем обусловлено и появление продуктов разложения бензола в спектре б.

атом Н в ионе CHO^+ взят из бензола, а в CHO_2^+ — из молекулы воды.

Необычная ионно-молекулярная реакция обнаружена при изучении масс-спектра ацетонитрила [51]. В опытах с импульсным полем ионы исходной молекулы CH_3CN^+ обнаружить не удалось. Масс-спектр состоял из ионов $(M + H)^+$, $(2M - H)^+$ и $(2M + H)^+$. Столь необычные результаты можно объяснить следующим образом. У ацетонитрила весьма высокий потенциал ионизации: 12,2 эВ. Энергетический же выход ионно-молекулярной реакции



превышает 4 эВ. Эта реакция может протекать почти адиабатически в поле, когда отсутствует необходимость в дополнительной энергии для ионизации протонного донора. Благодаря своей сильно поляризованной конфигурации хемосорбированные молекулы или даже ионы могут приобретать дополнительную энергию от поля, что делает возможным протекание определенных видов ионно-молекулярных реакций.

IV. ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

В обычных условиях ионизации полем при постоянном электрическом поле и динамическом поступлении газа на поверхность эмиттера ионы могут образовываться различными путями. Во-первых, они могут возникать в газовой фазе на расстоянии в несколько ангстрем от поверхности эмиттера. Этот механизм будет основным при повышенной напряженности поля, когда вероятность ионизации газовых молекул, падающих на эмиттер, достаточно велика для образования ионов еще до взаимодействия с поверхностью. При таких условиях ПИМС выступает как метод газового анализа.

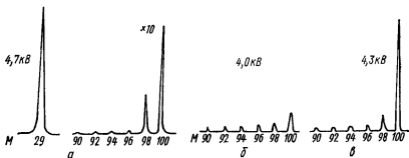
Во-вторых, молекулярные ионы, образующиеся при ионизации полем в однородной газовой фазе, часто оказываются нестабильными. Хотя энергия, приобретаемая при ионизации полем, и невелика, молекулярные ионы все же будут распадаться, особенно если они потеряли электрон связывающей орбитали. Примером могут служить положительные ионы *n*-пентана $\text{C}(\text{CH}_3)_4^+$ или CCl_4^+ .

Наконец, ионы могут образовываться в результате взаимодействия молекул на поверхности, происходящего либо непосредственно с атомами металлического эмиттера, либо с покрывающим их слоем хемосорбированных частиц. Этот механизм будет играть существенную роль лишь тогда, когда можно исключить процессы, названные ранее.

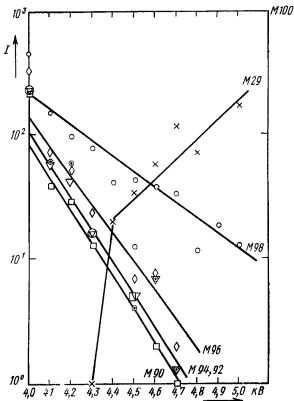
Для разделения этих явлений пользуются разными экспериментальными методами. Но в некоторых случаях интерпретация масс-спектров пока еще остается сомнительной.

А. Селективность ионизации полем на различных поверхностях

В принципе самый простой способ наблюдения такой селективности — сравнение спектров ПИМС одного и того же газа на разных поверхностях. Однако при этом необходимо знать реальное состояние поверхности во время протекания процесса. В первых опытах по изучению ионизации полем углеводородов на поверхностях различных металлов не было обнаружено каких-либо различий в распределении интенсивностей различных ионов [52]. Причина этого, конечно, в том, что чистая поверхность металла покрылась пленкой углерода, на которой и происходит ионизация. Стало быть, для экспериментов такого рода необходимы данные о чистоте поверхности эмиттера, полученные независимо методами, например, ПЭМ или ПИМ. В хорошо контролируемых условиях на поверхности масс-спектры образованных полем ионов содержат характерные сигналы, зависящие от сорта поверхности. В качестве примера на фиг. 14 показаны такие спектры *n*-гептана при ионизации на W и ZnO, полученные автором главы совместно с Боздехом. На поверхности окисла углеводороды частично теряют водород, тогда как на вольфраме можно наблюдать лишь ионы исходной молекулы и диссоциативно хемосорбированную молекулу $C_7H_7^+$.



Фиг. 14. Масс-спектры созданных полем ионов *n*-гептана на поверхности ZnO. а — при напряжении 4,7 кВ на острие, б — при напряжении 4,0 кВ на острие, в — при напряжении 4,3 кВ на острие. Состав ионов, десорбированных с вольфрамового эмиттера, покрытого пленкой ZnO, заметно отличается от наблюдаемого в случае чистого вольфрама. В случае ZnO абсолютные интенсивности $C_7H_{14}^+$ (M100) возрастают при увеличении напряженности поля (потенциал острья 4,0–4,7 кВ), но относительные интенсивности продуктов дегидрогенсации уменьшаются.



Фиг. 15. Ионизация полем C_7H_{16} на ZnO.

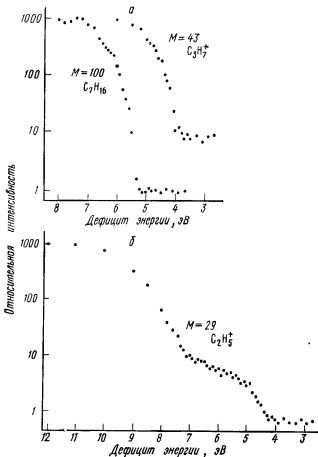
Представлены относительные интенсивности ионизованных продуктов, потерявших водород (от M98 до M92), и фрагментов (M29) *n*-гептана как функции напряженности поля. Интенсивность M100 принята за 10^3 .

Сигнал с M29 ($C_2H_5^+$) — хорошо известный фрагмент иона $C_5H_{12}^+$. Из этих экспериментов с *n*-гептаном непосредственно вытекает еще одно подтверждение наличия поверхностных взаимодействий. Типичная зависимость интенсивности ионов от поля, полученная Блоком и Боздехом, представлена на фиг. 15. С увеличением напряженности поля относительная интенсивность ионов поверхностных соединений уменьшается, так как вероятность ионизации полем становится все больше и больше, чем вероятность химических поверхностных реакций. Однако интерпретация такого рода кривых часто остается неоднозначной, поскольку было показано, что в некоторых случаях поле задерживает распад гомогенных ионов.

Б. Потенциалы появления

Один из надежных методов идентификации молекулярных частиц на поверхности состоит в измерении распределения образованных полем ионов по энергиям (разд. II, п. «Г»). Дефицит энергий в случае металлического острья может служить хорошим доказательством того, что ионы образуются в однородной фазе еще до достижения острья или на поверхности скопденсированного на нем слоя. В то же время, измеряя энергетические распределения ионов в ПИМ, Цонг и Мюллер [40] показали, что инертные газы ионизируются в узкой зоне шириной 0,6 Å, удаленной от поверхности на расстояние, близкое к критическому. Проводя аналогичные опыты, Джейсон [31] обнаружил в энергетическом спектре при ионизации полем резонансные пики, которые требуют квантовомеханического объяснения.

Кроме всего этого, по измеренным потенциалам появления ионов, образованных полем, можно судить об энергиях, характерных для процессов на поверхности. Как и в иных методах ионизации, эта величина определяется как та минимальная энергия, которую должно передать электрическое поле, чтобы образовался один ион. Абсолютную величину потенциала появления (ПП) можно определить непосредственно по кривым зависимости интенсивности тока ионов от дефицита энергии (фиг. 16). Величина ПП равна разности $U_E - U_R - \varphi_R$, где φ_R — работа выхода задерживающего электрода, которая в сумме с U_R дает высоту потенциального барьера. Следует отметить, что ПП не зависит от работы выхода эмиттера. Это энергия, отдаваемая полем, в расчете на один ион, равная сумме $I + E_p$ потенциала ионизации I и энергии поляризации E_p нейтральной молекулы. При этом энергия поляризации иона не влияет на измеряемое значение ПП, поскольку после удаления иона из области сильного поля она обращается в нуль. Из данных о дефиците энергий (фиг. 16) можно извлечь важную информацию. При ионизации полем *n*-гептана наблюдались фрагменты с разной массой, которые могли быть образованы как на поверхности, так и в результате гомогенного распада ионов. Потенциалы появления необходимо измерять при сравнительно малых электрических полях, при которых ионизация на больших расстояниях от поверхности эмиттера практически не происходит. Экспериментальная кривая для основного иона ($M100$) начинается в иной точке на оси абсцисс и имеет другую форму, чем для фрагментов ($M43$ и $M49$). Порог интенсивности для ионов $C_7H_{16}^+$ равен $5,4 \pm 0,1$ эВ. Вводя поправку на работу выхода задерживающего электрода (Au, $\varphi_R = 4,9$ эВ), получаем ПП равным 10,3 эВ, что лишь немногим выше потенциала ионизации для *n*-гептана (9,9 эВ). Аналогично для $C_3H_7^+$

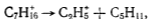


Фиг. 16. Зависимость интенсивности ионов *n*-гептана и его фрагментов $M43$ и $M29$ от дефицита энергии при ионизации полем этого соединения на P_1 по данным Хейнена, Рёлгена и Беки.

ПП равен $7,9 \pm 0,4$ эВ; а для $C_2H_5^+$ получены два значения: $9,1 \pm 0,5$ и $12,1 \pm 0,3$ эВ.

Для всех фрагментов *n*-гептана значения ПП ниже, чем для основного молекулярного иона $C_7H_{16}^+$, тогда как в случае распада молекулы должно быть обратное соотношение. Таким образом, возникающие ионы $C_3H_7^+$ и $C_2H_5^+$ должны получать энергию в результате поверхностных процессов. Для $C_2H_5^+$ большая потеря энергии ($12,1$ эВ) превышает соответствующую

величину (10,3 эВ) для $C_7H_{16}^+$ и должна быть приписана процессу мономолекулярного разложения



который протекает за время, большее 10^{-12} с, и зависит от поля. Так как большая часть ионов $C_2H_5^+$ (фиг. 16, б) образуется в результате такого гомогенного разложения, по интенсивности фрагментов можно с достаточно хорошим приближением определять напряженность поля [53].

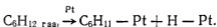
Еще не совсем понятно, почему ПП для ионов $C_7H_{16}^+$, равный 10,3 эВ, превышает адиабатический потенциал ионизации соответствующей молекулы 9,9 эВ, хотя здесь возможно внутреннее возбуждение в результате переходов Франка — Кондона. В атомах инертных газов такие переходы невозможны, и в этом случае потенциалы появления, как правило, согласуются с потенциалами ионизации.

Потенциалы появления измерялись так, как говорилось выше, лишь в нескольких случаях. Но такой метод, по-видимому, весьма перспективен и должен стать обычным лабораторным методом идентификации поверхностных молекул.

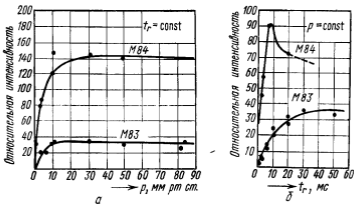
В. Импульсные поля

Третий надежный метод исследования поверхностных реакций основан на применении импульсного поля (разд. II, п. «В», 3). Ионизирующее поле создается лишь в течение малых интервалов времени t_D . В интервале между десорбирующими импульсами в течение времени t_r будут протекать поверхностные реакции. Если изменять величину t_r , то регистрируемые интенсивности токов ионов будут изменяться, так как они зависят от скорости реакции. При давлении 10^{-5} мм рт. ст. и не очень малом коэффициенте прилипания для образования адсорбционного монослоя требуется приблизительно 100 мс. Такой процесс адсорбции или хемосорбции можно исследовать методом импульсного поля. О том, что ионы образуются на поверхности эмиттера, можно судить по зависимости интенсивности тока ионов от давления газа.

Например, циклогексан может создать на платине как физически адсорбированный, так и хемосорбированный слой в соответствии с уравнением



Как явствует из фиг. 17 [54], физически адсорбированный циклогексан и циклогексан, находящийся в газовой фазе, проявляются в масс-спектре при $M84$, а хемосорбированный — при



Фиг. 17. Импульсная десорбция полем циклогексана с Pt.

а — зависимость относительной интенсивности для физически адсорбированного (M84) и хемосорбированного (M83) циклогексана от давления при постоянном периоде повторения t_r десорбирующих импульсов, б — зависимость интенсивности тока ионов от периода повторения импульсов t_r .

M83. Зависимость наблюдаемых сигналов от давления при постоянном t_r (фиг. 17, а) показывает, что речь действительно идет об этих двух видах адсорбции. Мы видим, что физическая и химическая адсорбция происходят одновременно. Далее исследовали кинетику этого процесса путем изменения периода повторения десорбирующих импульсов (фиг. 17, б). При увеличении времени реакции t_r концентрация физически адсорбированных молекул возрастает, достигает максимума и затем уменьшается. Непрерывный рост сигнала M83 показывает, что хемосорбция является активированным процессом, причем хемосорбированные частицы хотя бы частично образуются из физически адсорбированных.

Зависимость интенсивности ионов от времени, представленная на фиг. 17, возможна лишь для поверхностных частиц. В случае же ионизации в газовой фазе перед эмиттером интенсивность тока ионов всегда пропорциональна длительности десорбирующих импульсов t_D и не зависит от t_r .

Наконец то, что ионы, образуемые полем, представляют собой продукт поверхностных процессов, подтверждается и наблюдением ряда ионных структур, которые не могут образовываться в газовой фазе. В условиях постоянного поля даже при самых высоких давлениях мы должны исключить возможность межмолекулярных реакций в газовой фазе, так как в противном случае в масс-спектре должны были бы наблюдаться потери энергии, характерные для ионно-молекулярных столкновений.

Следовательно, межмолекулярные реакции, подобные процессам протонного обмена или присоединения протона, происходят на поверхности эмиттера или в конденсированных на ней слоях.

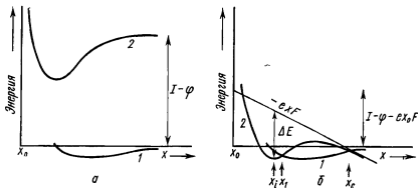
V. ПОВЕРХНОСТНЫЕ РЕАКЦИИ, СТИМУЛИРОВАННЫЕ ПОЛЕМ

A. Адсорбция, вызванная полем

На адсорбцию и хемосорбцию газовых молекул на поверхности твердого тела обычно оказывают влияние внешние электрические поля. Можно выделить два рода такого влияния.

Во-первых, во взаимодействие с поверхностью включаются поляризационные силы, так что возникает «энергия полевой связи». Иначе говоря, вандерваальсовы силы, которыми обусловлена физическая адсорбция, возрастают благодаря электрическому полю. Это положение, высказанное впервые Дрехслером [55], позже было рассмотрено количественно Цонгом и Мюллером [56]. Эти авторы показали, что короткодействующими диполь-дипольными силами может быть обусловлена энергия адсорбции инертных газов на поверхности эмиттера, превышающая 0,1 эВ. Явление адсорбции инертных газов в присутствии поля играет важную роль при интерпретации ионных изображений и при объяснении процесса испарения полем.

Во-вторых, поле, смещая электронные уровни молекул, может вызвать образование на поверхности регулярных химических связей. В частности, это должно происходить на поверхности полупроводников. Рёллген и Беки [57] показали, что своим воздействием поле может даже стабилизировать ионные поверхностные структуры. Это поясняется диаграммой потенциальной энергии на фиг. 18. Предполагается, что на поверхности металла имеется пленка органических соединений толщиной x_0 . В определенных условиях на поверхности будут хемосорбироваться не нейтральные молекулы, а только ионные структуры. В отсутствие поля кривая потенциальной энергии иона (кривая 2 на фиг. 18, а) проходит выше кривой для нейтральной частицы (кривая 1) на величину $1 - \phi$. При малых x кривая 2 имеет более глубокий минимум, так как силы взаимодействия иона с поверхностью больше, чем для нейтрального атома. В этих условиях нейтральные молекулы стабильны и могут участвовать лишь в физической адсорбции. При включении поля (фиг. 18, б) потенциальная энергия иона уменьшается на величину $-exF$ и на расстоянии x_1 от поверхности оказывается минимум, в котором энергия меньше, чем для нейтральной частицы. Теперь кривые потенциальной энергии иона и молекулы пересекаются дважды — в точках x_1 и x_2 . На расстояниях, мень-



Фиг. 18 Кривые зависимости потенциальной энергии нейтрального атома (1) и иона (2) от расстояния до поверхности эмиттера [57].

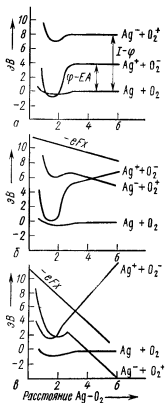
а — в отсутствие поля, б — при наличии внешнего электрического поля F

ших x_1 , возможен переход из нейтрального в ионизованное состояние. Можно сказать также, что потенциал ионизации молекулы при ее приближении к поверхности уменьшается на величину ΔE , равную энергии связи иона с поверхностью эмиттера. Стимулированная полем хемосорбция ионов играет определенную роль в механизмах различных поверхностных реакций, таких, как ионно-молекулярные реакции, образование двухзарядных ионов и т. д.

Б. Десорбция полем

Процесс обычной десорбции полем положительных ионов становится ясным непосредственно из фиг. 18, б. При дальнейшем увеличении электрического поля активационный барьер на расстоянии x_1 исчезает и происходит десорбция иона. Здесь необходимо отметить важную роль десорбции полем нейтральных молекул, которой в ряде случаев ограничиваются возможности применения ПИМС для количественного анализа поверхности. Дело в том, что если не применять дополнительной ионизации электронным ударом, то такие молекулы не дают вклада в наблюдаемые масс-спектры.

В некоторых экспериментальных исследованиях последнего времени указывается, что в электрическом поле хемосорбционные связи отрицательных молекулярных ионов могут оказаться неустойчивыми [20, 58]. Примером может служить адсорбция кислорода на серебре. В связи с необычайной способностью этого металла окислять этилен до образования его окисла проводилось исследование разными методами [59—61] адсорбции кислорода на Ag. Исследование показало, что при разных



степенях покрытия поверхности мы имеем три разных вида адсорбции кислорода: 1) почти не активированную диссоциативную адсорбцию ($E_a < 12,5$ кДж/моль), в результате которой при комнатной температуре заполняется почти половина монослоя; 2) активированную недиссоциативную адсорбцию ($E_a \approx 33,5$ кДж/моль) и 3) активированную диссоциативную адсорбцию ($E_a = 58,7$ [60] или 92 кДж/моль [59]). Адсорбция кислорода на поверхности серебра исследовалась, в частности, методом электронного проектора [62, 63].

В исследованиях, проводившихся методом ПИМС при температурах 80—425 К, ни одно из ожидаемых соединений кислорода с сереб-

Фиг. 19 Диаграммы потенциальной энергии Ag и O₂ при трех разных значениях электрического поля F.

а — при $F=0$, б — при $F=0,5$ В/Å в — при $F=2$ В/Å

ром не было обнаружено [58]. Причина здесь — в десорбции полев нейтрального кислорода. Этот процесс можно проанализировать, пользуясь диаграммами потенциальной энергии. При их построении принимают (в соответствии с результатами некоторых экспериментов [58]), что кислород в хемосорбированном состоянии заряжен отрицательно ($O^{\delta-}$ или $O_2^{\delta-}$). Для молекулярного кислорода диаграмма может быть построена на основе известных данных: энергия активации десорбции порядка 84 кДж/моль [64], что несколько выше сродства кислорода к электрону ~ 40 кДж/моль; потенциал ионизации O₂ равен 12,2 эВ; работа выхода Ag равна 4,3 эВ. Таким образом, можно построить диаграммы для $Ag + O_2$, $Ag^+ + O_2^-$ и $Ag^- + O_2^+$ (при этом необходимо предположить, что энергия взаимодействия $Ag + O_2$ и $Ag^- + O_2^+$ меньше, чем для $Ag^+ + O_2^-$).

На фиг. 19 представлены такие кривые зависимости потенциальной энергии ионов от расстояния $\text{Ag} - \text{O}_2$. При $F = 0$ (фиг. 19, а) в согласии с экспериментальными данными наиболее стабильное адсорбционное состояние — отрицательно заряженный кислород. При увеличении поля картина меняется, причем можно выделить два разных интервала полей. При средних напряженностях ($F \approx 5 \cdot 10^7$ В/см, фиг. 19, б) кривая потенциальной энергии $\text{Ag}^+ + \text{O}_2^-$ проходит выше, чем для нейтральной молекулы и, так как энергия взаимодействия мала, кислород десорбируется в виде нейтральной молекулы O_2 . При больших полях ($F \approx 2 \cdot 10^8$ В/см, фиг. 19, в) происходит полевая ионизация кислорода и образуются ионы O_2^+ , что и показывает эксперимент.

Отсутствие среди продуктов десорбции полем соединений $\text{Ag} - \text{O}$ качественно можно также объяснить особым характером поверхностных связей. В некоторых системах химическая связь оказывается стабильной только в том случае, если молекулярные орбитали хемосорбированных частиц могут быть заполнены электронами металла. Тогда возникают полуполярные поверхностные связи и наблюдается увеличение работы выхода. Под действием внешних полей распределение заряда в адсорбированных частицах будет изменяться, и иногда это может привести к возникновению конфигурации несвязывающих орбиталей. Вследствие этого и могут десорбироваться нейтральные частицы.

В. Термодинамическое равновесие

С точки зрения термодинамики электрическое поле можно рассматривать как еще одну макроскопическую переменную, которой наравне с давлением и температурой определяется состояние системы и от которой зависит химическое равновесие. Соответствующее термодинамическое соотношение для случая диэлектрической абсорбции в жидких растворах при сильных полях ($> 10^5$ В/см) было установлено в работе Бергмана и др. [65]. Если электрический момент реакции ΔM отличен от нуля, то константа равновесия химической реакции будет зависеть от напряженности поля. Величина ΔM определяется дипольным моментом μ и поляризуемостью α реагирующих веществ и продуктов химической реакции:

$$\Delta M = \left[\sum \mu_p - \sum \mu_r \right] F + \frac{1}{2} \left[\sum \alpha_p - \sum \alpha_r \right] F^2, \quad (3)$$

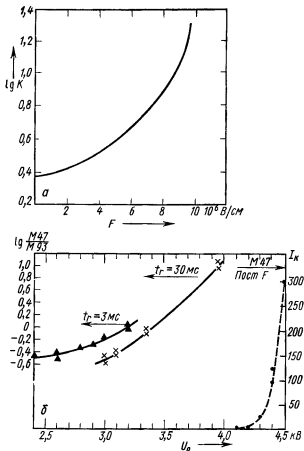
где индекс p относится к конечным, а индекс r — к исходным компонентам реакции. Таким образом, электрический момент определяется энергиями $E_F = \mu F + \frac{1}{2} \alpha F^2$ всех частиц в поле F

до и после реакции. На основании закона Вант-Гоффа получаем, что зависимость константы равновесия K от поля приближенно имеет вид $\partial \ln K / \partial F = \Delta M / kT$, где kT — средняя тепловая энергия.

Строго говоря, термодинамический подход при методе ПИМС неправилен, так как десорбция ионов полем проводится в условиях, не совсем соответствующих требованию замкнутости термодинамической системы. Но можно, пользуясь методом импульсных полей, измерять изменение константы равновесия или равновесной концентрации. Для этого систему приводят в равновесие при напряженности поля, недостаточной для десорбции. Затем быстрым импульсом поля это состояние переводят в ионизованное и анализируют ионы при помощи масс-спектрометра. Изменение константы равновесия определяют по изменению «поля реакции» при повторяющихся десорбирующих импульсах с постоянной амплитудой. При этом, изменяя частоту следования импульсов, проверяют, было ли достигнуто равновесное состояние прежде, чем произошла десорбция.

В условиях постоянного поступления газа на поверхность образца более целесообразно, по-видимому, рассматривать стационарные условия, которые изменяются внешним полем. Так исследовалась реакция димеризации муравьиной кислоты $2\text{НСООН} \rightleftharpoons (\text{НСООН})_2$ [66, 67]. Ее мономерная форма обладает дипольным моментом $\mu_m = 1,35 \cdot 10^{-18}$ СГСЭ. Димер же образует плоскую структуру с двумя водородными связями, в которой диполи компенсируются, так что $\mu_d = 0$. Поляризуемость исходных частиц и продуктов реакции одинакова, если не считать небольшого вклада водородных связей. Зная константу равновесия K при 298 К, равную 2,40, можно рассчитать зависимость $\lg K$ от F (фиг. 20, а). Мы видим, что, когда система поглощает большую энергию поля, величина K возрастает и повышается концентрация мономеров.

Результаты экспериментального исследования данной реакции представлены на фиг. 20, б в виде графика зависимости отношения M_{47}/M_{93} от разности потенциалов U_0 , пропорциональной полю реакции. Измерения проводились при времени реакции, равном 3 и 30 мс. Отношение концентраций мономеров и димеров увеличивается более чем на порядок, что качественно согласуется с теоретическими предсказаниями; однако наклон экспериментальной кривой несколько меньше, чем теоретической. Это объясняется тем, что образуется стационарное многослойное адсорбционное покрытие, а потому выводы, сделанные на основе термодинамики, очевидно, неприменимы. Различия в данных, полученных при $t_r = 3$ мс и $t_r = 30$ мс, также указывают на то, что термодинамическое равновесие не достигнуто. Регистрируемые ионы являются продуктами присоеди-



Фиг. 20 Зависимость равновесных условий реакции димеризации муравьиной кислоты от поля.

а — теоретическая зависимость константы равновесия K от напряженности поля F ; б — экспериментально измеренные отношения концентраций мономеров и димеров справа указаны интенсивности I_k при постоянных полях F , измерения при U_0 свыше 4 кВ

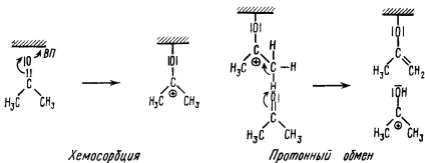
ния протона $(\text{НСООН}) \cdot \text{H}^+$ и $(\text{НСООН})_2 \cdot \text{H}^+$. Они образуются во время десорбирующего импульса в результате протонного обмена при парном молекулярном взаимодействии. На фиг. 20 справа указано пороговое поле для образования ионов, т. е. верхняя граница поля реакции. В силу изложенного выше в ПИМС вряд ли может наблюдаться количественное согласие с термодинамическим соотношением между константой равновесия и внешним электрическим полем. Тем не менее эта

зависимость сильно изменяет вероятности химических процессов и ее нужно обязательно учитывать. Под действием поля могут даже происходить такие химические реакции, которые термодинамически невозможны в отсутствие поля.

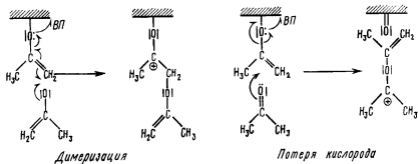
Координаты поверхностных реакций также должны изменяться в присутствии электрических полей. Можно ожидать и изменений в энергиях активации этих реакций. Поскольку кулоновские взаимодействия учитываются при расчете потенциальных барьеров, от поля должна зависеть поверхность энергии Полаши для гетерогенных реакций. Пока что детальное экспериментальное исследование данного вопроса не проводилось.

Г. Полимеризация и распад на фрагменты под действием поля

Реакции полимеризации могут инициироваться радикалами, нон-радикалами или молекулами в ионизованных состояниях. Такие молекулы могут возникать на поверхности под действием поля и служить источником продуктов химической реакции, которой без поля не было бы. Пример реакции такого рода — полимеризация полем ацетона, весьма полно исследованная [57]. В результате стимулированной полем, хемосорбции место-радикал поверхности прочно связывает молекулу ацетона. Процесс можно изобразить следующим образом:



При хемосорбции образуется молекулярный поверхностный катион. Буквами ВП обозначен вызванный полем электронный обмен. Затем следуют реакции протонного обмена, димеризации, потери кислорода и т. д.

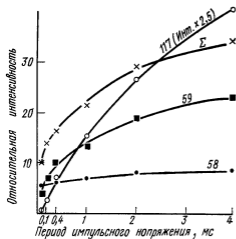


Двойная связь $C=CH_2$, которая образуется во время димеризации, может участвовать в дальнейших реакциях с образованием соединений с большей молекулярной массой.

В подобных случаях кроме ионов с гораздо большими массовыми числами образуются частицы $M115$, $M113$ и $M71$. Такие реакции, в частности, приводят к образованию нитевидных кристаллов углерода, которые могут быть использованы как игольчатые эмиттеры (разд. II, п. «А»).

В результате такого рода поверхностных реакций могут образовываться и молекулярные ионы с массами, меньшими чем у исходной молекулы. Типичный пример — наблюдаемые в масс-спектре массы $M50$, $M31$ и $M29$. Это весьма важный тип реакций, так как образование фрагментов обычно рассматривали как результат гомогенного распада. Идентификация продуктов таких поверхностных реакций проводится методом импульсного поля и путем энергетического анализа образованных полей ионов.

В данном случае то, что ионы с меньшими массами образуются на поверхности, было убедительно показано на основании кинетики процесса. Рёллген и Беки [51] в режиме импульсного поля регистрировали зависимость интенсивности тока разных ионов от периода импульсного напряжения (τ с от времени реакции). Результаты представлены на фиг. 21. При малых периодах ионизирующих импульсов ток ионов $(P+1)^+$, где P — масса исходного иона, растет значительно быстрее, чем ионов P^+ , а при больших быстрее растет интенсивность тока ионов $(2P-1)^+$. Причиной такого различия является то, что ион P^+ образуется в результате мономолекулярной ионизации, а появлению ионов $(P+1)^+$ и $(2P-1)^+$ должны предшествовать реакции с участием в первом случае двух, а во втором — трех молекул. Такие процессы возможны только на поверхности. Кроме того, было установлено, что зависимость интенсивности сигналов от давления тоже согласуется с ожидаемым кинетическим законом.



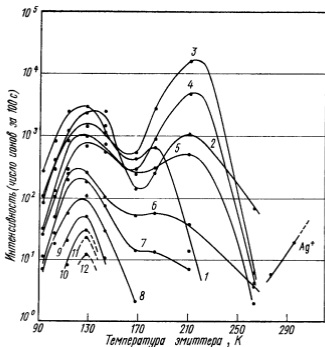
Фиг 21 Результаты опытов для ацетона при импульсных полях [57].

Зависимости от времени интенсивностей ионов M58 $[(\text{CH}_3)_2\text{CO}^+]$, M59 $[(\text{CH}_3)_2\text{CO}^+\text{H}]$ и M117 $[(\text{CH}_3)_2\text{CO}^+]_2\text{H}$ соответствуют кинетике реакций (соответственно) первого, второго и третьего порядка.

Д. Десорбция полем поверхностных комплексов

Уже явление хемосорбции полем показало, что в результате воздействия внешнего поля могут образовываться некоторые поверхностные соединения, которые в обычных условиях не существуют. Недавно при исследовании десорбции полем поверхностных слоев [68] было обнаружено еще одно фундаментальное свойство продуктов, образующихся при применении ПИМС. Как указывалось в п. «А», хемосорбция полем может быть объяснена на основе кривых потенциальной энергии, которые идут так, что ионные структуры стабильны лишь в условиях сильных электрических полей. Опыты же по десорбции полем убедительно показывают, что такие структуры могут десорбироваться, оставаясь связанными с поверхностными атомами металла. Стабильность таких ионов металл — комплекс во многом напоминает свойства лигандов металлических ионов, наблюдаемых в жидких растворах.

Общие правила образования таких ионов можно проиллюстрировать следующими примерами. При испарении полем эмиттера из Ag наблюдаются исключительно ионы Ag^+ . Было установлено, что в температурном интервале от 80 до 375 К энергия активации этого процесса линейно зависит от квадратного корня из напряженности электрического поля. При 80 К пороговая напряженность поля для испарения равна $2,2 \cdot 10^8$ В/см. Положение резко меняется, если с поверхностью Ag взаимодействует слой молекул H_2O . В этих условиях среди испаряющихся частиц преобладают комплексы $\text{Ag}^+(\text{H}_2\text{O})_n$. Их интенсивность, как показано на фиг. 22, зависит от температуры. Ионы $\text{Ag}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ образуются при более низких температурах и меньших поро-



Фиг. 22. Температурная зависимость интенсивности ионов комплексов серебро — вода, образующихся на эмиттере из Ag в стационарных условиях при постоянной напряженности поля

На кривых указаны соответствующие значения целого числа n в формуле $Ag(H_2O)_n^+$.

вых полях, чем ионы Ag^+ без лигандов. При температурах выше 250 К наблюдались только ионы Ag^+ . При более низких температурах на кривой зависимости интенсивности тока ионов $Ag^+(H_2O)_n$ от температуры наблюдались максимумы при 120 и 220 К. Особенно интересен низкотемпературный максимум. Интенсивность ионов уменьшалась с ростом n . Комплекс с наибольшей массой был вида $Ag^+(H_2O)_{12}$, причем наблюдался лишь в малом количестве. Интенсивности ионов уменьшаются с увеличением n . В химии комплексных соединений серебра структура $Ag^+(H_2O)_4(H_2O)_8$ рассматривается как ион металла с полностью насыщенными первой и второй сферой лигандов.

Зависимости, приведенные на фиг. 22, можно объяснить следующим образом. Атомы серебра испаряются полем преимущественно с поверхностных ступенек и таких позиций, в которых они уже частично отделены от твердого тела. Такие отдельные атомы Ag сильно поляризованы и хемосорбированы

в ионоподобном состоянии, не насыщенном по отношению к координационному числу Ag^+ . Образование поверхностного комплекса $\text{Ag}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ делает поверхностный ион устойчивым и устраняет потенциальный барьер, препятствующий его десорбции. Однако максимумы интенсивности ионов не соответствуют непосредственно условиям стабильности поверхностных комплексов, так как скорость образования последних может определяться поступлением на поверхность молекул H_2O . Так, при низких температурах, при которых подвижность молекул воды невелика, вероятность того, что 12 молекул H_2O одновременно столкнутся с ионом Ag^+ , довольно мала. При более же высоких температурах должна быстро уменьшаться стабильность второй сферы лигандов.

Подобные же результаты были получены и для NH_3 . В этом случае максимальное число n при низких температурах оказалось равным 8; как известно из химии комплексов иона Ag^+ , наиболее сложная структура, которая может образоваться в этом случае, имеет вид $[\text{Ag}^+(\text{NH}_3)_2](\text{NH}_3)_6$. При более высоких температурах (~ 200 К) чаще всего встречается комплекс $\text{Ag}^+(\text{NH}_3)_2$. Известно, что диаминовые комплексы серебра очень стабильны. Проведенные недавно исследования металлов первой группы периодической таблицы элементов Cu, Ag и Au убедительно показали, что структура десорбированных полей положительных молекулярных частиц определяется стабильностью комплексных ионов. Они отличаются от адсорбционных состояний молекул, имеющих при нулевом внешнем поле. Наибольшие интенсивности комплексных ионов наблюдаются для газов H_2 , CO, CH_4 , N_2 и т. д., которые при комнатной температуре не адсорбируются ни на Ag, ни на Au, тогда как кислород, как было показано ранее, не образует ионов соединений ни с Ag, ни с Au, ни с Cu.

В табл. 3 представлены сводные данные для различных газов, взаимодействующих с Cu, Ag и Au. Комплексные ионы наблюдаются при напряженностях поля, меньших, чем для испарения металлов, и при разных температурах: $\text{Ag}(\text{H}_2)^+$ при 80 К, $\text{Ag}(\text{Py})_4$ при 300 К и т. д. Данные табл. 3 позволяют нарисовать лишь качественную картину образующихся комплексных соединений. Наблюдается также характерное распределение интенсивностей при разных n . Более высокие значения n , чем те, которые указаны в таблице, иногда могут не проявляться из-за недостаточного поступления газа или малой поверхностной подвижности. Ни в одном из случаев не были обнаружены продукты диссоциации H_2 или CO, а в случае NH_3 наблюдался продукт каталитического разложения на меди N_2 .

Пиридин обычно образует с серебром двузарядные комплексы $\text{Ag}(\text{Py})_4^{2+}$. В наших длительных опытах, проводившихся

Таблица 3

Комплексные ионы, образующиеся при взаимодействии различных газов с Cu, Ag и Au, и наблюдаемые числа n

Газ	Cu	n	Ag	n	Au	n
H ₂	Cu(H ₂) _{n} ⁺	1—3	Ag(H ₂) _{n} ⁺	1,2	Au(H ₂) _{n} ⁺	1
N ₂	Cu(N ₂) _{n} ⁺	1, 2	Ag(N ₂) _{n} ⁺	1	Au(N ₂) _{n} ⁺	1
CO	Cu(CO) _{n} ⁺	1, 2	Ag(CO) _{n} ⁺	1,2	Au(CO) _{n} ⁺	1,2
H ₂ O	Cu(H ₂ O) _{n} ⁺	1	Ag(H ₂ O) _{n} ⁺	1—12	Нет комплексов	
NH ₃	Cu(NH ₃) _{n} ⁺	1	Ag(NH ₃) _{n} ⁺	1—8	Au(NH ₃) _{n} ⁺	1
C ₂ H ₄	Cu(C ₂ H ₄) _{n} ⁺	1—3	Ag(C ₂ H ₄) _{n} ⁺	1—3		
Kr, Xe	Нет комплексов					
Пиридин			Ag(Py) _{n} ⁺	1—4		

при разных температурах и полях, наблюдались лишь однозарядные ионы. В частности, в случае серебра постоянная эмиссия комплексных ионов наблюдалась в течение нескольких часов без какого-либо изменения радиуса острия. Это можно объяснить лишь тем, что поверхностная подвижность атомов серебра высока даже при 80 К.

Процессы испарения или десорбции полем металлов или хемосорбированных на их поверхности слоев в настоящее время рассматриваются в соответствии с теоретическими моделями Мюллера, [69, 70], Брэндона [71], Цонга [72] и Мак-Кинстри [73]. Экспериментальные данные, представленные в этой главе, показывают, что необходимо рассматривать и иные модели. Например, переход нейтрального атома решетки металла в состояние стабильного ионизованного лиганда — это точно такой же процесс, как и процесс растворения электрода в электролите, рассматриваемый в электрохимии. Большая энергия сольватации ионов — важнейший фактор, который делает такую реакцию возможной с энергетической точки зрения. По аналогии с процессами в электролитах можно полагать, что продукты десорбции будут стабильны, а активационный барьер уменьшен, если при образовании комплексов выделяется часть «энергии сольватации». Условия реакций в ПИМС, конечно, отличаются от почти равновесных условий протекания электродных реакций. Так, во всех случаях для Cu (а также для системы Ag — пиридин) были зарегистрированы лишь однозарядные ионы, тогда как в электролитических растворах преобладают ионы Cu²⁺. Как уже указывалось ранее, число комплексных ионов

с Cu^{2+} , образуемых в ПИМС, может сильно уменьшаться вследствие кинетической конкуренции между последовательными стадиями образования ионов $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+ + e_{(Me)}^- \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e_{(Me)}^-$ и десорбцией полев.

VI. ПОВЕРХНОСТНЫЕ РЕАКЦИИ БЕЗ ВОЗМУЩЕНИЯ ПОЛЕМ

В данном разделе мы остановимся на трех типах поверхностных реакций или поверхностных структур, которые не зависят от внешнего поля и могут изучаться методом ПИМС. Во-первых, это образование ионов на поверхности по механизму Лэнгмюра—Кингдона [74]. Второй тип независящих от поля реакций—это реакции с пренебрежимо малым электрическим моментом, определение которого было дано выше. В качестве примера такой реакции мы рассмотрим конденсацию молекул серы. В третьих, с соответствующими предосторожностями метод десорбции импульсным полем может быть использован для исследования поверхностных реакций в невозмущенных полем условиях.

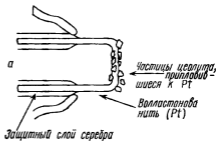
Если потенциал ионизации молекулы I сравним с работой выхода ϕ поверхности, то ток j_+ термически десорбированных ионов дается выражением

$$j_+ = j_0 \frac{q_+}{q_0} \exp \{(\phi - I)/kT\}, \quad (4)$$

где j_0 —ток десорбированных нейтральных атомов и молекул, а q_+ и q_0 —статистические веса заряженного и нейтрального состояний. Известно, что в результате некоторых химических реакций образуются ионизованные поверхностные соединения, даже если потенциал ионизации изолированной молекулы больше работы выхода. Для этого необходимо, чтобы энергия взаимодействия ионизованных состояний с поверхностью превышала разность потенциала ионизации и работы выхода. Такие ионы могут быть десорбированы и термически, но лишь при тех температурах, при которых происходит разложение органических молекул [76]. Такого рода процессы поверхностной ионизации, протекающие без участия внешнего поля, можно исследовать методом ПИМС.

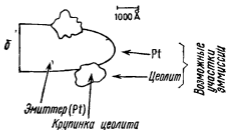
А. Ионы карбония на поверхностях

Разные эксперименты дают основание полагать, что промежуточными продуктами в ходе многих поверхностных химических реакций являются ионы карбония. Примером таких реакций может быть изомеризация углеводов или дегидратация спиртов на окисленных поверхностях. Но в ряде случаев ионы

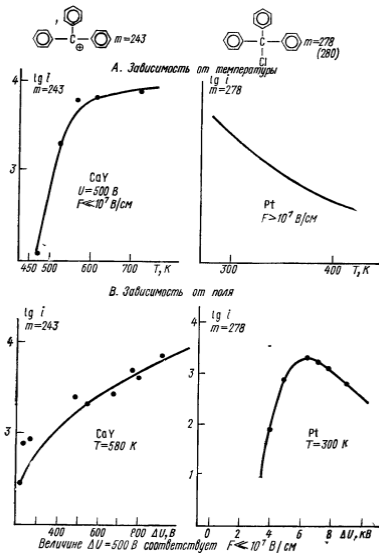


Фиг. 23 Эмиттеры для исследования методом ПИМС поведения карбония на поверхностях цеолитов [77].

a — волластонова нить из Pt (диаметром 2,5—5 мкм), частично покрытая цеолитом, *б* — платиновый эмиттер с крупинками цеолита.



карбония хемосорбируются как устойчивые поверхностные соединения. Один из них был описан Блоком и Цеем [77], исследовавшими поверхности цеолитов (фиг. 23). Цеолиты — активные катализаторы реакций изомеризации и дегидратации. Для изучения адсорбции и десорбции была выбрана группа углеводородов, легко образующих ионы карбония, например трифенилметилловые соединения $Ph_3C X$, где $Ph = C_6H_5$, а X — это H, Cl, Br, COOH или OH. Экспериментальные данные, полученные при различных условиях, при которых исследовалась десорбция ионов Ph_3CCl , представлены на фиг. 24. В случае поверхности цеолита CaY эмиссию ионов можно наблюдать при полях менее 10^5 В/см, минимально необходимых для того, чтобы сформировать ионный пучок в масс-спектрометре. Однако ионы регистрировались только после того, как температура эмиттера достигнет 450 К; при дальнейшем ее повышении наблюдались очень большие интенсивности токов ионов. Поток частиц состоял исключительно из фрагментов иона Ph_3C^+ , а ионы исходной молекулы не наблюдались. С поверхности же платины (правая часть фиг. 24) были получены как ионы фрагментов, так и ионы исходной молекулы Ph_3CCl . Температурная зависимость в этом случае была, как обычно при ионизации полем, обратной. Пороговые поля для десорбции с платины лежали в области 10^7 В/см.



Фиг. 24. Интенсивности ионов трифенилметилловых соединений, десорбированных с поверхности цеолита CaY (слева) и Pt (справа) при разных температурах и напряженностях электрического поля [77].

Очевидно, что в двух рассмотренных случаях механизмы ионизации и десорбции полев совершенно различны. В первом случае основную роль играет химическая поверхностная ионизация с образованием ионов карбония, а во втором происходит обычный процесс электронного обмена. Десорбция ионов Ph_3C^+ с поверхности цеолита CaY — это активированный процесс с энергией активации всего 35 кДж/моль (необходимо преодолеть связь, обусловленную кулоновским взаимодействием). Такой вывод следует из наблюдаемой линейной зависимости интенсивности тока i_+ от $\exp\{F^{1/2}\}$, где F — напряженность внешнего поля [77]. Таким образом, при постоянной температуре ток i_+ растет в согласии с предположением о наличии барьера Шоттки: $i_+ \propto \exp\{eF^{1/2}/kT\}$.

ПИМС позволила в некоторой мере выяснить местонахождение на поверхности цеолитов активных центров образования ионов карбония. Такими центрами могут быть места повышенных локальных электрических полей на катионах [78], на группах ОН Бронстеда [79] или на кислотных поверхностных центрах Льюиса [80]. Результаты исследований десорбции ионов методом ПИМС исключают возможность реактивной поверхностной ионизации в местах повышенных локальных электростатических полей на катионах. Вопрос о том, какие же центры играют решающую роль в образовании ионов (центры Бронстеда или Льюиса), решил Карге [81] методом абсорбционной ИК-спектроскопии. Взяв те же самые материалы, он подтвердил существование на CaY и некоторых других цеолитах ионов карбония Ph_3C^+ , в частности на основании интенсивной полосы поглощения на 1357 см^{-1} , которая связана с колебаниями $\nu_5(Ph-C)$. Более того, оказалось возможным сделать вывод, что группы ОН Бронстеда в результате хемосорбции не изменяются, а центры Льюиса участвуют в образовании поверхностных ионов карбония.

Идентификация поверхностных ионов карбония — пример одного из очень эффективных возможных применений ПИМС. Структура адсорбированных молекул имеет крайне важное значение при исследовании механизмов гетерогенных поверхностных реакций. Для рассмотренных выше ионных структур десорбция ионов полев может служить селективным методом анализа: из числа всех многочисленных структур, которые могут присутствовать на поверхности, детектируются только поверхностные ионы. Возникает интересный вопрос: можно ли использовать предпочтительную десорбцию для обнаружения короткоживущих промежуточных ионных продуктов, которые могут образовываться при каталитических реакциях? Первую попытку найти ответ на него сделал недавно Цей [82]. Он

сравнил поведение *t*-бутанола на поверхностях Pt, Au и цеолита МУ. Основные интенсивности ионов с поверхности цеолита соответствовали возможным промежуточным образованиям CH_3C^+ , $(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}^+$ или $(\text{CH}_3)_3\text{CONM}^+$. Но окончательные выводы сделать затруднительно, поскольку возможны другие процессы фрагментации, обусловленные нестабильностью основного иона молекулы *t*-бутанола.

Б. Химические реакции с нулевым электрическим моментом

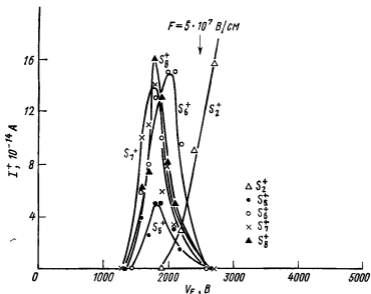
К таким реакциям относится, в частности, конденсация молекул S_2 на поверхности вольфрама, покрытой адсорбированным слоем серы. Схема реакции такова:



т. е. молекулярная сера образует промежуточные соединения от S_4 до S_7 и стабильную конфигурацию S_8 . Как известно, ни у одной из таких молекул нет постоянного дипольного момента. Различные же поляризуемости их взаимно компенсируются при расчете момента реакции.

В проведенных недавно Дэвисом и др. [83] опытах по изучению реакций $x^{1/2}\text{S}_2 \rightarrow \text{S}_x$ ($4 < x < 8$) на поверхности вольфрамового эмиттера, покрытой серой, использовался электрохимический источник молекул S_2 . Так как первый слой серы прочно хемосорбирован и требует для испарения весьма сильного поля, реакция конденсации серы может быть исследована независимо при средних электрических полях порядка 5×10^7 В/см и выше. Поток молекул серы на поверхность составлял от $3 \cdot 10^{12}$ см⁻²·с⁻¹ до уровня, при котором возможно образование многослойного покрытия. При помощи квадрупольного фильтра масс анализировались ионы, десорбированные полем при температурах от 150 до 500 К и при разных напряженностях электрического поля.

При постоянном поле в масс-спектре наблюдались ионы S_2^+ , S_4^+ , S_5^+ , S_6^+ , S_7^+ и S_8^+ , но ионы S_4^+ регистрировались лишь в определенных условиях и при предельной чувствительности. Кривые зависимости интенсивностей этих ионов от напряженности поля представлены на фиг. 25. При самых высоких напряженностях поля ионы S_2^+ образуются в результате ионизации

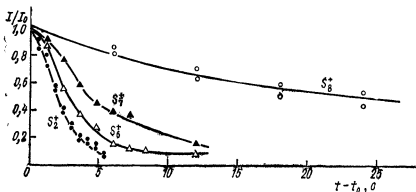


Фиг. 25. Зависимость от поля содержания комплексов S_x в слое сферы, физически адсорбированном на поверхности вольфрама, при $I_s = 3 \cdot 10^{-5} \text{ А}$ и $T_{\text{эмиттер}} = 300 \text{ К}$.

Молекулы S_2 , упавшие на поверхность, быстро реагируют и образуют промежуточные продукты S_5 , S_6 и S_7 , а реакция образования S_8 протекает сравнительно медленно.

в газовой фазе, прежде чем молекулы достигнут поверхности эмиттера. Соответственно этому интенсивность таких ионов пропорциональна потоку молекул. В условиях постоянного поля поверхностные взаимодействия и процессы конденсации могут наблюдаться лишь в узком интервале значений этого поля, при которых вероятность ионизации молекул S_2 до попадания на поверхность меньше единицы. В этом интервале интенсивности ионов S_x^+ имеют четко выраженные максимумы.

Чтобы лучше уяснить себе характер взаимодействия молекул S_2 с поверхностью эмиттера, проследим за их поведением при постепенном уменьшении внешнего поля от его максимального значения. Вероятность ионизации молекул S_2 , которая при повышенной напряженности поля равна 1 (наблюдаются только ионы S_2^+), уменьшается почти экспоненциально до порогового поля. При пороговой или чуть меньшей напряженности поля (1900 В на фиг. 25) молекулы S_2 уже могут достичь поверхности, не ионизовавшись. При этом скорость химической реакции с образованием S_5 , S_6 , S_7 и S_8 равна полной скорости адсорбции или больше ее и, вероятно, больше скорости термической



Фиг. 26. Спад ионных токов после выключения источника молекул S_2 .

Интенсивность ионов S_2^+ уменьшается соответственно изменению потока S_2 при выключении источника. Кривая интенсивности ионов S_8^+ при $(t - t_0) > 15$ с показывает, что скорость обратных реакций $S_8 \rightarrow S_x$ ($x < 8$) незначительна.

аккомодации молекул S_2 . В противном случае можно было бы ожидать появления максимума интенсивности S_2^+ при полях, соответствующих разности потенциалов 1900 В или меньших. Следовательно, можно сделать вывод, что в тех слабых полях, в которых молекулы S_2 достигают поверхности, не ионизовавшись, химические реакции протекают сравнительно быстро. Этот вывод остается справедливым и при учете вероятностей ионизации разных частиц S_x , ибо их потенциалы ионизации почти одинаковы. Минимальное время протекания этих реакций превышает 10^{-12} с.

Далее нужно рассмотреть вопрос о том, являются ли молекулы S_5 , S_6 , S_7 и S_8 переходными продуктами от S_2 к твердой сере, или их концентрации — «равновесные» при данных значениях температуры, давления и поля. В первом случае концентрации будут определяться только скоростями образования S_x или S_8 . Во втором на концентрации S_5 , S_6 и S_7 будет влиять и скорость обратной реакции от S_8 к S_x до S_2 . Данный вопрос можно решить, исследуя кинетику процесса, т. е. измеряя интенсивности ионов S_x^+ либо методами импульсного поля, либо в нестационарных условиях, например после прекращения поступления молекул S_2 на поверхность.

В опытах с отключением источника молекул серы (фиг. 26) через 15—20 с после отключения регистрировались лишь молекулы S_8 . Если предположить, что сера конденсируется на боковой части острия и оттуда диффундирует в область ионизации, то активность серы при неизменных условиях ионизации, вероятно, будет меньше единицы. Даже при этом в слабо адсор-

бированном слое S_8 — единственная стабильная молекула. Интенсивности ионов S_6 и S_7 , измеренные менее чем через 12 с после отключения источника S_2 , показывают, что реакция $x^{1/2}S_2 \rightarrow S_x$ ($x < 8$) протекает быстрее, чем реакция образования S_8 из конденсированной фазы. Предположение о повышенной поверхностной подвижности S_8 , на основе которого также можно было бы объяснить такое поведение, удается исключить на основании других экспериментальных результатов. Быстрая реакция от S_2 к S_x ($x < 8$) и медленное образование молекул S_8 хорошо согласуются с другими опубликованными данными. Сконденсированные молекулы S_2 стабильны лишь в течение малого времени на непроводящей подложке и при низких температурах. Комплекс же S_8 не образуется из S_6 в сколько-нибудь заметных количествах до тех пор, пока температура не достигнет приблизительно 330 К. Таким образом, физически адсорбированный слой серы на вольфраме состоит из комплексов S_8 , но образование этих молекул — процесс сравнительно медленный, что позволяет наблюдать формирование промежуточных продуктов реакции.

VII. ПРИМЕНЕНИЕ ПИМС

А. Реакции с участием молекул воды

Исследование ионизации полем показывает, что соотношения между типом ионов, десорбированных полем, и поверхностными структурами, образующимися в отсутствие внешнего поля при гетерогенном катализе, осложняется реакциями, стимулированными полем. Процессы, вызываемые полем, нельзя игнорировать, и нужно обязательно учитывать при исследовании структурно-зависимых поверхностных реакций, которые связаны с каталитическими процессами [84].

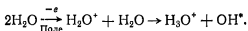
Как говорилось в п. VI «Д», вода обычно образует ионы типа H_3O^+ , H_2O^+ и $(H_2O)_n \cdot H^+$, где n изменяется от 1 до 10. Детальное исследование механизмов реакций их образования проводилось в работах Беки [38], Шмидта [37], Гольденфельда и др. [85], Энуса [86] и Рёллгена и Беки [87].

Образование ассоциированных ионов происходит в многослойном покрытии, образованном сконденсированными молекулами H_2O . Сила, действующая со стороны поля на каждую частицу, равна градиенту поляризационной энергии $\partial E_p / \partial r = (\mu + \alpha F) \partial F / \partial r$. Для H_2O мы имеем $\mu = 1,84 \cdot 10^{-18}$ СГСЭ, а $\alpha = 1,57 \cdot 10^{-24}$ см³. При напряженности поля $3 \cdot 10^7$ В/см сила поля, действующая на молекулы H_2O , приводит к повышению давления до 1,6 МПа (в отсутствие поля — 10^{-5} мм рт. ст., т. е. ~ 1 мПа). Эта приближенная оценка не учитывает уменьшения

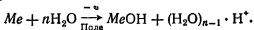
поля в диэлектрическом слое; тем не менее приближенный расчет такого рода показывает, что действительно необходимо принимать во внимание образование многослойного покрытия из молекул H_2O . Энуей [86], измеряя дефицит энергий, оценил толщину адсорбированного слоя и пришел к выводу, что даже при низких напряженностях поля вода будет конденсироваться на поверхности острия, создавая покрытие толщиной до 100 мономолекулярных слоев. Как правило, конденсированные слои образуются тем легче, чем больше величины μ , α и I и чем ниже давление конденсации.

Для объяснения образования ионов H_3O^+ в таких поверхностных слоях сконденсированной жидкости было предложено несколько механизмов. Согласно теории Онзагера [88], от поля должна зависеть самодиссоциация воды. При напряженностях порядка $3 \cdot 10^7$ В/см проводимость воды перестает быть омической и изменяется по параболическому закону (второй эффект Вина). Диссоциативное равновесие $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ смещается при изменении напряженности электрического поля. Причиной вторичных реакций может явиться нейтрализация ионов OH^- .

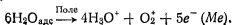
В качестве другого возможного механизма предложен следующий процесс: одна из молекул H_2O ионизуется полем, что затем приводит к образованию иона H_3O^+ , согласно уравнению



Третий механизм включает в себя процессы на поверхностных центрах:

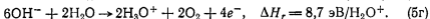
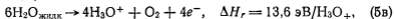
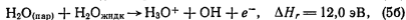
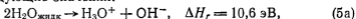


Этот механизм необходимо учитывать, поскольку пороговые поля для образования ионов воды зависят от материала острия (для $W - 2 \cdot 10^7$ В/см, для $\text{Ir} - 5,1 \cdot 10^7$ В/см и для $\text{Pt} - 6,1 \times 10^7$ В/см). Образованием разных продуктов реакций на поверхностях разных металлов также подтверждается роль этого процесса. Так, для вольфрама отношение интенсивностей $[\text{H}_2\text{O}^+]$ и $[\text{H}_3\text{O}^+]$ равно $10^{-3} - 10^{-4}$, а для Pt и Ir оно близко к 0,5. При этом в масс-спектрах были обнаружены ионы окисла вольфрама, тогда как соединения благородных металлов не наблюдались. Однако в определенных условиях для Pt и Ir можно было зарегистрировать ионы O_2^+ , образующиеся, по-видимому, в результате реакции



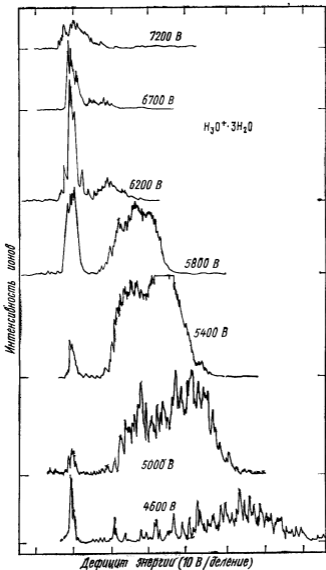
Кроме того, рекомбинация радикалов OH приводит к образованию H_2O_2 и O : $2\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$. Однако радикалы OH не могут быть зарегистрированы в виде положительных ионов.

Некоторые выводы о роли различных механизмов можно сделать на основе измерений дефицита энергий и потенциалов появления ионов, образуемых полем. Энуей [86], работая с вольфрамовым острием, измерил энергетические спектры ионов $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (фиг. 27). Из-за ионизации на поверхности конденсированного слоя возникают широкие сигналы с большим дефицитом энергии. При более высоких полях максимум распределения смещается в область меньших энергий, так как уменьшается толщина адсорбированного слоя. Аналогично ведут себя и другие ассоциативные ионы воды. Кроме того, в спектре имеется несмещающийся пик, для которого характерна малая потеря энергии, не зависящая от напряженности поля и обусловленная ионизацией на минимальном расстоянии от поверхности. Потенциал появления, неодинаковый для разных ионов, определяется по энергетическому порогу для этого пика. Для образования на вольфраме ассоциативных ионов $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$ он имеет такие значения: $\text{H}_3\text{O}^+ - 8,83 \pm 0,05$ эВ; $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{H}_2\text{O} - 10,03 \pm 0,07$ эВ; $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O} - 11,5_{-0,3}^{+0,1}$ эВ; $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O} - 11,6_{-0,5}^{+0,1}$ эВ. Значения, полученные для ионов $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, нужно рассматривать лишь как верхний предел потенциала появления. Сравнив эти экспериментальные данные с данными для различных реакций, приводимыми в литературе, можно исключить некоторые из предполагаемых механизмов. Теплоты образования ΔH_f ионов H_3O^+ имеют следующие значения:



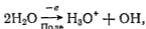
Эти значения величины ΔH_f вычислены Энуеем [86] на основе сродства H_2O к протону, равного 6,17 эВ. Его значения несколько отличаются от приводимых Хейненом, Рёллгеном и Беки, которые исходили из более точного значения 7,1 эВ для реакции $\text{H}_2\text{O}_{\text{газ}} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+_{\text{газ}}$.

В обоих случаях образование иона H_3O^+ по реакции (5а) маловероятно, так как экспериментально измеренный потенциал появления (8,83 эВ) значительно меньше величины ΔH_f для этой реакции. На том же основании можно исключить и реакции (5б) и (5в). Процесс, описываемый уравнением (5г), происходит только как побочная реакция с радикалами OH из



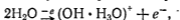
Фиг. 27. Энергетическое распределение ионов H_3O^+ при ΔU от 4600 до 7200 В [86].

реакций (5а) и (5б). Основываясь на энергиях рассмотренных реакций, следует заключить, что в механизме образования ионов H_3O^+ принимают участие поверхностные центры. К тому же выводу пришли и Хейнен и др., получившие для Pt потенциал появления ионов H_3O^+ , равный 10,5 эВ. Наиболее вероятна реакция



для которой $\Delta H_p = 11,7$ эВ. Эта реакция оказывается энергетически возможной, если предположить, что энергия связи радикала OH на Pt равна 1,2 эВ. Данное значение не обязательно относится к взаимодействию Pt—OH; более вероятно, что радикалы OH садятся на свободные центры на загрязненной поверхности платины. Кроме того, предполагают, что разница в средстве к протону для H_2O и $(\text{H}_2\text{O})_n$ не слишком велика, а механизмы образования ионов $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_{n-1}$ близки к рассмотренному выше. Количественного объяснения экспериментальные значения, полученные Энуеем [86], пока еще не нашли.

Известны и другие данные об ионизации полем молекул воды, не нашедшие еще полного объяснения. Маловероятно, чтобы ионы $\text{H}_2\text{O}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$, наблюдавшиеся в случае благородных металлов, были ионизованными димерами. Потенциал появления их ($\sim 11,7$ эВ) согласуется с реакцией [57]



в которой димер, продукт реакции протонного обмена, получает дополнительную энергию связи радикала OH.

В масс-спектре были обнаружены и небольшие количества ионов H_4O^+ [86], но энергия их образования неизвестна. Исследовалась структура таких ионов. Теоретический анализ, проведенный методом ЛКАО, показал, что у иона H_3O^+ структура правильной пирамиды, изоэлектронной с NH_3 и, как предполагают, та же самая конфигурация основного электронного состояния 1A_1 группы C_3 . Добавление к этой структуре атома водорода в состоянии $^2S_{1/2}$ должно привести к тетраэдрической структуре $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{H}$.

Геометрическая и химическая структура слоя воды, конденсированного на поверхности металла, еще не выяснена. При измерении дефицита энергий (фиг. 27) одновременно наблюдались и несмещающиеся пики, и пики с большими потерями. Это означает, что одновременно с ионами, идущими с поверхности конденсированного слоя, эмиттируются и частицы, образованные вблизи поверхности металла или на ней самой. Следовательно, поверхность острия вряд ли равномерно покрыта конденсированной фазой. Хотя для полимеризованных молекул воды и была предложена модель нитевидных кристаллов [85],

как показывают исследования, проводившиеся методом ПИМ, более вероятно, что из-за необычайно большого поверхностного натяжения на сильно заряженной поверхности вода образует на разных участках эмиттера малые каплеобразные островки.

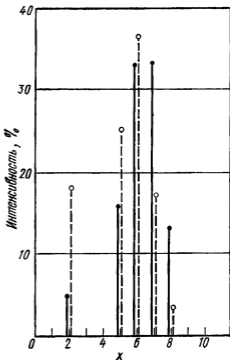
Б. Анализ продуктов испарения твердых тел

1. Испарение твердого селена

Исследования селена проводились в связи с некоторыми наблюдениями, сделанными при получении тонких пленок этого материала. Дело в том, что в полупроводниковых свойствах напыленных тонких слоев чистого селена сохраняется «память» об исходном испарявшемся образце. Очевидно, что эта информация должна переноситься теми или иными молекулярными структурами в газовой фазе.

В работе [19] проводился сравнительный анализ паров Se, полученных при Лэнгмюровском испарении, с их кнудсеневским равновесным составом. Испарение проводилось при температурах 150—200 °С, при которых Se существует только в тригональной конфигурации. Ионизация полем осуществлялась на платиновом острие с радиусом кривизны ~ 1000 А. Полученный масс-спектр селена представлен на фиг. 28. Здесь мы видим количественные различия между результатами, полученными при испарении по Лэнгмюру и Кнудсену, но не видим никаких качественных различий. При молекулярном испарении средняя молекулярная масса комплексов соответствует формуле $Se_{5,2}$, а при равновесном — формуле $Se_{6,2}$, что противоречит более ранним литературным данным [89], но согласуется с результатами Детри и др. [90], показавшими, что в основном испаряются молекулы Se_2 , Se_5 , Se_6 и Se_8 . Только при предельной чувствительности иногда удавалось обнаружить в небольших количествах ионы Se_4 и Se_9 . Интенсивность Se_3 в этих экспериментах оказалась ниже порога чувствительности.

При методе масс-спектрометрии с ионизацией электронным ударом возникают трудности с определением молекулярного состава из-за неопределенностей в вероятностях фрагментации. Чтобы обойти эти трудности, Детри и др. [90] воспользовались термодинамическими соотношениями, которые можно написать для электрохимического источника, создающего молекулярный пучок Se. Вероятность фрагментации исходных молекулярных ионов необходимо оценивать и в случае ионизации полем. На фиг. 29 представлены кривые зависимости интенсивностей ионов Se от напряженности поля. Они позволяют исключить несоответствующую действительности фрагментацию ионов. Потенциалы появления всех частиц от Se_2^+ до Se_8^+ почти одинаковы, так как их потенциалы ионизации различаются весьма не-

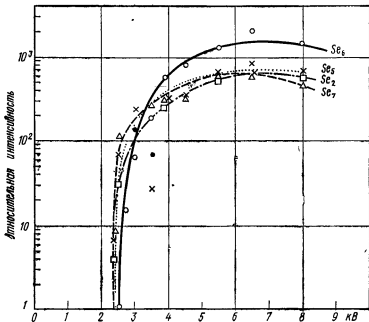


Фиг. 28 Молекулярное распределение испаренного Se_x при $x \leq 10$ [19].

Темные точки — кнудсеновское испарение, светлые — лэнгмюровское.

значительно. При повышенных полях ни для одного из легких ионов интенсивность не возрастает за счет более тяжелых, чего можно было бы ожидать при обычной зависимости вероятности распада сложных комплексов от поля (слабое уменьшение интенсивности для всех ионов вызвано ионно-оптическими свойствами прибора с 60° -ным магнитным полем).

На основании этих экспериментальных данных можно сказать, что все основные испаряющиеся молекулы, кроме Se_2 , должны иметь кольцевую структуру. По своей структуре газовые молекулы Se_x аналогичны молекулам неразветвленных углеводородов. Хотя связывающие орбитали у Se являются гибридами sp^2 с доминирующим вкладом p -орбиталей, обе группы соединений в добавление к цепочкам могут образовывать кольцевые структуры, если углы связей допускают существование замкнутого кольца без деформаций или лишь с незначительными деформациями. Если считать, что угол между связями в твердом селене равен $103-105^\circ$, то оказывается, что молекула Se_5 может образовать кольцо с малой деформацией, а Se_6 — совсем без деформаций. Подобно тому как это наблюдается в случае углеводородов, для молекул средних размеров (с 8 атомами)

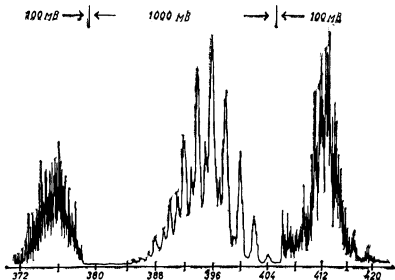


Фиг. 29. Зависимость интенсивности ионов Se_x^+ , образованных полем, от величины ΔU , пропорциональной напряженности поля ($\Delta U \leq 9$ кВ).

вероятность образования кольца снижается из-за уменьшения вероятности того, что окончания цепочек соприкоснутся. Следовательно, из циклических структур селена наибольшую интенсивность должны иметь молекулы Se_6 , Se_5 и Se_7 . Кольцо Se_5 особенно выгодно с кинетической точки зрения, а кольцо Se_6 — с термодинамической. Это согласуется и с наблюдающимися различиями между кнудсеновским и лэнгмюровским испарением.

Конденсация паров селена, усиленная полем, производит полную перестройку образующихся ионов. При конденсации паров селена на поверхности платинового эмиттера в условиях поля, недостаточно большого для испарения материала, наблюдалось образование зародышей и рост нитевидных кристаллов Se в направлении поля.

Образование нитевидных кристаллов можно наблюдать при помощи оптического микроскопа, и оно проявляется в изменении режима ионизации полем. Так, после образования нитевидных кристаллов разность потенциалов ΔU , необходимая для появления ионов исследуемого газа (например, циклогексана), намного меньше, чем для исходной чистой поверхности Pt. Это



Фиг. 30. Участок измеренного масс-спектра Se_x при $x = 4^{3/4}$, $x = 5$ и $x = 5^{1/4}$.

связано с уменьшением радиусов кривизны поверхности проводящих нитевидных кристаллов из Se. При обычных экспериментальных условиях эти кристаллы термически испаряются при температуре, близкой к 360 К. При более высоких температурах испытуемый газ ионизуется только при разности потенциалов ΔU , характерной для чистой платины.

Ионы, испаряемые полем с нитевидных кристаллов Se, резко отличаются от частиц, полученных из молекулярного пучка. В масс-спектре преобладают ионы Se_3^+ , а кроме того, наблюдаются молекулярные ионы Se_x^{n+} с $x/n = 7^{1/2}, 8^{1/2}, 9, 9^{1/2}, \dots, 13$, что свидетельствует об образовании двухзарядных частиц от Se_{15}^{2+} не менее чем до Se_{26}^{2+} (верхний предел масс, детектируемых измерительной системой). Более того, были зарегистрированы масс-сигналы с $x/n = 4^{1/4}, 4^{3/4}$ и т. д. За них ответственны четырехзарядные ионы от Se_{17}^{4+} до Se_{33}^{4+} , но в этом ряду наблюдался не весь набор частиц. На фиг. 30 приведен участок полученного масс-спектра вблизи значений $x/n = 4^{3/4}, 5, 5^{1/4}$, который показывает, что сигналы вблизи $M375$ и $M412$ обусловлены многозарядными ионами, а вблизи $M396$ — главным образом однозарядными молекулярными частицами. При испарении изотопов Se (от $M74$ до $M84$) теоретически должно наблюдаться распределение интенсивностей с определенной зависимостью

от заряда молекулярных ионов. Именно: «центр тяжести» ионной интенсивности на шкале масс для Se_5^{1+} , Se_{10}^{2+} и Se_{20}^{4+} должен находиться примерно в одном и том же месте, но ширина масс-сигналов этих частиц должна уменьшаться с ростом заряда. Расчеты на ЭВМ показали, что пики четырехзарядных молекулярных ионов должны иметь примерно вдвое меньшую ширину на шкале масс, чем однозарядных. На фиг. 30 мы видим, что разрешающийся масс-сигнал Se_5^+ (вблизи $M396$) имеет сателлиты при значениях $x/n = 4^{3/4}$ и $5^{1/4}$, ширина которых приблизительно в 2 раза меньше и которые полностью не разрешаются, как и должно быть при разрешающей способности используемого прибора.

Эти данные можно объяснить следующим образом. При комнатной температуре пары Se у поверхности эмиттера из Pt пересыщены (если материал не удаляется в результате ионизации полем). Поэтому селен конденсируется в твердую фазу. Но здесь есть одна особенность: в обычных условиях он осаждается в виде аморфной фазы, но присутствие электрического поля немедленно приводит к росту нитевидных кристаллов. Согласно известной теории зародышеобразования [91], присутствие электрического заряда (или поля) благоприятствует возникновению зародышей, а их рост, обусловленный, по-видимому, поверхностной миграцией, идет в направлении поля. При более сильных полях в результате десорбции или испарения полем удаляются поверхностные слои. Согласно теории этого явления [7], описывающей испарение лишь атомарных частиц, должны были бы наблюдаться лишь однозарядные ионы Se_1^+ . В случае же твердого селена испаряющиеся продукты сохраняют специфические свойства твердой фазы: испаряются целые блоки атомов решетки, скопившиеся на поверхности или образованные решеточными дефектами в Se.

Наиболее выделяющимся продуктом испарения в данных условиях (постоянное поступление молекул Se на поверхность нитевидного кристалла) являются ионы Se_5^+ . При испарении полем этот сигнал более интенсивен, чем сигнал ионов Se_5^+ при ионизации полем. Когда газовые молекулы падают на поверхность, должно происходить немедленное изменение размера молекул, вероятно, с временным включением их в решетку нитевидного кристалла. Высокая интенсивность сигнала Se_5^+ показывает, что поверхностные группы Se_5 имеют значительно большую поверхностную подвижность. Молекулярные соединения большей массы представляют собой части решетки селена, имеющие структуру цепочек. Причину разрыва связей в решетке Se могут быть большие механические растягивающие на-

пряжения, которые возникают в нитевидных кристаллах в присутствии поля (при 1 В/А около 400 Н/м^2). Известно [92], что механические напряжения приводят к образованию дефектов в кристаллической решетке селена. Это либо p -дефекты, либо возмущения ковалентных связей $\text{Se}-\text{Se}$. Кроме того, твердый селен обладает пьезоэлектрическими свойствами и дефекты могут возникать из-за электрострикции.

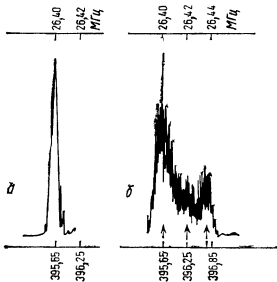
Тем фактом, что наблюдаются лишь дважды и четырежды (но не трижды) заряженные ионы, подтверждается предположение, что эти ионы образуются в результате реакции гетеролитического разрыва связи $\text{Se}-\text{Se}$. При этом электроны удаляются из заполненных орбиталей парами.

2. Испарение различных модификаций окисла мышьяка

Странский и Вольф [93] детально исследовали термическое испарение твердых тел, пользуясь в качестве рабочего вещества модификациями As_4O_6 . Для веществ с металлической или молекулярной решеткой коэффициент испарения обычно близок к единице, а энергия активации процесса испарения равна энтальпии испарения. Совершенно иное положение возникает, если перед испарением молекулы должен произойти разрыв ее химических связей в пределах кристаллической решетки. В этом случае энергия активации процесса может определяться разрывом этих связей, а коэффициент термического испарения оказывается намного меньшим единицы.

Такие случаи «нормального» и «аномального» испарения и были продемонстрированы на примере модификаций окисла мышьяка. Как кубический арсенолит, так и моноклинный клаудетит образованы из многогранников AsO_4 . В арсенолите четыре таких многогранника образуют насыщенную молекулу As_4O_6 ; подобные молекулы кристаллизуются в решетку типа алмаза. В клаудетите такие насыщенные молекулярные ячейки не найдены; вместо этого AsO_4 образуют двумерные сетки, которые кристаллизуются в моноклинную систему. Коэффициент термического испарения арсенолита равен единице, а клаудетита — 10^{-4} — 10^{-5} , так как в этом случае перед испарением должна быть разорвана связь $\text{As}-\text{O}$.

Чтобы выяснить механизм испарения, необходимо определить молекулярную структуру испаренных частиц этих двух кристаллических модификаций. Это уже пытались сделать интегральным методом микровесов [94]. Прямой ответ на этот вопрос дал метод ПИМС [95]. Так же, как и ранее в случае Se , исследовалось лэнгмюровское испарение окисла As с платинового эмиттера при разных температурах и электрических полях.



Фиг. 31. Участки измеренных масс-спектров арсенолита [95].

a — чистый эмиттер. *b* — эмиттер, покрытый конденсированным слоем. Вверху указаны резонансные частоты а внизу — соответствующие массы

Арсенолит во всех условиях испаряется исключительно в виде молекул As_4O_6 ($M = 396$) с правильным вкладом (1,2%) изотопа $M = 397$. При используемых напряженностях поля никакой фрагментации ионов As_4O_6^+ (с точностью до 0,1% интенсивности) наблюдать не удалось. Но как только создавались условия для конденсации As_4O_6 на поверхности эмиттера, масс-спектр значительно усложнялся.

При испарении обоих видов клаудетита (кристаллические пластины и иглы) также регистрировались в основном молекулы As_4O_6 , если испарение проводится при сравнительно высоких температурах, обеспечивающих достаточно большую интенсивность. Но в обоих случаях, и особенно в случае игольчатых кристаллов клаудетита, наблюдались продукты испарения, которые отличаются от термодинамически стабильных молекул As_4O_6 . В случае пластин клаудетита это в основном AsO ($M91$) и As_4 ($M300$), а в случае игольчатых кристаллов одним из продуктов испарения был As_2O_3 . Эти результаты согласуются с данными, полученными методом микровесов, и показывают, что при лэнгмюровском испарении клаудетита разрыв связи может происходить статистически с образованием продуктов, отличающихся от термодинамически стабильной газовой молекулы

As_4O_6 . И в случае клаудетита масс-спектр полностью изменяется, если молекулы получают возможность конденсироваться на платиновом эмиттере.

Изменения масс-спектра после образования конденсированных слоев окисла As показаны в случае арсенолита на фиг. 31 и в табл. 4. Можно отметить следующее. Во-первых, исходный

Таблица 4

Масс-спектр паров арсенолита при наличии конденсированного слоя окиси мышьяка на поверхности платинового эмиттера (температура печи испарителя мышьяка 350 К; температура платинового эмиттера 298 К)

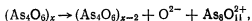
Массовое число	Химическая формула	Относительная интенсивность
396	$As_4O_6^+$, $As_8O_{12}^{2+}$	100
388	$As_8O_{11}^{2+}$	100
190	$As_4O_5^{2+}$	50
198	$As_4O_6^{2+}$	20
289	$As_3O_4^+$	10
487	$As_5O_7^+$, $As_{10}O_{14}^{2+}$	7
412	$As_4O_7^+$, $As_8O_{14}^{2+}$	5
342,5	$As_7O_{10}^{2+}$	4
495	$As_{10}O_{15}^{2+}$	4
91	AsO^+ , $As_2O_2^{2+}$	3
281	$As_6O_7^{2+}$	3
334,5	$As_7O_9^{2+}$	3
380	$As_4O_5^+$, $As_8O_{10}^{2+}$	3
404	$As_8O_{13}^{2+}$	3
503	$As_5O_8^+$, $As_{10}O_{16}^{2+}$	3

острый пик ионов основной молекулы (фиг. 31, а) по мере конденсации уширяется в сторону больших масс, а также возникают два новых максимума: $M_{396,5}$ и M_{397} (фиг. 31, б). Интенсивность этих дополнительных максимумов возрастает с увеличением фонового давления паров воды, которые служат источником протонов.

Во-вторых, происходят необычные реакции в смеси с калибровочным газом (обычно это был *n*-гептан). Молекулы

n-гептана также играют роль протонных доноров. Пока существует конденсированная пленка окисла мышьяка, образуются ионы $C_7H_{15}^+$ (M99); но после удаления слоя окисла регистрируется лишь обычный ион $C_7H_{16}^+$ (M100). Еще одно явление, связанное с конденсацией окисла мышьяка, заключается в повышении чувствительности к ртути, содержащейся в остаточных газах. Однозарядные ионы изотопов Hg^+ легко детектируются, если эмиттер покрыт слоем окисла, и практически не обнаруживаются в случае чистой Pt. Причина такого эффекта пока еще не выяснена.

В-третьих, слой окислов мышьяка создает ряд новых сигналов в масс-спектре (табл. 4), соответствующих ионизованным продуктам диэлектрической поверхностной фазы. Многие структуры, отмеченные в табл. 4, сопровождаются дополнительными сигналами, указывающими на реакции присоединения протона. В этом и есть причина уширения масс-сигналов, представленных на фиг. 31, б. В результате самодиссоциации, стимулированной полем, в слое $(As_4O_6)_x$ возникают ионы $As_8O_{12}^{2+}$. За максимум M396,5 ответственны продукты присоединения протонов $(As_8O_{12}H^{2+})$. Двухзарядные ионы образуются в основном при гетеролитическом разрыве связи, например при реакции



в которой образуется один из основных положительных ионов, перечисленных в табл. 4.

Иные ионы образуются полем из конденсированного клаудетита. В частности, наблюдается плохое совмещение многогранников As_4O_6 , когда к основному молекулярному иону M396 добавляются один, два или три атома кислорода. Это и понятно, так как разрыв связи As—O, который необходим в данном случае, может статистически добавлять кислород и тем атомам As, которые уже образовали термодинамически неустойчивое соединение.

Исследование процесса испарения твердых тел методом ПИМС показывает, что во многих случаях возможно определить молекулярную массу и структуру испаряющихся частиц. Однако из-за конденсации соединений на поверхности эмиттера возникают новые механизмы образования ионов. Процессы, протекающие в твердых электролитах на эмиттирующей поверхности, еще не очень ясны; это — новое интересное направление исследований.

В. Соединения азота на поверхности металлов

Когда появилась практическая возможность применения метода ПИМС для изучения поверхностей, одной из основных на-

учно-исследовательских проблем института Фрица Хабера было исследование механизма синтеза аммиака. Хотя этот процесс применяется в промышленном производстве почти 50 лет, детали механизма реакции между N_2 и H_2 еще нуждаются в выяснении. В этой связи и было решено применить ПИМС для идентификации соединений азота на поверхностях металлов, и в частности на поверхности железа.

Данный вопрос исследовался Шмидтом [96], анализировавшим взаимодействия NH_3 или смеси N_2-H_2 с поверхностью железного эмиттера. Такие опыты с применением ПИМС нельзя было проверить при тех высоких давлениях и температуре, при которых происходит синтез аммиака. Но наибольший интерес представлял вопрос о том, хемосорбируется ли азот и его водородные соединения в виде молекулярных N_2H_x ($x \leq 6$) или атомных NH_x ($x \leq 3$) комплексов, как это утверждается в литературе [97—98].

В экспериментальных условиях ПИМС при максимальном полном давлении газа 10^{-4} мм рт. ст. и при 300 К можно наблюдать ряд частиц. При взаимодействии NH_3 с поверхностью Fe помимо ионов NH_3^+ наиболее отчетливо выражены ионы NH_4^+ и $NH_3 \cdot NH_4^+$, причем их интенсивности зависят от напряженности поля. Это в известной степени аналогично результатам изучения масс-спектров ионов воды и может быть объяснено реакциями объединения молекул и протонного обмена, описанными ранее. С точки зрения механизма синтеза аммиака [99] особое значение имеет установленное этими опытами отсутствие в масс-спектре ионов NH_2^+ , NH^+ и H^+ . В частности, в ходе образования NH_4^+ в поверхностном слое должна была бы возрастать концентрация NH и NH_2 . Однако на деле реакции в поверхностном слое ведут к образованию продуктов, содержащих только молекулярный азот или его ассоциации с 3 или 4 атомами азота. Оценки же вероятности ионизации показывают, что NH должен был бы давать положительные ионы, если бы присутствовал на поверхности. Наблюдаемые в этих условиях ионы перечислены в табл. 5. Из этих данных следует, что хемосорбированные структуры с атомарным азотом отсутствуют. При десорбции поверхностных соединений возникает небольшое число ионов, содержащих Fe. Но и среди них комплексы с атомным азотом отсутствуют. Появление таких ионов, как $FeN_3H_n^+$, указывает на образование необычных поверхностных структур, которые в нейтральном состоянии при нулевом поле нестабильны. В то же время при ионизации полем в смеси N_2 и $3H_2$ обнаружены ионы N_2H^+ . По-видимому, их образование является результатом реакции протонного обмена, которая наиболее легко

Таблица 5

Ионы, образующиеся на железном эмиттере при взаимодействии с NH_3

Химическая формула	Относительная интенсивность	Химическая формула	Относительная интенсивность	Химическая формула	Относительная интенсивность
N_2^+	1,0	N_3^+	3,5	NH_3^+	$2,3 \cdot 10^4$
N_2H^+	$5,0 \cdot 10^3$	N_3H^+	2,5	NH_4^+	$1,0 \cdot 10^5$
N_2H_2^+	$3,5 \cdot 10^1$	N_3H_2^+	6,5	$\text{NH}_4^+ \cdot \text{NH}_3$	$2,85 \cdot 10^3$
N_2H_3^+	$1,0 \cdot 10^2$				
N_2H_4^+	$1,0 \cdot 10^1$	N_3H_4^+	1,5	N_4^+	1,2
N_2H_5^+	$3,3 \cdot 10^1$	N_3H_5^+	1,0	N_4H^+	1,0
FeN_2H_n^+ $n = 0,1, \dots, 6$	1,0—10,0	FeN_3H_n^+ $n = 0,1, \dots, 9$	1,0—10,0	FeN_4H_n^+ $n = 0,1, \dots, 12$	1,0—10,0

происходит при наличии следов паров воды. Поскольку рабочие условия ПИМС далеки от тех, которые отвечают равновесным концентрациям аммиака, вряд ли можно было бы обнаружить в этих условиях продукты реакции или предшествующие ей состояния.

Образование полевых ионов на железе может определяться законами химии этих комплексных ионов. Но имеются и другие данные, подтверждающие молекулярную форму адсорбции азота. Если сравнить масс-спектры, полученные при взаимодействии аммиака с эмиттерами из Pt и Fe, то в первом случае очень интенсивны многочисленные структуры с атомным азотом, такие, как PtN^+ . Это указывает на диссоциативный характер адсорбции азота на платине, чего не удалось обнаружить в случае железа. Одним из важных моментов в вопросе о диссоциативном или недиссоциативном механизме синтеза аммиака является высокая энергия связи молекул азота (энергия связи $\text{N} \equiv \text{N}$ равна 947 кДж/моль). Частичная гидрогенизация этой структуры $\text{N}_2 + x\text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 - \text{H}_{2x}$ снижает этот потенциальный барьер, так как, например, в гидразине связь $\text{H}_2\text{N} - \text{NH}_2$ составляет лишь приблизительно 250 кДж/моль, и диссоциация на поверхности металла заметно облегчается.

В этой связи интересно поведение гидразина как одного из возможных промежуточных продуктов в синтезе аммиака. Недавно было проведено исследование ионизации полем N_2H_4 на

поверхности платины [100]. Как обычно, для оценки стабильности ионизованных частиц необходимо провести сравнение продуктов ионизации полем и электронным ударом, что и сделано в табл. 6. В последнем случае при энергии электронов 70 эВ

Таблица 6

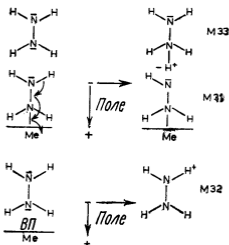
Сравнение масс-спектров, полученных при ионизации электронным ударом (ЭУ) и полем (П) при 298 К и $5 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. на платиновом эмиттере

Массовое число	Химическая формула	Относительная интенсивность		ΔH , кДж/моль
		ЭУ	П	
34	$^{15}\text{N } ^{14}\text{NH}_5^+$	0	0,7	
33	$\text{N}_2\text{H}_5^+ (^{15}\text{N } ^{14}\text{NH}_4)$	0,7	100	
32	N_2H_4^+	100	20	940
31	N_2H_3^+	43	10	970
30	N_2H_2^+	31	0,2	1160
29	N_2H^+	40	0,4	1315
28	N_2^+	21	0,3	1660
				1500 (по N_2)
19	H_3O^+		0,1	
18	$\text{NH}_4^+, \text{H}_2\text{O}^+$		4,0	
17	NH_3^+	26	1,0	936 (по NH_3)
16	NH_2^+	29	0,1	1460
15	NH^+	8		1560 (по NH)
14	N^+	5		
2	H_2^+	2,5		

Энтальпия образования ионов ΔH относится к мономолекулярным реакциям $\text{N}_2\text{H}_4 \rightleftharpoons \text{N}_a\text{H}_b^+ + \text{N}_c\text{H}_d + \text{H}_e$, где $a=2$ $b \leq 4$, $c=1$ $d \leq 2$ $e=2$

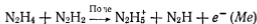
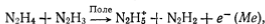
образуются все возможные фрагменты исходной молекулы N_2H_4 , кроме H^+ , с интенсивностями свыше 1% (для МЗ2 интенсивность принята равной 100%). В масс-спектре же, полученном при ионизации полем, имелись ионы, которые не могут считаться просто фрагментами исходной молекулы. В тех условиях, в которых был измерен масс-спектр, преобладали ионы, присоединившие протон (N_2H_5^+). Интенсивность свыше 1% имели лишь основной молекулярный ион, а также частицы N_2H_3^+ и NH_4^+ . Их токи зависели от напряженности поля и температуры.

Образование этих ионов можно объяснить следующими механизмами:



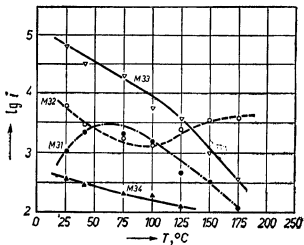
Адсорбция гидразина стабилизируется дополнительной энергией связи, даваемой внешним полем, благодаря большому дипольному моменту этой молекулы ($\sim 1,85 \cdot 10^{-18}$ СГСЭ). Для молекулы N_2H_4 , хемосорбированной одной из одинарных электронных пар, с центром заряда на расстоянии 2,5 Å от поверхности полевая энергия связи достигает 140 кДж/моль.

Ионы M33, дающие при комнатной температуре основной вклад в интенсивность ионизованных частиц, образуются в результате бимолекулярной реакции, вызванной полем. Может быть зарегистрирован и остаточный радикал M31. Как следует из температурных зависимостей интенсивностей ионов (фиг. 32), на чистой поверхности платины преобладает образование ионов N_2H_4^+ . Дополнительные бимолекулярные реакции



могут вызвать появление небольших количеств ионов M30, M29 и M28. Однако последние могут быть также образованы и при распаде возбужденных молекулярных ионов. Медленные процессы распада ($\sim 10^{-11}$ с) наблюдать не удавалось.

Температурная зависимость интенсивностей ионов дает и другую информацию о процессах, происходящих на поверхности платины. При увеличении температуры от 298 до 448 К интенсивность ионов N_2H_5^+ уменьшается на два порядка, что обуслов-



Фиг. 32 Температурная зависимость интенсивностей ионов при ионизации полем N_2H_4 на Pt [100].

лено экзотермическим характером адсорбции гидразина. Этой же причиной объясняется уменьшение интенсивности $N_2H_4^+$ при низких температурах, тогда как ее увеличение при температурах выше 373 К связано с прекращением бимолекулярных реакций: сигнал M32 растет за счет уменьшения M33. При исключительно быстрой поверхностной диффузии N_2H_4 эти молекулы будут успевать переходить в зону эффективной ионизации из других областей острия и давать вклад в полный ионный ток (особенно при высоких температурах). Радикал N_2H_3 , по-видимому, прочнее связан с поверхностью, и поэтому интенсивность соответствующих ионов при высоких температурах не возрастает.

При высокой температуре ожидалось последовательное появление продуктов каталитического разложения гидразина. Но как показывают данные табл. 7 и фиг. 32, ионные интенсивности возможных промежуточных и окончательных продуктов реакций оказались менее 1% (NH_2^+) или 0,5% ($N_2H_2^+$, N_2H^+ и N_2^+), а одного из предполагаемых промежуточных образований (NH_2^+) — даже менее 0,1%. Специальные же измерения вероятностей ионизации при разных напряженностях электрического поля заставляют сделать вывод, что все эти комплексы, если они присутствуют на поверхности, должны эффективно ионизоваться.

Таблица 7

Идентификация продуктов ионизации полем при взаимодействии N_2H_4 с платиновым эмиттером при 473 К

Массовое число	Химическая формула	Относительная интенсивность
34	$N_2H_6^+$	1,75
33	$N_2H_5^+$	100,0
32	$N_2H_4^+$	14,4
31	$N_2H_3^+$	2,73
30	$N_2H_2^+$	0,7
29	N_2H^+	0,58
28	N_2^+	0,35
18	NH_4^+	12,2
17	NH_3^+	1,9
16,5	$N_2H_5^{2+}$	0,12
16	$N_2H_4^{2+}(NH_2^+)$	0,09
15,5	$N_2H_3^{2+}$	0,09
15	$N_2H_2^{2+}(NH^+)$	0,07
14,5	N_2H^{2+}	0,05
14	N^+	0,07

При помощи высокочувствительной аппаратуры было проведено сравнение продуктов реакции в области масс от N_2 до N_2H_6 с продуктами в интервале от N до NH_4 . Ассоциативные ионы типа $N_2H_4 \cdot NH_4^+$, $N_2H_4 \cdot N_2H_5^+$ или $N_2H_4 \cdot H_2O^+$ (из возможных следов воды) не удалось зарегистрировать. В этих опытах образовывался аммиак и наблюдались ионы NH_3^+ и NH_4^+ . Интенсивность ионов азота ($M28$) была очень малой, так как он, вероятно, сразу же десорбировался. Сигналы малой интенсивности в диапазоне от $M14$ до $M16$ обусловлены в основном двухзарядными ионами, на что указывает присутствие сигналов с полуцелой массой. При более высоких давлениях гидразина можно было зарегистрировать также ионы $N_2H_2^+$.

Измерения, проведенные при еще более сильных полях, заставили отказаться от предположения, что возможные поверхностные амиды, имидазы и нитриды десорбируются полем лишь

в виде ионных комплексов с металлом. Структуры типа $Pt \cdot NH_2$, $Pt-NH$ или $Pt-N$, которые в принципе могли бы возникать вследствие испарения полем платины, не наблюдались.

На основе изложенных экспериментальных данных был сделан вывод, что поверхностные амиды, ими́ды или нитриды не могут быть промежуточными продуктами разложения гидразина. Отсутствие перемешивания изотопов азота при реакции в смесях $^{14}NH_2 \cdot ^{14}NH_2$ с $^{15}NH_2 \cdot ^{15}NH_2$ на поверхности железа требует того же объяснения [101]. Точно так же Эртл и Торнау [102] пришли к выводу, что, как и в случае палладия, определяющей является реакция $N_2H_4 \rightarrow N_2H_3 + H$.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор признателен Г. Абенду, Д. Коке, В. А. Шмидту и Н. Тимму за ценное обсуждение, а также Немецкому научно-исследовательскому обществу и сенатору по экономике (Западный Берлин, фонды ERR) за поддержку работы, выполненной в Институте Фрица Хабера Общества Макса Планка.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Oppenheimer J. R.*, Phys. Rev., **31**, 66 (1928).
2. *Lanczos C. Z.*, Zs. Phys., **62**, 28, (1930); **65**, 518 (1930); **68**, 204 (1931).
3. *Müller E. W.*, Zs. Phys., **131**, 136 (1951).
4. *Inghram M. G., Gomer R.*, Journ. Chem. Phys. **22**, 1279 (1954).
5. *Inghram M. G., Gomer R.*, Zs. Naturforsch., A **10**, 863 (1955).
6. *Beckey H. D.*, Field Ionization Mass Spectrometry, Pergamon Press, Oxford, 1971.
7. *Müller E. W., Tsong T. T.*, Field Ion Microscopy, Principles and Application, American Elsevier, New York, 1969. (Имеется перевод: Мюллер Э., Цонг Т., Автононная микроскопия (Принципы и применения). — М.: Металлургия, 1972.)
8. *Ehrlich G.*, Advan. Catal., **14**, 255 (1963).
9. *Gomer R.*, Field Emission and Field Ionization, Harvard University Press, Boston, 1961.
10. *Beckey H. D.*, Angew. Chem., **81**, 662 (1969).
11. *Robertson A. J. B.*, Journ. Sci. Instrum., **7**, 321 (1974).
12. *Robertson A. J. B.*, в книге: International Review of Science, vol. 5, ed. A. Maccoll, Butterworth, London, 1972, p 103.
13. *Block J. H.*, Advan. Mass. Spectrom., **6**, 109 (1974).
14. *Debye P.*, Polar Molecules, Reinhold, New York, 1929 (Имеется перевод: Дебай П. Полярные молекулы. — М. — Л.: ГНТИ, 1931.)
15. *Beckey H. D.*, в книге: Proc. Int. Congr. Anal. Chem. (San Francisco, August 1973).
16. *Müller E. W.*, Advan. Electron Electron Phys., **13**, 83 (1960). (Имеется перевод: Мюллер Э. В. — УФН, **77**, 481, 1962.)
17. *Bowkett K. M., Smith D. A.*, Field Ion Microscopy, North-Holland, Amsterdam, 1970.

18. *Beckey H. D., Hiet E., Mass A., Migahed M. D., Ochterbeck E.*, Int. Journ. Mass Spectrom. Ion Phys, 3, 161 (1969).
19. *Saure H., Block J. H.*, Int. Journ. Mass Spectrom. Ion Phys, 7, 145, 157 (1971).
20. *Schmidt W. A., Frank O., Block J. H.*, Surface Sci., 44, 185 (1974).
21. *Beckey H. D., Schulten H. R.*, Angew. Chem, 87, 100 (1975)
22. *Utsumi T., Nishikawa O.*, Journ. Vac. Sci. Technol., 9, 477 (1972).
23. *Martin A., Block J. H.*, Messtechnik, 5, 149 (1973).
24. *Paul W., Reinhard H. P., von Zahn U.*, Zs. Phys., 152, 163 (1958).
25. *Heinen H. J., Hötzel Ch., Beckey H. D.*, Int. Journ. Mass Spectrom. Ion Phys, 13, 55 (1974).
26. *Beckey H. D., Knöppel H., Metzinger G., Schulze P.*, Advan Mass Spectrom., 3, 35 (1966).
27. *Hindennack P., Block J. H.*, Ber. Bunsenges. Phys Chem, 75, 993 (1971).
28. *Müller E. W., Panitz J. A., McLane S. B.*, Rev. Sci. Instrum., 39, 83 (1968). (Имеется перевод: ПНИ, 1968, № 1, с. 85)
29. *Thimm H.*, Diplomarbeit, Frie Universität, Berlin, 1969.
30. *Röllgen F. W., Beckey H. D.*, Messtechnik, 5, 115 (1972).
31. *Jason A. J.*, Phys Rev, 156, 266 (1967).
32. *Goldenfeld I. V., Korostyshevsky I. Z., Mischanchuk B. G.*, Int. Journ. Mass Spectrom. Ion Phys, 13, 297 (1974)
33. *Müller E. W., Krishnaswamy S. V.*, Surface Sci., 36, 29 (1973).
34. *Schmidt W. A., Frank O.*, Int. Journ. Mass Spectrom. Ion Phys, 2, 399 (1969).
35. *Qultzow W., Block J. H.*, Zs. Angew. Phys., 31, 193 (1971).
36. *Beckey H. D.*, Zs. Naturforsch., A14, 712 (1959).
37. *Schmidt W. A.*, Zs. Naturforsch., A19, 318 (1964).
38. *Beckey H. D.*, Zs. Naturforsch., A15, 822 (1960).
39. *Ehrlich G., Hudda F.*, Phil. Mag, 8, 1587 (1963)
40. *Tsong T. T., Müller E. W.*, Journ. Appl. Phys., 37, 3065 (1966).
41. *Nishikawa O., Müller E. W.*, Journ. Appl. Phys., 35, 2806 (1964).
42. *Bassett D. W.*, Brit. Journ. Appl. Phys., 18, 1753 (1967).
43. *Block J. H.*, Zs. Phys. Chem (N. F.), 64, 199 (1969).
44. *Prock A., McConkey G.*, Topics in Chemical Physics (based on the Harvard Lecture of P. Debye), Elsevier, Amsterdam, 1962.
45. *Bell A. E., Swanson L. W., Reed D.*, Surface Sci., 17, 418 (1969).
46. *Schmidt W. A., Frank O., Block J. H.*, Ber. Bunsenges. Phys Chem, 75, 1240 (1971).
47. *Knor Z., Müller E. W.*, Surface Sci, 10, 21 (1968).
48. *Knor Z.*, Advan. Catal., 22, 51 (1972).
49. *Lewis R. L., Gomer R.*, Surface Sci, 26, 197 (1971).
50. *Röllgen F. W., Beckey H. D.*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem, 75, 988 (1971).
51. *Röllgen F. W., Beckey H. D.*, Zs. Naturforsch., A29, 230 (1974).
52. *Beckey H. D.*, Zs. Naturforsch., A17, 1103 (1962).
53. *Speier F., Heinen H. J., Beckey H. D.*, Messtechnik, 4, 147 (1972).
54. *Block J. H.*, Zs. Phys. Chem (N. F.), 39, 169 (1963).
55. *Drechsler M.*, Angew. Chem., 79, 987 (1967).
56. *Tsong T. T., Müller E. W.*, Phys. Rev. Lett., 25, 911 (1970); Journ. Chem. Phys., 55, 2884 (1971).
57. *Röllgen F. W., Beckey H. D.*, Surface Sci, 23, 69 (1970); 26, 100 (1971).
58. *Block J. H.*, в книге: Proc 2nd Int. Congr. Solid Surface (Kyoto, March 1974), North-Holland, Amsterdam, 1976.
59. *Czanderna A. W.*, Journ. Phys. Chem, 68, 2765 (1964).
60. *Kilty P. A., Rol N. C., Sachtler W. M. H.*, в книге: Proc 5th Int. Cong. Catal., ed. J. Hightower, Vol 2, North-Holland, Amsterdam, 1973, p. 929.

61. Czanderna A. W., *Thin Solid Films*, **12**, 521 (1972).
62. Janssen M. M. P., Moolhuysen J., Sachtler W. M. H., *Surface Sci.*, **33**, 625 (1972).
63. Czanderna A. W., Frank O., Schmidt W. A., *Surface Sci.*, **38**, 129 (1973).
64. Czanderna A. W., Chen S. C., Blegen J. R., *Journ. Catal.*, **33**, 163 (1974).
65. Bergmann K., Eigen M., DeMayer L., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **67**, 819 (1963).
66. Block J. H., *Zs Naturforsch.*, **A18**, 952 (1963).
67. Block J. H., Moentack P. L., *Zs. Naturforsch.*, **A22**, 811 (1967).
68. Schmidt W. A., Frank O., Block J. H., в книге: *Abstr. 21st Field Emission Symp (Marseilles, July 1974)*
69. Müller E. W., *Phys. Rev.*, **103**, 618 (1956).
70. Müller E. W., Tsong T. T., в книге: *Progr. Surface Sci.*, ed S Davison, Vol 3, Pergamon, Oxford, 1973, pp 1—173. (Готовится перевод в изд-ве Наука.)
71. Brandon D. G., *Surface Sci.*, **3**, 1 (1965)
72. Tsong T. T., *Journ. Chem Phys.*, **54**, 4205 (1951)
73. McKinstry D., *Surface Sci.*, **29**, 37 (1972).
74. Langmuir I., Kingdon K. H., *Phys. Rev.*, **34**, 129 (1929)
75. Scheer M. D., *Journ Res Nat Bur. Stand.*, **A74**, 37 (1970).
76. Ионов Н. И. — ЖТФ, **39**, 716, 721 (1969); Зандберг Э Я, Ионов Н И Поверхностная ионизация — М: Наука, 1969; Зандберг Э. Я. — ЖТФ, **44**, 1809 (1974).
77. Block J. H., Zei M. S., *Surface Sci.*, **27**, 419 (1971).
78. Pickert P. E., Rabo J. A., Dempsey E., Schomaker V., в книге: *Proc. 3rd Int Congr Catal.*, Vol 1, 1964, p 714.
79. Venuto P. J., Hamilton L. A., Landis P. S., *Journ. Catal.*, **5**, 489 (1966).
80. Türkevich J., Nozaki F., Stamires D. N., в книге: *Proc. 3rd Int. Congr. Catal.*, Vol 1, 1964, p. 586
81. Karge H. G., *Surface Sci.*, **40**, 157 (1973)
82. Zei M. S., *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, **78**, 443 (1974).
83. Davis P. R., Bechtold E., Block J. H., *Surface Sci.*, **45**, 585 (1974)
84. Block J. H., в книге: *Proc. 5th Int. Congr. Catal.*, Vol. 1, 1973, P E91.
85. Гольденфельд И. В., Назаренко В. А., Покровский В. А. — ДАН СССР, **161**, 861 (1965).
86. Anway A. R., *Journ Chem Phys*, **50**, 2012 (1969).
87. Röllgen F. W., Beckey H. D., *Surface Sci.*, **27**, 321 (1971)
88. Onsager L., *Journ Chem Phys*, **2**, 599 (1934)
89. Berkowitz J., Chupka W. A., *Journ Chem Phys.*, **45**, 4289 (1966)
90. Detry D., Drowart J., Goldfinger P., Keller H., Rickert H., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **72**, 1054 (1968).
91. Volmer M., в книге: *Kinetik der Phasenbildung*, Dresden, Hsgb Th. Steinkopff, Leipzig, 1939.
92. Stuke J., *Phys Status Solidi*, **6**, 441 (1964).
93. Stranski I. N., Wolff G., *Zs Elektrochem*, **53**, 1 (1949); Becker K. A., Plieth K., Stranski I. N., *Progr Inorg Chem*, **4**, 1 (1962).
94. Becker K. A., Forth H. J., Stranski I. N., *Zs. Elektrochem.*, **64**, 373 (1960).
95. Becker K. A., Block J., Saure H., *Ber Bunsenges Phys. Chem*, **75**, 406 (1971)
96. Schmidt W. A., *Angew Chem*, **80**, 151 (1968)
97. Ozaki A., Taylor H., Boudart M., *Proc Roy Soc London, Ser A*, **258**, 47 (1960)
98. Logan S. R., Philip J., *Journ Catal*, **11**, 1 (1968)
99. Brill R., *Ber Bunsenges Phys Chem*, **75**, 455 (1971)
100. Block J., *Zs. Phys Chem. (N F)*, **82**, 1, (1972)
101. Block J., Schulz-Ekloff G., *Journ Catal*, **30**, 327 (1973).
102. Ertl G., Tornau J., *Zs Phys Chem.*, **93**, 109 (1974).

ИНФРАКРАСНАЯ ОТРАЖАТЕЛЬНО-АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

*Х. Томпкинс (H. G. Tompkins)**

1. ВВЕДЕНИЕ

Инфракрасная (ИК) спектроскопия уже много лет известна как метод исследования структуры молекул. Она применяется главным образом при исследовании газов, а также тех жидкостей и твердых тел, которые прозрачны в ИК-области спектра. Металлы же непрозрачны для ИК-излучения. Дело в том, что свободные электроны, наличие которых характерно для металлов, точно следуют за всеми колебаниями электрического поля и не позволяют ему проникать в металл на сколько-нибудь значительную глубину. В связи с необходимостью в исследовании молекул, адсорбированных на поверхности металлов, и тонких пленок на их поверхности были предприняты многочисленные попытки найти метод наблюдения ИК-спектров частиц, находящихся на поверхностях металлов.

С точки зрения физики поверхности ИК-излучение представляет собой прекрасный способ зондирования с минимальным возмущением поверхности. Почти все другие способы зондирования поверхности, например электронами, ионами или фотонами ультрафиолетовой части спектра, связаны с десорбцией, перестройкой или полным разрушением поверхности. Инфракрасное же излучение вызывает лишь колебания молекул с небольшими энергиями.

Разработано несколько разных методов получения спектров молекул на металлических поверхностях. В классических работах Эйшенса и др. [1, 2] описан метод, при котором очень мелкие частицы металла вводятся в инертную среду из кварцевых шариков. На этих частицах адсорбируются молекулы газа. Так как кварц прозрачен для излучения, а частицы металла намного меньше длины волны, для получения спектров адсорбированных молекул может быть применен обычный метод абсорбционной ИК-спектроскопии.

Были разработаны и другие способы получения спектров частиц малых размеров, такие, как испарение металла в среде из масла

* Bell Laboratories, Columbus, Ohio, U S A.

[3] или в атмосфере инертного газа [4], в результате чего получается слой с очень развитой поверхностью, напоминающий сажу. Проводилась работа и с металлическими пленками, настолько тонкими, что они пропускают ИК-излучение и можно получить их спектр [5].

Все такие методы неудовлетворительны, поскольку они не дают характеристик самой поверхности металла. Чистота при таких методах сомнительна, и невозможно исследование монокристаллов. Поэтому желательно использовать массивный образец, площадь поверхности которого приблизительно равна его геометрической площади (в отличие от порошка, пористость которого значительно увеличивает эту поверхность) и поверхность которого допускает очистку и проведение исследования иными методами диагностики поверхности.

При этом сама собой напрашивается мысль об измерении отражения. В данном направлении была проведена работа, и в настоящее время ИК-спектроскопия применяется для исследования поверхности. В данной главе мы изложим метод получения ИК-спектров молекул или тонких пленок на поверхности металла. Гринлер и др. [6] назвали его отражательно-абсорбционной (ОА) спектроскопией, поскольку он дает спектр поглощения отраженного излучения. Он принципиально отличается от спектроскопии отражения [7], которая применяется для измерения оптических констант металлов.

Помимо методики, мы изложим теорию явления, рассмотрим конструкцию некоторых используемых на практике приборов, приведем ряд примеров применения и остановимся на вопросе о границах применимости метода. Интенсивность полос ИК-поглощения невелика, так как в процессе принимает участие лишь небольшое число молекул, а поэтому будут рассмотрены способы усиления этих слабых полос.

Мы надеемся, что, прочтя эти главы, читатель будет в состоянии решить, подходит ли данный метод для решения стоящей перед ним задачи.

II. ТЕОРИЯ

A. История

Отдельные попытки получить ИК-спектры очень тонких пленок (моноатомных слоев газа) на поверхностях металлов предпринимались давно [8—10]. Как правило, используемые углы падения лежали в интервале от 45 до 70°, а в одном случае было применено почти нормальное падение (до 30 отражений). Основным недостатком этих работ была малая интенсивность полос (низкое отношение сигнала к шуму), и они по большей

части были неудовлетворительны. С появлением адекватной теории метода стало ясно, почему эти первые попытки не имели успеха.

Б. Однократное отражение

Теория метода была разработана в основном Фрэнсисом и Эллисоном [11] и Гринлером [12, 13]. В работах этих авторов проблема сводится к задаче о граничных значениях; рассматриваемая модель представлена на фиг. 1. Здесь мы пользуемся обозначениями Гринлера [12], и там, где речь идет о работе Фрэнсиса и Эллисона, мы соответствующим образом изменили их обозначения. На фиг. 1 стрелкой E_2^+ , например, представлена электромагнитная волна, равная сумме всех многократно отраженных волн в этом слое, идущих в направлении стрелки. Задача должна решаться отдельно для излучения, поляризованного параллельно плоскости падения, и для излучения, поляризованного перпендикулярно ей.

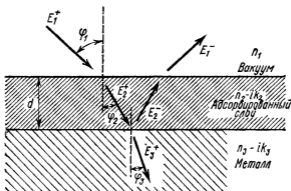
На опыте измеряются, конечно, величины E_1^+ и E_1^- или (чаще всего) коэффициент отражения (отражательная способность) R , который определяют как

$$R = \left(\frac{E_1^-}{E_1^+} \right)^2, \quad (1)$$

т. е. как отношение интенсивности отраженного излучения к интенсивности падающего. Толщина адсорбированного слоя обозначена через d , величина φ — угол падения, а n и k — оптические константы.

1. Качественная картина

Прежде чем переходить к расчету величины R , попробуем представить себе, что мы можем получить. Пренебрежем вначале поверхностной пленкой. Напряженность электрического поля E вблизи поверхности определяется наложением входящей и выходящей волн. При нормальном падении сдвиг по фазе между ними равен 180° , в результате чего складывающиеся волны образуют стоячую волну с узлом в непосредственной близости от поверхности металла. Поэтому вблизи этого узла напряженность поля E в пленке (или образце) чрезвычайно мала, а следовательно, заметного взаимодействия между полем и пленкой происходить не будет и ИК-спектр в этих условиях получить невозможно. Но положение не столь безнадежно, как может показаться. Фазовый сдвиг при отражении зависит от угла падения, и возможно, что при некоторых углах падения



Фиг. 1. Схема к задаче о граничных условиях для тонкого слоя на поверхности металла

напряженность поля E достаточно велика для заметного взаимодействия с адсорбированным слоем или тонкой пленкой. Ниже мы увидим, что это действительно так.

2. Расчет

Коэффициент отражения R [формула (1)] определяется оптическими параметрами пленки и металла, которые зависят от длины волны, и углом падения. Но нас обычно больше интересует разность значений R при наличии пленки на поверхности металла и в ее отсутствие. Поэтому обычно и вычисляют указанную разность значений R .

Мы будем рассматривать только излучение, поляризованное параллельно плоскости падения, так как Гринлер [12] показал, что свет, поляризованный перпендикулярно этой плоскости, не взаимодействует с адсорбированным слоем. Фрэнсис и Эллисон [11] ввели величину ΔR , которую мы будем обозначать через ΔR_{FE} , чтобы отличить ее от другой величины, обозначаемой в работе Гринлера символом ΔR . Они определили ΔR_{FE} так:

$$\Delta R_{FE} = \frac{R_1 - R}{R_1}, \quad (2)$$

где R_1 — коэффициент отражения в случае, когда пленки нет (т. е. когда $n_2 = n_1$, $k_2 = 0$).

Воспользовавшись результатами Фрая [14], они получили выражение

$$\Delta R_{FE} = \frac{16\pi d \cos \varphi}{\lambda} \left(\frac{k_2 \sin^2 \varphi}{n_2^3 \cos^2 \varphi} - \frac{n_3 F(n_2, \varphi)}{k_3^3 \cos^4 \varphi} \right), \quad (3)$$

где $F(n_2, \varphi)$ — функция переменных n_2 и φ , по порядку величины равная единице. Выражение (3) справедливо при следующих условиях:

$$0 \leq \varphi \leq 80^\circ, \quad k_3^2 \gg n_2^2, \quad k_3^2 \cos^2 \varphi \gg 1.$$

Эти условия удовлетворительно выполняются для материалов с большим коэффициентом отражения, таких, как медь или золото. Но они не выполняются для многих других металлов и исключают углы падения, превышающие 80° . (Ниже мы покажем, что тем самым исключается значительная область, представляющая интерес.)

Преобразуем равенство (3) дальше, помня об ограничениях его применимости. В случае хорошо отражающих материалов второй член в скобках почти при всех углах падения составляет менее 10% первого. Поэтому мы пренебрежем им в равенстве (3) и получим

$$\Delta R_{FE} = \frac{4 \sin^2 \varphi}{n_2^3 \cos \varphi} \frac{4\pi k_2}{\lambda} d. \quad (4)$$

Если ввести часто встречающееся обозначение $\alpha = 4\pi k_2/\lambda$, то выражение (4) примет вид

$$\Delta R_{FE} = \frac{4 \sin^2 \varphi}{n_2^3 \cos \varphi} \alpha d, \quad \text{или} \quad \frac{R_1 - R_2}{R_1} = \frac{4 \sin^2 \varphi}{n_2^3 \cos \varphi} \alpha d. \quad (5)$$

Чтобы уяснить себе смысл этого выражения, рассмотрим закон Бера для прохождения излучения: $I = I_0 e^{-\alpha d}$. При очень слабом поглощении ($\alpha d \ll 1$) он записывается в виде

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d} \approx 1 - \alpha d, \quad \text{или} \quad \frac{I_0 - I}{I_0} \approx \alpha d, \quad (6)$$

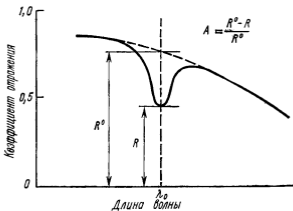
так что величины ΔR_{FE} и $[(4 \sin^2 \varphi)/n_2^3 \cos \varphi] \alpha d$ для поглощения с отражением соответствуют величинам $(I_0 - I)/I_0$ и αd в законе Бера. Следовательно, множитель перед αd есть коэффициент усиления, даваемого опытами по отражению по сравнению с измерениями на прохождение.

Формулы (4) и (5) получены в весьма ограничивающих предположениях. Они дают аналитическое выражение, которым можно пользоваться в тех случаях, когда не требуется большая точность. Его преимущество в простоте и наглядности.

Гринлер [12] провел полный расчет без каких-либо ограничивающих предположений. Он ввел коэффициент A в виде

$$A = \frac{R^0 - R}{R^0}, \quad (7)$$

где R^0 — значение величины R при $k_2 = 0$.



Фиг. 2. Определение коэффициента поглощения A Гринлера [12].

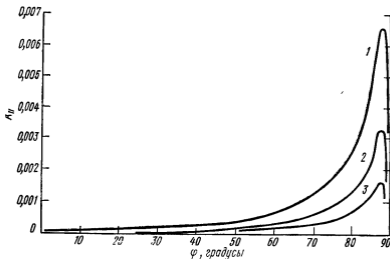
Этот коэффициент аналогичен величине ΔR_{FE} в расчетах Фрэнсиса и Эллисона, но только R_1 в формуле (2) — это значение величины R при $k_2 = 0$ и $n_2 = n_1$ (т. е. в отсутствие пленки). Если же ввести R^0 так, как это сделал Гринлер, то можно определять величину A для однократного отражения по графику, представленному на фиг. 2.

Когда весь расчет проводится без упрощающих предположений, компактного выражения, имеющего простой физический смысл, получить не удастся. Но задача легко может быть решена на ЭВМ, причем решение пригодно при всех углах падения как для хорошо, так и для плохо отражающих материалов.

Гринлер [12] исследовал влияние параметров φ , d , n_2 , k_2 , n_3 и k_3 на величину A . Все они, кроме n_3 , существенно изменяют A . За дальнейшими подробностями мы отсылаем читателя к статье Гринлера [12]. Роль параметра φ особенно существенна при планировании эксперимента, и поэтому мы уделим ему больше внимания. На фиг. 3 представлен график зависимости A от φ . Поглощение максимально при угле падения 88° . Из графика ясно, почему первоначальные эксперименты, проводившиеся при 45° и даже 60° , были не особенно успешными. Очевидно, что если измерения проводятся при одном угле падения, то он должен быть равен 88° .

В. Усиление полосы поглощения

Если бы полоса поглощения, полученная на стандартном ИК-оборудовании для однократного отражения, была достаточно сильной, чтобы обеспечить простое ее измерение, проблемы, которая рассматривается в данном разделе, не существовало



Фиг. 3. Зависимость коэффициента поглощения для параллельной поляризации $A_{||}$ от угла падения φ при трех значениях d/λ [12]

$n_1=1,0$, $n_2=1,3$; $n_3=3,0$, $k_2=0,1$, $k_3=30,0$; кривая 1 — при $d/\lambda=0,0002$, кривая 2 — при $d/\lambda=0,0001$; кривая 3 — при $d/\lambda=0,00005$.

бы. К сожалению, иногда из-за малого количества поглощающих частиц это не так и приходится изыскивать какие-либо средства усиления. Для данного образца в принципе существуют два метода усиления выходного сигнала спектрометра для того, чтобы полосы поглощения были достаточно интенсивными для измерения¹⁾. Это — растяжение шкалы и увеличение числа отражений.

1. Растяжение шкалы

Растяжение шкалы — сравнительно простой метод, хотя некоторые его тонкости часто непонятны для неспециалистов. Мы будем рассматривать стандартный двухлучевой спектрометр с оптической компенсацией, выпускаемый промышленностью. Растяжение шкалы означает лишь то, что малая часть вертикальной шкалы растягивается на всю ее длину. Почти во всех приборах имеется переключатель верхнего предела шкалы, и поворотом пары ручек можно растянуть шкалу в 20 раз. Другой способ растяжения шкалы, которым часто пользуются (иногда не сознавая, что это всего лишь растяжение шкалы), —

¹⁾ Имеется в виду увеличение отношения полезного сигнала к уровню шума. — Прим. ред.

уменьшать интенсивность излучения в эталонном пучке стандартного двухлучевого спектрометра. Главное, что нужно иметь в виду при методе растяжения шкалы, это то, что, хотя уровень сигнала в полосе поглощения повышается, во столько же раз повышается и уровень шумов; следовательно, растяжение шкалы должно сочетаться с какими-либо мерами по уменьшению шумов. Увеличение отношения сигнала к шуму путем усреднения спектра при помощи ЭВМ или путем применения синхронных усилителей — вопрос особый и здесь рассматриваться не будет. (Это требует специального оборудования, кроме обычного спектрометра, и может оказаться необходимым лишь в случае очень слабого поглощения.) В стандартном же спектрометре самом по себе можно уменьшать уровень шумов разными способами¹⁾. Шум пера n самописца двухлучевого спектрометра с компенсацией дается формулой [16]

$$n = \frac{c}{\omega} \sqrt{\frac{g}{\tau T_r}}, \quad (8)$$

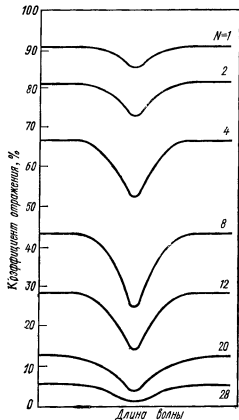
где ω — ширина щели монохроматора, g — коэффициент усиления, τ — постоянная времени усилителя, T_r — пропускание для эталонного луча (равное единице для невозмущенного пучка в области, свободной от атмосферного поглощения) и c — коэффициент пропорциональности. Следовательно, чтобы снизить уровень шумов, нужно увеличить ω и T_r , и уменьшить g . Кроме того, уровень шумов снижается при увеличении энергии в луче (она существенно увеличивается уже при увеличении ширины щели ω). Энергию луча можно увеличить, если перевести ИК-источник в режим большей яркости. Хотя при работе в таком режиме уменьшается его срок службы, опыт показывает, что это вполне окупается.

Хотя метод растяжения шкалы с подавлением шумов обычно подробно не рассматривают, это один из реальных путей получения измеримой полосы поглощения.

2. Многократные отражения

Может показаться, что если одно отражение хорошо, то два — лучше. Это действительно так, но до известного предела. Увеличение числа отражений — еще один метод усиления полосы поглощения. Однако при таком методе имеется ряд тонкостей. На первый взгляд кажется, что следовало бы увеличить число отражений настолько это возможно. Но это неверно, как мы увидим ниже.

¹⁾ См., например, [15].



Фиг. 4 Примерный вид полосы поглощения после разного числа отражений N [12].

Для ясности обозначим коэффициенты для однократного отражения через R , R^0 и т. д., а для многократного — через T , T^0 и т. д. Тогда мы имеем $T = R^N$, $T^0 = (R^0)^N$ и т. д., где N — число отражений. Величины T и T^0 могут быть определены по записи самописца, а величины R и R^0 (кроме тех, которые соответствуют $N = 1$) необходимо рассчитать. Коэффициенту A [формула (7)] соответствует величина $(T - T^0)/T^0 = [(R^0)^N - R^N]/(R^0)^N$. Она приблизительно равна глубине полосы, деленной на уровень фона, и ее можно определить непосредственно по спектру. Если было бы достаточно усилить эту величину, то чем больше было бы число отражений, тем лучше был бы спектр. Но нам нужно повысить отношение сигнала к шуму [13]. В данном случае сигнал равен $T - T^0$, т. е. ΔT , а не R и не T , так что нам нужно увеличить отношение $[(R^0)^N - R^N]/\text{шум}$.

Что же касается этой величины, то очевидно, что существует оптимальное число отражений, выше которого отношение сигнала к шуму уменьшается. Примерная форма полосы поглощения после разного числа отражений показана на фиг. 4. Уровень шума же одинаков для всех представленных здесь спектров. Если бы отражение происходило без потерь, как в спектроскопии внутреннего отражения, то полоса становилась бы все глубже (т. е. разность $T - T^0$ монотонно увеличивалась бы). Но в металлах фон уменьшается (даже если пленки нет) и в конце концов T^0 начинает уменьшаться быстрее, чем T , так что и отношение

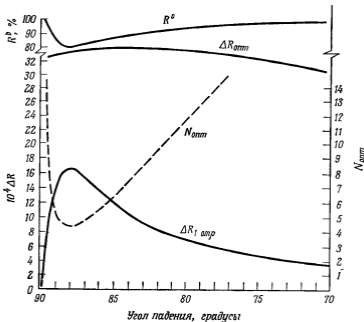
$$\frac{T - T^0}{\text{шум}} = \frac{(R^0)^N - R^N}{\text{шум}}$$

начнет уменьшаться. Гринлер [13] показал, что это происходит, когда $T^0 = 1/e$. Оптимальное число отражений $N_{\text{опт}}$ зависит от оптических свойств металла, но, вообще говоря, не зависит от свойств пленки.

Томпкинс и Гринлер [17], а также Коттке и др. [18] экспериментально показали, что оптимальное число отражений действительно существует и число N , взятое из опыта, в самом деле хорошо согласуется с теоретическими предсказаниями. Недавно Гринлером были составлены таблицы оптимального числа отражений для нескольких металлов в зависимости от угла падения. Для примера на фиг. 5 представлены такие данные для меди. Обозначим разность $(R^0)^N - R^N$ через ΔR [ее не следует путать с величиной ΔR_{FE} , соответствующей формуле (2)], т. е. $\Delta R = (R^0)^N - R^N$. На фиг. 5 представлены также кривые величины ΔR , отвечающие однократному отражению и оптимальному числу отражений (т. е. при $N_{\text{опт}}$, изменяющемся в зависимости от φ).

Как видно из фиг. 5, если получено оптимальное число отражений, то величина ΔR не так сильно зависит от угла падения, как при однократном отражении. Это справедливо при углах от 90° до $\sim 70^\circ$. Ниже 70° величина $\Delta R_{\text{опт}}$ заметно уменьшается [13]. Оказывается, что при угле 88° оптимальное число отражений для меди равно 4. Иными словами, отношение сигнала к шуму максимально при четырех отражениях, а любые дополнительные отражения (сверх четырех) при угле 88° уменьшают отношение сигнала к шуму. Оптимальное число отражений при 88° для ряда металлов указано в табл. 1.

Нанесение свежего металлического покрытия на поверхность или очистка имеющейся поверхности до осаждения на нее адсорбированных молекул газа — довольно сложная задача в экспериментах с многократным отражением, тогда как в опытах с однократным отражением это не представляет трудностей.



Фиг. 5 Зависимость величин R^0 и ΔR для одного отражения, а также оптимального числа N_{opt} отражений и величины ΔR_{opt} , соответствующей N_{opt} , от угла падения (предоставлено Гринлером).

Подложка — медь (2100 см^{-1}) $n_2=3,5$ $k_2=30,0$, пленка: $n_1=1,3$; $k_1=0,1$.

Образцы для измерений с многократным отражением можно готовить *in situ*, а затем переводить в положение для ИК-измерений, но для этого потребуются сложная и громоздкая

Таблица 1

Оптимальное число отражений для
некоторых металлов при $\varphi = 88^\circ$
и $\lambda^{-1} = 2100 \text{ см}^{-1}$

Металл	Оптимальное число отражений
Серебро	6
Медь	4
Золото	3
Никель	2
Платина	2
Титан	1
Палладий	1

аппаратура. Если полоса поглощения не слишком слаба, так что ее не очень трудно обнаружить, то удобства измерений по методике однократного отражения могут перевесить преимущества большего сигнала, получаемого при оптимальном числе отражений. Интенсивности полос при оптимальном числе отражений не более чем в 5 раз превышают интенсивность полосы в хорошо сконструированном приборе с однократным отражением на большой угол.

III. УСЛОВИЯ ПРИМЕНИМОСТИ МЕТОДА

Стоит ли применять в своих исследованиях отражательно-абсорбционную спектроскопию — это зависит от того, насколько трудно получить достаточно интенсивную полосу поглощения. Если для этого достаточно стандартного оборудования, то метод вполне пригоден. Если же требуется дополнительная аппаратура для уменьшения шумов или другое нестандартное оборудование, то можно серьезно задуматься над тем, стоит ли желаемая информация дополнительных усилий, необходимых для ее получения. Данный раздел посвящен вопросу о том, как оценивать сложность получения измеримой полосы поглощения и целесообразность применения метода для решения той или иной задачи.

Интенсивность полосы поглощения в наблюдаемом спектре зависит от многих факторов. Но наиболее важны следующие:

- 1) сила взаимодействия материала пленки с электрическим полем, которая определяется в основном материалом пленки;
- 2) напряженность электрического поля в области пленки, зависящая в основном от металла (подложки) и угла падения;
- 3) приборные факторы, такие, как растяжение шкалы и уровень шумов.

Рассмотрим более детально два первых.

А. Влияние пленки

Взаимодействие материала с электрическим полем характеризуют разными величинами. К сожалению, в этом вопросе пока нет единства мнений. Закон Бера иногда записывают в виде

$$I = I_0 e^{-ad},$$

а иногда в виде

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-\epsilon cd},$$

где α — коэффициент поглощения, ϵ — молярный коэффициент экстинкции, C — концентрация. Они связаны с комплексным показателем преломления $n = n - ik$ соотношениями $\alpha = 4\pi k/\lambda$ и $\epsilon = (\alpha/c) \lg e$. Ясно, что α и k — объемные характеристики, а величина ϵ — молекулярная. Поскольку фактическое значение величины ϵ в некоторой степени зависит от приборных условий (например, от ширины щели), ее табличными значениями, как правило, не пользуются в количественном анализе и данные, полученные на одном приборе, непригодны для работы с другим. Кроме того, химическая связь с подложкой также влияет на величину ϵ . Но наша цель сейчас состоит не в рассмотрении точных количественных измерений, а в том, чтобы приблизительно оценить ожидаемую интенсивность полосы. В табл. 2 приве-

Таблица 2

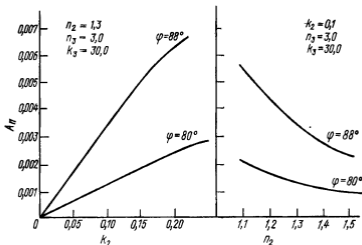
Типичные молярные коэффициенты экстинкции, вычисленные по Сэдтлеру [19, 20]

Группа	λ^{-1} , см ⁻¹	ϵ , моль ⁻¹ .см ⁻¹
CH ₃	2960	20
C ₆ H ₆ O	640	30
Бензол	1480	67
C=O	1710	95
O—H	3300	110
CCl ₃	720	114
COO ⁻	1445	170
CF ₃	1460	225
Бензол	671	500

дены молярные коэффициенты экстинкции для некоторых материалов. Эти значения не точны, но они довольно типичны и могут дать общее представление об относительной силе взаимодействия указанных молекул с электрическим полем.

Кажется логичным, что при больших значениях величины ϵ должны быть и более сильные полосы поглощения, и, как видно из фиг. 6, где представлена зависимость интенсивности от величины k_2 , пропорциональной ϵ , λ и C , это действительно так.

Данные табл. 2 и фиг. 6 показывают, что спектр карбоксилата и фторуглерода получить значительно легче, чем спектр углеводорода. Отметим, что в экспериментах по отражению интенсивность полосы не увеличивается беспредельно с ростом k_2 (или ϵ). Когда величина k_2 сравнима с k_3 , поверхность ведет



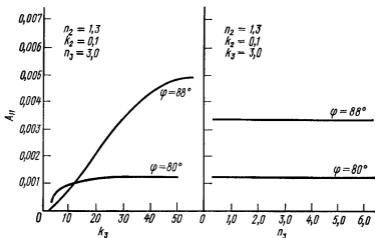
Фиг. 6. Зависимость коэффициента поглощения A_λ от оптических постоянных тонкой поглощающей пленки на поверхности мегалла при $d/\lambda = 0,0001$ [12].

себя по отношению к лучу, как металл, что приводит к ослаблению полос поглощения или к их полному исчезновению. Но это нельзя считать большим ограничением, поскольку такой случай редко встречается.

Еще один фактор, который необходимо учитывать в отражательно-абсорбционной спектроскопии, — влияние показателя преломления пленки n_2 . Этот эффект также иллюстрируется кривыми фиг. 6, которые показывают, что при изменении n_2 от 1,1 до 1,5 интенсивность может уменьшиться в 2 раза.

Б. Влияние подложки

Как воздействует на интенсивность полосы поглощения сама пленка, — довольно легко объяснить, пользуясь аналогией со спектроскопией в проходящем свете. Влияние же металла на интенсивность полосы объяснить труднее. Напряженность электрического поля, соответствующего сумме входящей и выходящей волн, зависит в основном от оптических постоянных металла. При больших напряженностях поля взаимодействие с материалом пленки сильнее и поэтому интенсивнее полосы поглощения. Оптические постоянные некоторых металлов, собранные Гринлером, приведены в табл. 3. Он [12] рассчитал влияние оптических постоянных n_3 и k_3 металлов в случае слабой полосы поглощения и показал, что интенсивность полосы не очень сильно зависит от величины n_3 . Зависимость от k_3



Фиг 7. Зависимость коэффициента поглощения $A_{||}$ от оптических постоянных металла, покрытого тонкой поглощающей пленкой при $d/\lambda = 0,0001$ [12].

Таблица 3

Оптические постоянные некоторых металлов
($\lambda^{-1} = 2100 \text{ см}^{-1}$, $n_3 = n_3 - ik_3$)

Металлы	n_3	k_3
Серебро	2,9	33,7
Алюминий	6,8	32,0
Медь	3,5	30,0
Золото	4,2	27,6
Платина	5,0	20,0
Никель	5,4	18,6
Молибден	4,2	18,2
Ванадий	5,1	18,2
Ниобий	5,1	18,0
Вольфрам	4,7	16,7
Кобальт	3,8	15,7
Железо	5,3	15,5
Палладий	6,3	15,3
Хром	3,8	14,7
Тантал	6,0	12,7
Титан	5,5	10,5
Гафний	3,6	10,4
Цирконий	4,3	10,2
Марганец	6,2	6,7

представлена на фиг. 7. При угле падения 80° интенсивность полосы не зависит от k_3 , если $k_3 \geq 10$, а при 88° она растет с увеличением k_3 при том же количестве материала.

В. Совместное влияние подложки и пленки

Теперь приближенно оценим интенсивности полос для некоторых комбинаций подложки и пленки. В табл. 4 приведены

Таблица 4

Приближенные оценки интенсивности полос

Группа	Концентрация, моль ⁻¹	ν	λ , мкм	k_2	Металл	Интенсивность полосы $\Delta R/R^0$ (одно отражение)
CH ₃	67	20	3,3	0,08	Титан	0,00019
CH ₃	67	20	3,3	0,08	Медь	0,00259
C=O	36	95	5,8	0,36	Платина	0,0034
CF ₃	15	225	6,6	0,42	Медь	0,0058

Примечание Программы для вычислений на ЭВМ были взяты из работ [12, 13]. Вычисления проводились при следующих значениях параметров: плотность $1,0 \text{ г/см}^3$, $n_2=1,5$, толщина 5 \AA и $\phi=88^\circ$.

значения параметров, необходимых для расчета, а также интенсивности полос. Для удобства мы приняли, что плотность равна 1 г/см^3 , толщина адсорбированного слоя равна 5 \AA , а $n_2 = 1,5$. Это очень грубые оценки, не учитывающие изменения молярного коэффициента экстинкции при адсорбции. Не учитываются и ориентационные эффекты, а также то, будет ли данная группа адсорбироваться на данной поверхности. Тем не менее такой расчет показывает, что для уверенного обнаружения группы CH₃ на титане необходимо усиление приблизительно в 100 раз, тогда как CF₃ можно обнаружить лишь при десятикратном усилении. Взяв оптимальное число многократных отражений, можно усилить интенсивность полосы поглощения для меди в 4 раза; но для титана никакого усиления невозможно получить, так как в этом случае оптимальное число отражений равно единице.

Все сказанное относится в основном к монослоям. В случае же многослойных покрытий достаточно значительно меньшего усиления, а часто можно работать фактически и без усиления.

Рассмотрим теперь влияние ориентации молекул. Взаимодействие электромагнитной волны и молекулярных колебаний выражается в изменении дипольного момента молекулы. Электромагнитное поле у поверхности направлено почти перпенди-

кулярно ей, а поэтому любая молекула, изменившийся дипольный момент которой направлен параллельно поверхности, не будет взаимодействовать с полем, а следовательно, не будет наблюдаться и полосы поглощения. Другими словами, коэффициент экстинкции, равный ϵ при случайной ориентации, становится равным нулю при адсорбции, когда дипольные моменты молекул практически полностью направлены вдоль поверхности. Примером такой ситуации могут служить симметричные и асимметричные валентные колебания молекул CF_3 . При симметричных колебаниях дипольный момент молекулы осциллирует вдоль оси симметрии, а при асимметричных — перпендикулярно ей. Если группа CF_3 адсорбирована так, что ее ось симметрии перпендикулярна поверхности, то должна наблюдаться симметричная мода колебаний и не должна наблюдаться асимметричная. Впрочем, некоторые изменения в такую картину вносят микронеровности поверхности.

IV. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА

А. Общие представления

Для отражательно-абсорбционной спектроскопии необходимы: источник ИК-излучения, монохроматор, образец и камера, чтобы контролировать окружающую его атмосферу. Принцип данного метода спектроскопии таков, что для получения отражения ИК-луч нужно отклонить от направления его первоначального движения. Следовательно, в этом случае даже стандартные ИК-спектрометры требуют некоторой перестройки. В одних случаях необходимые изменения могут быть очень небольшими, а в других может потребоваться, чтобы ИК-источник и монохроматор были отдельными компонентами прибора, а не частями одного блока. Так обстоит дело, когда образец помещается в большой вакуумной камере, оснащенной аппаратурой для анализа поверхности и другими методами, такими, например, как электронная оже-спектроскопия, дифракция медленных электронов и др. В этом случае оптическая система должна быть спроектирована так, чтобы она была совместимой с другим оборудованием. Может быть применен и лазер, допускающий перестройку на нужные длины волн.

В остальной части данного раздела мы будем говорить об экспериментальных схемах, в которые входят стандартные двухлучевые спектрометры с оптической компенсацией, такие, как спектрометр типа IR9 фирмы Beckman или типа 621 фирмы Perkin-Elmer. Они охватывают широкий диапазон длин волн, и их легко приобрести. Существующие лабораторные спектроме-

тры тоже легко переделать для этой цели так, чтобы они могли работать и в своем обычном режиме.

При работе со стандартным спектрометром нужно, чтобы ИК-пучок сначала был отклонен на образец, а затем направлен обратно в монохроматор. При этом он должен идти в том же направлении и фокусироваться в той же точке, как если бы он ранее не отклонялся.

Следующий вопрос — работать ли по схеме с однократным или многократным отражением. Оба варианта имеют свои преимущества.

Образец для измерений по схеме с однократным отражением значительно более удобен, так как его легко очистить (или напылить). В этом случае гораздо легче манипулировать с монокристаллическими образцами. Одновременно с отражательно-абсорбционной спектроскопией можно использовать такие дополнительные методы, как электронная оже-спектроскопия, дифракция медленных электронов или десорбция при вспышке.

Схема с многократным отражением обеспечивает более высокую чувствительность. Это зависит от взятого металла; для меди, согласно Гринлеру, может быть получено усиление в 4—6 раз. Коэффициент усиления приблизительно равен оптимальному числу отражений, указанному в табл. 1.

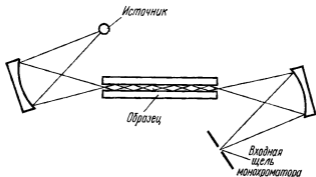
При выборе рабочего варианта нужно взвесить преимущества высокой чувствительности и неудобство работы с увеличенным числом отражений. Раньше в основном использовался метод многократных отражений, но это может объясняться просто тем, что еще не было четкого представления об оптимальном числе отражений.

Б. Типичные схемы

В ранних работах использовался ряд иных схем. Но мы остановимся лишь на тех схемах, которые находят применение в последние годы, когда стало понятно, что нужен большой угол падения и имеется оптимальное число отражений.

1. Многократное отражение

Если мы сконцентрируем заметную часть излучения, испускаемого термическим источником, в небольшое пятно, то нам придется работать с сильно сходящимся пучком. Иначе говоря, у нас будет не один угол падения, а целый интервал таких углов. Наша задача — сконструировать такой образец, для которого при всех углах падения лучей наблюдалось бы оптимальное число отражений. Кривая зависимости оптимального числа отражений от угла падения представлена на фиг. 5. Мы видим,



Фиг. 8. Схема измерения с образцом, обеспечивающим большее число отражений при малых углах падения и меньшее при больших [13].

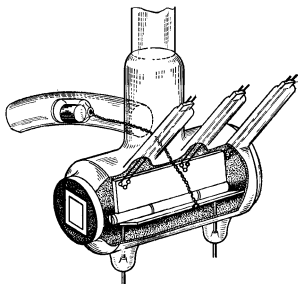
Образец состоит из двух параллельных пластин с отражающей поверхностью

что при углах, меньших 88° , лучи с меньшим углом падения должны претерпевать большее число отражений. Это условие выполняется, если образец состоит из двух параллельных пластин, разделенных небольшим промежутком. Как схематически показано на фиг. 8, при угловой расходимости пучка, равной 12° , углы падения будут лежать в интервале от 90 до $\sim 84^\circ$.

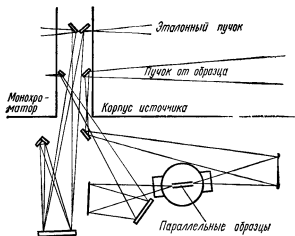
Такая геометрия применялась в большинстве последних исследований. Притчард [21] предложил конструкцию образца, в которой одна его половина откидывается вниз. После напыления на обе половины образца чистой пленки его устанавливают в параллельное положение при помощи магнита. Томпкинс и Гринлер [17] работали с образцом такой же конструкции, но с механической тягой. Прибор Притчарда изображен на фиг. 9. На фиг. 10 представлена схема оптической системы, которой пользовались Томпкинс и Гринлер [17], а также Коттке и др. [18].

Отметим, что, хотя в этих двух примерах используются большие углы падения, путем небольшого изменения конструкции образца оптимальные условия могут быть получены и при меньших углах (приблизительно до 70°). Форма образца, схематически показанная на фиг. 11, может обеспечить оптимальное число отражений при всех углах в пучке с расходимостью 12° . Чтобы не терялось около 50% потока излучения, одну половину образца нужно сделать длиннее другой.

Иная схема измерений в варианте многократного отражения показана на фиг. 12. Здесь пучок проходит по образцу дважды, отражаясь от концевое зеркала. Преимущество такой схемы — в ее простоте. Необходимая оптика придается в виде принадлежностей к стандартному спектрометру, и для образца нужно



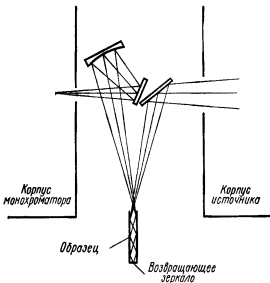
Фиг. 9. Ячейка с образцом конструкции Притчарда [21].



Фиг. 10. Оптическая схема Томпкинса и Гринлера [17], в которой пучок направляется на образец, а затем возвращается в спектрометр



Фиг. 11 Схема образца, дающего оптимальное число отражений для полного пучка при меньшем угле падения, чем на фиг. 8.

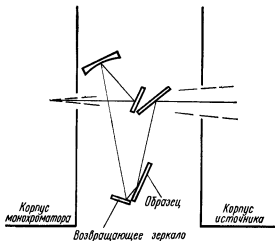


Фиг. 12 Оптическая схема с образцом, в котором имеется концевое зеркало и по которому луч проходит дважды

лишь одно вакуумное окно. К недостаткам же относится то, что труднее очищать образец или напылять на него металл и что в монохроматор проходит лишь половина пучка (остальная часть его возвращается к источнику излучения).

2. Конструкция образца для измерений с однократным отражением

Чтобы в схеме, представленной на фиг. 8, перейти к измерениям с однократным отражением, нужно, очевидно, удалить одну из пластин образца, установить соответствующим образом вторую и отрегулировать пучок так, чтобы было одно отраже-



Фиг. 13 Схема измерения с однократным отражением.

ние. Для пучка с угловой расходимостью 12° углы падения должны, конечно, лежать в интервале от 90 до 78° .

Другая схема измерений с однократным отражением представлена на фиг. 13. Здесь мы имеем два отражения, но второе происходит при почти нормальном падении, и, следовательно, его роль сводится лишь к возвращению пучка в спектрометр. Если образец закрепить на вращающемся держателе, то его можно будет поворачивать лицевой стороной к другим измерительным приборам, ионному источнику для очистки распылением или испарителю для нанесения новой металлической поверхности. Оптические элементы для такой схемы тоже выпускаются промышленностью.

3. Общие замечания

Один из основных недостатков всех схем типа рассмотренных выше состоит в том, что они занимают много места. Схемы, представленные на фиг. 12 и 13, должны собираться вплотную к спектрометру, а этим затрудняется параллельное применение других методов исследования. Но они несколько проще других схем и состоят из придаваемых к спектрометру оптических элементов. Схема же, представленная на фиг. 10, оставляет значительно больше места для другой измерительной аппаратуры. Опыт показывает, что даже в том случае, когда применяется

эталонный пучок для компенсации остаточного поглощения, все пространство, где проходит путь ИК-пучка, должно «промыться» осушенным воздухом для снижения поглощения пучка парами воды и CO_2 . В противном случае компенсация оказывается неудовлетворительной, так что очистка атмосферы, по-видимому, — наиболее удачное решение данной проблемы.

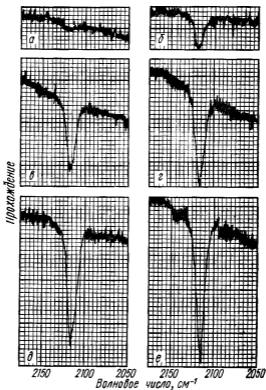
Что же касается окна, пропускающего ИК-излучение в высоковакуумную систему, то здесь, по-видимому, столько же конструктивных решений, сколько и исследователей в данной области. Если не требуется сверхвысокий вакуум, то можно пользоваться обычными резиновыми прокладками. В случае сверхвысокого вакуума окно уплотняют иногда хлористым серебром [22] или силиконовой смолой [23].

V. ПРИМЕНЕНИЕ ОТРАЖАТЕЛЬНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

В данном разделе мы приведем несколько примеров применения поглощения при отражении для изучения структуры или интенсивности полос поглощения. Выше мы говорили всюду в основном об исследовании хемосорбированных слоев, поскольку это крайний случай. Но метод пригоден и для изучения роста пленок типа многослойных образований. В этом случае больше материала и, следовательно, интенсивность полос будет больше, чем при исследовании монокристаллических слоев того же вещества.

Важнейший пример исследования мономолекулярного (или меньшего) покрытия — исследование окиси углерода, адсорбированной на таких металлах, как медь [17, 21], золото [18], вольфрам [24, 25], никель [26] и родий [27]. Работа с вольфрамом была выполнена по схеме однократного отражения; авторы работы указывают, что порог чувствительности равен 4% полного монослоя окиси углерода. Притчард и др. [28] проводили исследования по меди с монокристаллической подложкой по схеме однократного отражения и при усреднении результатов измерений на ЭВМ. На фиг. 14 представлен спектр, полученный Коттке и др. [18] для поликристаллического золота. Предполагается, что окись углерода адсорбируется в виде линейной группы, т. е. согласно схеме



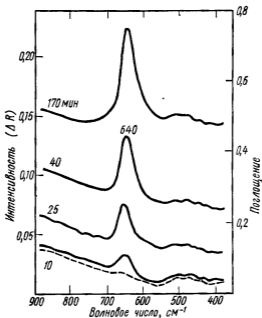


Фиг. 14 Спектры, показывающие зависимость интенсивности в полосе поглощения 2115 см^{-1} окиси углерода, адсорбированной на золоте, от давления газа [18].

a—при 0,01 мм рт. ст.; *b*—при 0,11 мм рт. ст.; *в*—при 0,5 мм рт. ст.; *г*—при 1,0 мм рт. ст.; *д*—при 3,0 мм рт. ст.; *е*—при 30,5 мм рт. ст.

а наблюдаемые колебания — это валентные колебания группы С—О. Спектры, представленные на фиг. 14, перенесены с диаграммной ленты спектрометра без какой-либо обработки, так что по ним можно судить и об отношении сигнала к шуму. Естественно, что специальные методы подавления шумов могут обеспечить, если это потребуется, еще меньший порог чувствительности.

Многослойные покрытия (тонкие пленки) изучались для ряда химических систем. Полинг [29] и Гринлер и др. [6] изучали образование Cu_2O . Спектры, полученные Полингом, изображены на фиг. 15. Самая слабая из приведенных полос соот-



Фиг. 15. Спектры меди, окисленной на воздухе при 140 °С [29]. Штриховой линией отмечен уровень фона

ветствует пленке толщиной приблизительно 200 Å. Следует отметить, что эти спектры получены без растяжения шкалы.

Пример отражательно-абсорбционного спектра полимера показан на фиг. 16 (данные автора главы). Тонкая пленка полиметилметакрилата (ПММА) была нанесена путем пульверизации раствора ПММА в ацетоне одновременно на диски из NaCl, на пластинку внутреннего отражения типа KRS-5¹⁾ и на две медные пластины. Толщина пленки (570 мкм) была определена по весу распыленного раствора. Затем были сняты спектры пленок: на диске из NaCl — методом обычной спектроскопии поглощения при прохождении, на пластинке KRS-5 — методом спектроскопии полного внутреннего отражения и на медных пластинах — методом отражательно-абсорбционной спектроскопии. При измерениях на прохождение шкала была растянута в 10 раз, а отражательно-абсорбционные спектры и спектр внутреннего отражения были сняты без растяжения шкалы.

¹⁾ Спектроскопия внутреннего отражения детально рассмотрена в книге [30].

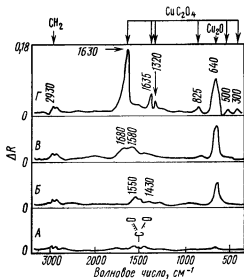


Фиг 16 Спектры полосы поглощения 1730 см^{-1} пленки полиметилметакрилата ($6,8 \text{ мкг/см}^2$, $t_e \sim 570 \text{ Å}$)

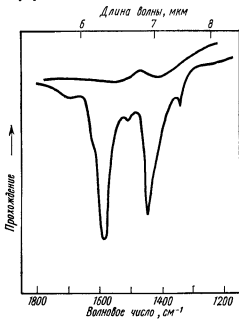
а—отражательно-абсорбционный спектр, полученный при 10 отражениях от меди под углом 78° ; б—спектр 13 отражений при 45° на пластинке KRS-6; в—спектр поглощения, подложка из NaCl

Поллинг [31] изучал окисление масла на окисле меди и получил спектры, приведенные на фиг. 17, которые он интерпретировал как относящиеся к пленке (толщиной 220 Å) оксалата меди CuC_2O_4 . Эти спектры были зарегистрированы при семикратном отражении под углом 73° .

Чан и Аллара [32] методами отражательно-абсорбционной спектроскопии и спектроскопии внутреннего отражения показали, что разложение полиэтилена в присутствии окисленной меди приводит к образованию карбоксильных частиц на границе раздела металл—полимер. В связи с этим Томпкинс и Аллара [20] исследовали взаимодействие уксусной кислоты с поверхностью окисла меди. Были получены спектры уксуснокислой соли (фиг. 18). Толщина слоя, соответствующего более интенсивной полосе, была около 250 Å ; менее интенсивная полоса интерпретировалась как связанная с мономолекулярным покрытием уксуснокислой соли.



Фиг. 17. Спектры меди, выдержанной в минеральном масле при 90 °С разное время до 2543 ч [31].



Фиг. 18 Спектры уксуснокислой соли, полученные после выдерживания меди в парах уксусной кислоты.

VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной главе мы изложили метод отражательно-абсорбционной ИК-спектроскопии. Были рассмотрены теория однократного отражения и методы усиления полосы поглощения. К таким методам относятся прежде всего увеличение числа отражений и растяжение шкалы с ослаблением шумов. В разделе о возможности применения метода были проанализированы относительные трудности получения полос поглощения. Было показано, что для некоторых материалов могут быть обнаружены пленки толщиной менее монослоя. Был представлен ряд измерительных схем, уже применявшихся в экспериментах, и приведены примеры полученных спектров.

Описанный метод был весьма заметно усовершенствован в последние годы, особенно после появления адекватной теории, и, несомненно, будет и дальше совершенствоваться по мере того, как будут становиться ясными его потенциальные возможности.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность д-ру Гринлеру и миссис Чан за то, что они критически прочитали рукопись главы.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Eischens R P., Pliskin W A., Francis S. A., Journ. Chem. Phys., **22**, 1786 (1954)
- 2 Eischens R. P., Pliskin W A., Advan Catal, **10**, 1 (1958).
- 3 Blyholder G., Journ. Chem. Phys., **36**, 2036 (1962).
- 4 Garland C W., Lord R C., Troiano P. F., Journ. Phys. Chem **69**, 1188 (1965)
- 5 Harrod J. F., Roberts R. W., Rissmann E. F., Journ. Phys. Chem, **71**, 343 (1967)
- 6 Greenler R. G., Rahn R. R., Schwartz J P., Journ. Catal., **23**, 42 (1971).
- 7 Stewart J. E., Infrared Spectroscopy. Experimental Methods and Techniques, Marcel Dekker, New York, 1970, Chap 16
- 8 Pickering H. L., Eckstrom H. C., Journ. Phys. Chem., **63**, 512 (1959).
- 9 Бабушкин А. А. — Журн физической химии, **38**, 1004 (1964).
- 10 Low M. J. D., McManus J C., Chem Commun., 1967, p. 1166
- 11 Francis S. A., Ellison A. H., Journ. Opt Soc Amer, **49**, 131 (1958).
- 12 Greenler R. G., Journ Chem Phys, **44**, 310 (1966)
- 13 Greenler R. G., Journ Chem. Phys, **50**, 1963 (1969).
- 14 Fry T. C., Journ Opt Soc Amer., **22**, 307 (1932).
- 15 Potts W J., Jr, Lee Smith A., Appl Opt., **6**, 257 (1967).
- 16 В книге [7], с. 440—441.
- 17 Tompkins H G., Greenler R. G., Surface Sci, **28**, 194 (1971).
- 18 Kottke M. Z., Greenler R G., Tompkins H. G., Surface Sci, **32**, 231 (1972).
- 19 Jones R N., Sandorfy C., в книге: Chemical Applications of Spectroscopy, ed W West, Interscience, New York, 1956, Ch. IV. (Имеется перевод: Применение спектроскопии в химии/Под ред В Веста — М: ИЛ, 1959)
- 20 Tompkins H. G., Allara D. L., Journ. Colloid Interface Sci., **49**, 410 (1974).

21. *Pritchard J., Sims M. L.*, Trans Faraday Soc., **66**, 427 (1970).
22. *Roberts R. W., Harrod J. R., Poran H. A.*, Rev. Sci. Instrum., **38**, 1105 (1967) (Имеется перевод: ПНИ, 1967, № 8, с. 97.)
23. *Kottke M., Greenler R. G.*, Rev Sci Instrum., **42**, 1235 (1971). (Имеется перевод: ПНИ, 1971, № 8, с. 125)
24. *Yates J. T., Jr., Greenler R. G., Ratajczykowa I., King D. A.*, Surface Sci., **36**, 739 (1973)
25. *Yates J. T., Jr., King D. A.*, Surface Sci., **36**, 739 (1973).
26. *McCoy E. F., Smart R. St. C.*, Surface Sci., **31**, 109 (1973).
27. *Pickering H. L., Eckstrom H. C.*, Journ. Phys Chem., **63**, 512 (1959).
28. *Chesters M. A., Pritchard J., Sims M. L.*, Chem Commun., 1970, p 1454
29. *Poling G W.*, Journ Electrochem Soc., **116**, 958 (1969).
30. *Harrick N J.*, Internal Reflection Spectroscopy, Interscience, New York, 1967.
31. *Poling G W.*, Journ Electrochem Soc., **117**, 520 (1970)
32. *Chan M. G., Allara D. L.*, Journ Colloid Interface Sci., **47**, 697 (1974).

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абсорбция диэлектрическая 503
Адгезия 182, 226, 248
Адсорбция 235, 237
— активированная 502
— верхушечная 442, 448, 452
— диссоциативная 502
— энергия активации 502
Анализ
отказов 264
полезных ископаемых 200
электронов по энергиям 213
Анализатор:
Мёлленштедта 420, 482
типа цилиндрического зеркала
201, 213
цилиндрический с углом 127° 213
Активационный барьер 501
Атомный зонд 94, 403
— — времяпролетный 403, 407
— — время пролета 414
— — детектор ионов 410
— — дефицит энергии ионов 419,
422, 425
— — импульсное напряжение 407
— — компенсация дефицита энергии
426
— — Корнельского университета 416
— — неидентифицируемые сигналы
409
— — новые явления, открытые с по-
мощью АЗ.
адсорбция полев 440
избыток артефактных вакансий
446
ионы из запрещенной зоны 446
ионы соединений инертный газ —
металл 442
многозарядные ионы 431, 449
— — Пенсильванского университета
410, 425
— — применение
— — — глубинные профили 457
— — — идентификация загрязнений
456
— — — изучение ближнего порядка
в сплавах 456
— — — междоузельные атомы 456
— — — фазовыделения 456
— — принципы 403
— — послепулс 401, 432
— — пространственное распределе-
ние потенциалов 421
— — разрешение по массе 417, 418
— — с секторным магнитным ана-
лизатором 435
— — фронт ускоряющего напряже-
ния 421
— — энергетическое распределение
ионов 423
— — 10-сантиметровый 412, 433
ВИМС *см.* Вторично-ионная масс-
спектрометрия
Взаимная диффузия 270, 344
Взаимодействие уксусной кислоты
с поверхностью меди 567
Волоконный световод 434
Вспучивание 249
Вторично-ионная масс-спектрометрия
276, 342
— — артефакты:
загрязнение остаточными газами
306
обратное распыление внедренных
частиц 306
перекрытие пиков 302
фракционирование элементов в
имплантированном слое 318
эффект периферийной области
пучка 307
— — внедрение первичных ионов
353, 381, 386
— — градуировка по эталону 315
— — количественный анализ 313,
331, 345
— — коэффициент относительной
чувствительности 316
— — метод прямого изображения
297
— — оборудование:
ионный микроскоп 281, 299
квадрупольный анализатор 299
магнитный масс-спектрометр с
двойной фокусировкой 299
масс-спектральный микроскоп
281, 301
масс-спектрометр Маттауха—Гер-
цога 300
— — обычный метод 297

- — порог чувствительности 277, 301, 352
- — приборные факторы, влияющие на разрешение 322
- — применение:
 - адсорбция 329
 - диффузия 329
 - измерение глубинных профилей 319, 342, 377
 - исследование поверхности 328
 - катализ 329
 - коррозия 329
- — разрешение по глубине 319, 372
- — — аморфная матрица 321
- — — монокристаллическая матрица 321
- — разрешение по массам 352
- — требования к первичному пучку 311
- — уширение границы раздела 320
- Вторично-ионная эмиссия:
 - автоионизация 284
 - глубина возникновения вторичных частиц 283, 359
 - ионизация вторичных частиц 284
 - — — неадиабатический электронный обмен 285
 - — — оже-деактивация 286
 - — — резонансная 284
 - — каскад столкновений 282, 285
 - — коэффициент 278, 284, 287
 - — механизм 282, 284
 - — степень ионизации 278
 - — химическая 353, 383
- Вторично-эмиссионное изображение 222
- Выращивание кристаллов 200
- Выходной сигнал 159, 169, 172
- Гальванотехника 249
- Гидразин, адсорбция 534, 534
- продукты разложения 537
- Гистограмма Тернера 418
- Градиент поляризационной энергии 519
- ДБЭ см. Дифракция быстрых электронов
- Дегидратация спиртов 513
- Десорбция 235, 237
- — поле 401, 501
- — поверхностных комплексов 508
- Детектор электронов 159, 160, 169
- Диаграмма потенциальной энергии 500
- Диаминные комплексы серебра 510
- Диполь-дипольное взаимодействие 446, 500
- Дисперсионные силы 488
- Диссоциация 237, 244
- Дифракция:
 - быстрых электронов 66
 - медленных электронов 18, 127, 465
 - неупруго отраженных электронов 66
 - отраженных быстрых электронов 66
- Дифференциальное вбивание 43
- Длина свободного пробега электронов 38, 140, 205
- ДМЭ см. Дифракция медленных электронов
- Изогнутые каналотроны 410
- Изомеризация углеводов 513
- ИНС см. Ионно-нейтрализационная спектроскопия
- Инфракрасная спектроскопия 542
 - — абсорбционная 542
 - — отражения 543
 - — с нарушенным полным внутренним отражением 140, 182
 - — отражательно-абсорбционная 543
 - — — интенсивность полос 543
 - — — коэффициент поглощения 554
 - — — коэффициент отражения 544, 550
 - — — многократные отражения 549
 - — — однократное отражение 544
 - — — оптимальное число отражений 551
 - — — полоса поглощения 543
 - — — полярный коэффициент 554
 - — — растяжение шкалы 548
 - — — стандартный двухлучевой спектрометр 548
 - — — теория 547
 - — — увеличение числа отражений 548
 - — — усиление полосы поглощения 547
 - — — фазовый сдвиг при отражении 544
 - — — эталонный пучок 549
- Ионизация:
 - диссоциативная 71
 - полем 403, 485

- газовое усиление 451, 486
- гетеролитический разрыв связи 484, 490
- ионно-молекулярные реакции 484, 490
- калибровка поля по ионизации в объеме 483
- коэффициент усиления 448
- модель обмена зарядами 407, 439
- — сил зеркального изображения 406, 439
- *n*-гептана на W и ZnO 494
- одномерное ВКБ-приближение 404
- передача заряда 484, 486
- пороговое напряжение 486
- постioniзация 443
- потенциалы появления 496
- протонный (катионный) обмен 484, 506
- селективность 494
- теория 404
- туннельный переход через адсорбат 448
- химическая 483
- электронным ударом 501
- Ионное внедрение (имплантация) 332, 381, 386
- травление 31
- — микроплоскостей 31
- — монокристаллов 32
- Ионно-электронная эмиссия 22
- Ионный микроразряд с анализом рентгеновских лучей 82
- Ионы карбония 512
- Испарение полем 401, 508
- — окислов мышьяка 529
- — преждевременное 435
- — твердого селена 524
- — теория 404
- — энергия связи с поверхностью 448
- — энтальпия 529
- — эффективное испаряющее напряжение 417

- Катализ 187, 200, 242
- гетерогенный 187
- Катализаторы 200
- Каталитическая активность 235, 242, 260
- Кнудсеновское испарение 524, 526
- Кольцевая структура 525
- Конденсации молекул серы 512
- Константа равновесия химической реакции 503

- Коррозия 185, 244, 249
- вдоль границ 242
- материалов в напряженном состоянии 242
- межкристаллитная 249, 256
- Коррозионное напряжение 242
- — растрескивание 249
- — устойчивость 257
- Коэффициент диффузии 235
- прилипания 212, 236, 498

- Лиганды металлических ионов 508
- Лэнгмюр (единица измерения) 80

- Магнитный резонанс ядер электронов 92
- Масс-спектр смеси воды с бензолом 491
- ацетонитрила 493
- Масс-спектрометрия:
 - поверхности с электронным зондом 71
 - тлеющего разряда 38
- Места-радикалы на поверхности 491
- Метанация природного газа 263
- Метод вспышки 62, 73
- Механизм Лэнгмюра — Кингдона 512
- синтеза аммиака 533
- Миграция 179, 200
- Микроканальная пластина 408
- Многоканальный анализатор 170, 472
- Молекулярный диполь 465
- микроскоп 75

- Обесцвечивание гальванических покрытий 249
- Обменное взаимодействие 203
- Обращение свертки 210
- Окисление 182, 242, 244
- металлов 153, 186
- серы 184
- Отслаивание 249
- Охрупчивание 244, 252
- материалов порошковой металлургии 255
- сплавов цветных металлов 254
- сталей на основе железа 250

- Пассивация электродов 186
- Перезарядка при ионно-атомных столкновениях 432
- Пик «встряски» 153, 156
- ПИМС см. Полевая ионная масс-спектрометрия

- Пиридин 510
 Пластичность 242
 Поверхностные реакции 242
 — изломы 242
 Полевая ионная масс-спектрометрия 406
 — — — масс-сепараторы 472
 — — — — времяпролетный 477
 — — — — квадрупольный фильтр 479
 — — — — с секторным магнитным полем 472
 — — — — с двойной фокусировкой 473
 — — — сканирование масс-спектра 472
 — — — флуктуации потока ионов 472
 Полевой десорбционный микроскоп 432
 Полевой ионный микроскоп с атомным зондом 401, 433
 — — — — восстановление яркости 446
 — — — — игольчатые эмиттеры (нитевидные кристаллы) 468, 507
 — — — — зондирующее отверстие 407
 — — — — изображающее напряжение 413
 — — — — мерцание пятен изображения 446
 — — — — преобразователь ионного изображения в электронное 409
 — — — — радиальное смещение изображения 434
 — — — — эмиттирующее острие 407, 466
 Полевой эмиссионный микроскоп 401
 Полимеризация полем 468, 506
 Полимеры 138, 143, 182
 Полупроводниковая технология 200
 Поляризуемость молекул 465
 Порошковая металлургия 250, 254, 256
 Проникновение ионов в твердое тело 294
 — — — — глубина 294
 — — — — среднеквадратичное отклонение 294
 — — — — глубина 294
 — — — — средний проективный пробег 294
 Работа выхода 202, 203, 236
 Радиационные повреждения 18, 31
 Разложение полиэтилена в присутствии окисленной меди 567
 Распыление атомами отдачи 33
 — ионами 18
 — — влияние каналирования 29
 — — — угла падения 27
 — — в плазме 40
 — — дифференциальное 37, 41, 318
 — — изменение состава поверхности 35
 — — картина распыления 32
 — — коэффициенты 23, 278
 — — модель бильярдных шаров 23
 — — образование кратера 30, 49
 — — — конусов 32, 42
 — — общие представления 20
 — — при ВИМС 50
 — — при РМИ 47
 — — при ЭОС и ЭСХА 53
 — — скорость 26, 29
 — — сплавов 38
 — — средняя скорость распыленных атомов 21, 282, 285
 — — физическое 25
 — — эффект затенения 21, 27
 Рассеяние комбинационное 85
 — резерфордское 85
 — медленных ионов 102
 — — анализатор спектра 111
 — — — выход 115
 — — — детекторы ионов 113
 — — — источники ионов дуоплазматрон 110
 — — — колутрон 110
 — — — Нира 110
 — — — с осциллирующими электронами 110
 — — — — кинетика 114
 — — — — многократное 121, 128
 — — — — модель цепочек 129
 — — — — нейтрализация ионов 116
 — — — — осцилляции выхода ионов 132
 — — — — потенциал взаимодействия
 — — — — Борна — Майера 116
 — — — — Фирсова 116
 — — — — Мольера 132
 — — — — экранированный кулоновский 116
 — — — — сечение рассеяния 115
 — — — — сравнение с быстрыми ионами 106
 — — — — эффект ослабления пучка 121
 — — — — эффект экранировки 126
 Рассеянные магнитные поля 165

- Растровый электронный микроскоп 220
- Реакции димеризации муравьиной кислоты 504, 506
- Рельеф поверхности 222
- Рентгеновский микрозонд 358
- Рентгеноструктурный анализ 270, 357, 361
- РМИ *см.* Рассеяние медленных ионов
- РРИ *см.* Резерфордское рассеяние ионов
- РФС *см.* Рентгеновская флуоресцентная спектроскопия
- РФЭС *см.* Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
- Самодиссоциация воды 519
- Свободная энергия 243
- Сегрегация 235
- поверхностная 237, 244
- — равновесная 240, 243
- — неравновесная 243
- Сечение поглощения излучения 141
- Силы Ван-дер-Ваальса 440, 500
- Система микроканальная пластинна — экран 409
- — — — с задержанным запуском 433
- Смачивание 249
- Соединения азота на поверхности металлов 532
- Сопротивление:
- деформации при прокатке и волочении 244
- процессам деформации 242
- Состояние окисления 157, 178, 186
- Спектральный анализ 231
- Спектроскопия
- ионно-нейтрализационная 81
- неупругого туннелирования электронов 95
- оптического излучения 37
- полного внутреннего отражения 567
- рентгеновская флуоресцентная 202
- рентгеновская фотоэлектронная 87, 137
- Спиральный каналотрон с раструбом 409
- Стабильность комплексных ионов 510
- Стабильный ионизованный лиганд 511
- Степень окисления 150, 153, 186
- Твердый раствор внедрении 360
- Технологический контроль 269
- Технология гибридных интегральных схем 370
- Тонкопленочная структура 264
- Топография поверхности 230
- Тормозное излучение 159
- Тороидальное секторное магнитное поле 428
- Трение 248
- Трифенилметилловые соединения 573
- Умножитель с плоским диодом и магнитной фокусировкой 410
- Установка для оже-электронной спектроскопии 212
- — — — вакуумная схема 212
- — — — дисплей 221
- — — — ионная пушка 213
- — — — манипулятор 213
- — — — мультиплексная система 218
- — — — синхронный детектор 222
- — — — титановый ионно-сорбционный насос 217
- — — — электронная пушка 213
- Фазовые переходы 243
- Фотодесорбция 87
- Фоторезист 265
- Фотоэлектронны 137, 156, 180
- Хемосорбция 262
- полем 508
- Химия сильных полей 466
- Хрупкость на границах зерен 249
- Центры:
- Бронстеда 515
- Льюиса 515
- образования ионов карбония 515
- Цифровой измеритель времени 416
- Шероховатость поверхности 227
- Электрический момент реакции 503
- Электрическое дифференцирование 201
- Электронная бомбардировка 237
- Электронная оже-спектроскопия (ЭОС) 200
- — влияние матрицы 208

- — глубина выхода оже-электронов 205, 219, 357
- — двумерный анализ 201, 220
- — естественная ширина оже-пика 215, 216
- — изображенне в оже-электронах 222, 247, 342
- — количественный анализ 206, 226
- — коэффициент обратного рассеяния 357, 364
- — — элементной чувствительности 230
- — метод внешних эталонов 228
- — многоканальная система 364
- — многоканальный анализатор 374, 377
- — обратно рассеянные электроны 207
- — отношение сигнала к шуму 215
- — плазменные колебания 205
- — порог чувствительности 368, 372, 376
- — приложения 234
- — профиль концентрации по глубине 213, 216
- — сечение ионизации 228
- — сканирующая оже-микроскопия 220
- — трехмерный анализ 201
- — химический сдвиг 208
- — элементный состав 216
- — энергия релаксации 205
- Электронная плотность состояний 208
- спектроскопия для химического анализа (ЭСХА) 138
- — — — анализируемая (зондируемая) толщина 138, 140
- — — — вакуумная система 170, 173
- — — — вакуумные условия 139, 140
- — — — — влияние матрицы образца 145
- — — — — ионное травление 172, 177, 196
- — — — — источник рентгеновского излучения 159, 162
- — — — — обнаружение водорода 142
- — — — — образцы 138, 171
- — — — — основные принципы 141
- — — — — сбор и обработка данных 172
- — — — — при скользящем угле 179
- — — — — промышленные ЭСХА-спектрометры 160
- — — — — профиль концентрации элементов по глубине 176, 177
- — — — — химический сдвиг 137, 150, 184
- — — — — элементная чувствительность 144, 149
- Электронно-стимулированная десорбция 71
- Электронный микрозонд 76, 356
- Электроотрицательность 150, 151, 157
- Электростатическое зеркало 388
- Электрохимия 185
- Элементный состав 138, 188
- Эллипсометрия 85
- Энергия связи 141, 159, 176
- сольватации 511
- Энтальпия испарения 488
- ЭОС *см.* Электронная оже-спектроскопия
- ЭСХА *см.* Электронная спектроскопия для химического анализа
- Эффект зарядки 151, 171, 174
- — компенсация заряда 174
- — нейтрализация заряда 174

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редакторов перевода	6
Предисловие редакторов новой серии книг «Методы и явления»	11
А. Зандерна. Введение	13
глава 1 Г. Венер. РАСПЫЛЕНИЕ ИОНАМИ И АНАЛИЗ ПОВЕРХНОСТИ	18
I. Введение	18
II. Процесс распыления ионами	20
А. Общие представления (20). Б. Коэффициенты распыления (23). В. Ионное травление (31). Г. Изменения состава поверхности, вызываемые ионной бомбардировкой (35). Д. Соотношение чисел распыленных ионов и нейтральных атомов (44).	
III. Некоторые особенности ионной бомбардировки при различных методах анализа поверхности	47
А. Спектрометрия рассеянных медленных ионов (47)	
Б. Вторично-ионная масс-спектрометрия (50). В. Электронная спектроскопия для химического анализа и ожеспектроскопия (52).	
IV. Перспективы	55
Литература	57
глава 2 Д. Лихтман. МЕТОДЫ АНАЛИЗА ПОВЕРХНОСТИ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ	60
I. Введение	60
II. Классификация методов анализа поверхности по зондирующим воздействиям и детектируемым частицам	62
А. Тепловое воздействие, эмиссия нейтральных атомов (62). Б. Зондирование электронами (63). В. Зондирование ионами (76). Г. Зондирование фотонами (83). Д. Зондирование нейтральными частицами (88).	
III. Воздействие электрического и магнитного полей	90
А. Регистрация изменений электрического и магнитного полей (91). Б. Эмиссия электронов (93).	
IV. Воздействие поверхностными волнами	96
А. Эмиссия нейтральных частиц (96).	
V. Заключение	97
Литература	98

глава 3	Т. Бак. СПЕКТРОМЕТРИЯ РАССЕЯНИЯ МЕДЛЕННЫХ ИОНОВ	102
	I. Введение	102
	А. Общие замечания (102). Б. Историческая справка (103). В. Сравнение с рассеянием ионов высоких энергий (106)	
	II. Экспериментальное оборудование	107
	А. Общие требования (107). Б. Ионный источник (110). В. Вакуумная система и камера рассеяния (111). Г. Электростатический анализатор и детектор ионов (111).	
	III. Рассеяние ионов	114
	А. Кинематика (114). Б. Выход рассеяния (115). В. Нейтрализация ионов (116).	
	IV. Анализ состава поверхности	123
	А. Калибровка (123). Б. Технические приложения (124).	
	V. Структура поверхности	126
	А. Эффекты экранировки (затенения) (126). Б. Двукратное и многократное рассеяние, анализ поверхностных дефектов (128).	
	VI. Выводы	132
	Литература	134
глава 4	В. Риггс, М. Паркер. АНАЛИЗ ПОВЕРХНОСТИ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ	137
	I. Введение	137
	II. Основные принципы метода	141
	А. Поглощение рентгеновских лучей (141). Б. Качественный анализ (142). В. Количественный анализ (143).	
	III. Химические сдвиги	150
	А. Информация о структуре соединений (150). Б. Информация в структуре и химических свойствах неорганических соединений (153).	
	IV. Аппаратура	158
	А. Введение (158). Б. Источники рентгеновского излучения (159). В. Энергоанализаторы электронов (165). Г. Детекторы (приемники) электронов (169). Д. Вакуумная система (170). Е. Образцы (171). Ж. Сбор и обработка данных (172).	
	V. Некоторые особенности эксперимента	174
	А. Эффект зарядки (174). Б. Компенсация заряда (174). В. Получение профилей концентрации по глубине при ионном травлении (176). Г. ЭСХА при скользящем угле (179).	
	VI. Применение	181
	А. Поверхности органических веществ (181). Б. Поверхности неорганических веществ (185). В. Катализ (187).	
	VII. Заключение	197
	Литература	197

ГЛАВА 5 А. Иоши, Л. Дэвис, П. Палмберг. ЭЛЕКТРОННАЯ ОЖЕ-СПЕКТРОСКОПИЯ	200
I. Введение	200
II. Физические основы	201
А. Оже-процесс (201). Б. Глубина выхода оже-электронов (205). В. Вероятности ионизации внутренних уровней электронным ударом (206). Г. Влияние матрицы (208).	
III. Экспериментальные методы	212
А. Анализ электронов по энергиям (213). Б. Отношение сигнала к шуму (215) В. Анализ тонких пленок (216). Г. Сканирующая оже-микроскопия (220).	
IV. Количественный анализ	226
А. Основные механизмы и абсолютные измерения (226). Б. Метод внешних эталонов (228). В. Метод коэффициентов элементной чувствительности (230). Г. Экспериментальные результаты (230).	
V. Приложения	234
А. Фундаментальные исследования в области физики поверхности (235). Б. Металловедение и материаловедение (242). В. Активность катализаторов (260). Г. Полупроводниковая техника (264).	
Литература	271
 ГЛАВА 6 И. А. Мак-Хью. ВТОРИЧНО-ИОННАЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ	 276
I. Введение	276
II Вторичная ионная эмиссия	282
А. Механизм явления (284). Б. Коэффициент вторичной ионной эмиссии (287). В. Виды вторичных ионов (289). Г. Влияние первичных ионов (290)	
III. Оборудование ВИМС	296
А. Принципы действия установок (297). Б. Порог чувствительности (301). В. Анализ следов элементов (305). Г. Ионное изображение (308). Д. Требования к первичному ионному пучку (311). Е. Масс-спектроскопический анализ нейтральных распыленных частиц (312).	
IV. Количественный анализ	313
V Глубинные профили концентрации элементов	319
А Приборные факторы, влияющие на разрешение по глубине при измерении профилей концентрации (322). Б. Влияние ионно-матричных эффектов на разрешение по глубине при измерении профилей концентрации (324).	
VI. Применения	327
А. Исследование поверхности (328). Б. Глубинные профили концентрации (331). В. Распределение частиц по поверхности, микроанализ и объемный анализ (334).	
VII. Заключение	335
Литература	336

ГЛАВА 7	И. Морабито, Р. Льюис. ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ОЖЕ-СПЕКТРОСКОПИИ И ВТОРИЧНО-ИОННОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ В МИКРОЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ	342
	I. Введение	342
	II. Выбор материалов	343
	А. Танталовые тонкие пленки (343). Б. Кремний, легированный В, Р, As (344).	
	III. Выбор ионов инертных или активных газов в качестве первичных частиц для исследования профилей концентрации методами ЭОС и ВИМС	345
	IV. Измерение скоростей распыления и разрешение по глубине при снятии профилей концентрации методами ВИМС и ЭОС	347
	V. Химический анализ тонких пленок тантала, полученных распылением, методами ЭОС и ВИМС	348
	VI. Количественный анализ методами ЭОС и ВИМС напыленных танталовых пленок, легированных азотом, углеродом и кислородом	355
	VII. Анализ методами ЭОС и ВИМС пленок Ta_2O_5 , легированных фосфором	362
	VIII. Анализ пленок платины, содержащих фосфор, методами ЭОС и ВИМС	366
	IX. Анализ керамических подложек из окиси алюминия методами ЭОС и ВИМС	370
	X. Химический анализ кремния, легированного Р, As и В, методами ВИМС и ЭОС	372
	А. Фосфор (372). Б. Мышьяк (375). В. Бор (377)	
	XI. Чувствительность методов ЭОС и ВИМС при анализе поверхности и объема, а также при регистрации профилей концентрации	380
	XII. Влияние изменения коэффициента вторичной ионной эмиссии при получении профилей концентрации методом ВИМС	382
	XIII. ВИМС с разделением ионов высоких и низких энергий	387
	XIV. Выводы и заключения	391
	А. Распыляющий ионный пучок (391). Б. Скорость распыления (391). В. Перекрывание линий в энергетических спектрах и спектрах масс (392). Г. Анализ поверхности (393). Д. Анализ элементов по глубине ($> 500\text{\AA}$) (394). Е. Разрешение по глубине (395). Ж. Количественный анализ (396).	
	Литература	398
ГЛАВА 8	Э. Мюллер. ПОЛЕВОЙ ИОННЫЙ МИКРОСКОП С АТОМНЫМ ЗОНДОМ	401
	I. Введение	401
	II. Принципы, на которых основаны атомные зонды	403
	III. Теория ионизации и испарения полем	404

IV. Времяпролетный (ВП) атомный зонд	407
А. Конструкция прибора (407) Б. Детекторы (410). В. Генераторы импульсов (413). Г. Измерение времени пролета ионов (414) Д. Разрешение по массе (417). Е. Дефицит энергии ионов (419). Ж. Компенсация дефицита энергии (426). З. Атомный зонд с фокусировкой по энергии (428).	
V. Десятисантиметровый времяпролетный атомный зонд . .	433
VI. Атомный зонд с секторным магнитным анализатором . .	435
VII. Новые явления, обнаруженные при помощи атомного зонда	438
А. Многочargedные ионы (438). Б. Адсорбция изображающих газов под действием поля (440). В. Ионы соединений металл — инертный газ (442). Г. Ионы из запрещенной области (446). Д. Взаимодействие поверхности с молекулярными газами (449). Е. Калибровка поля по ионизации в объеме прибора (453).	
VIII. Применение в металловедении	456
Литература	461

глава 9 Дж. Блок, А. Зандерн. ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛЕВОЙ ИОННОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ПОВЕРХНОСТИ	464
I. Введение	464
II. Техника эксперимента	466
А. Полевой эмиттер (466). Б. Полевой ионный источник (470). В. Масс-сепараторы (472). Г. Измерение энергетических спектров ионов, создаваемых полем (480). Д. Детекторы ионов (482).	
III. Механизмы образования ионов	483
А. Ионизация полем (483). Б. Протонный обмен (484). В. Зарядово-обменное и межмолекулярное взаимодействие (486). Г. Гетеролитический разрыв связи (490). Д. Ионно-молекулярные реакции (490).	
IV. Идентификация поверхностных взаимодействий	493
А. Селективность ионизации полем на различных поверхностях (494). Б. Потенциалы появления (496) В. Импульсные поля (498).	
V. Поверхностные реакции, стимулированные полем	500
А. Адсорбция, вызванная полем (500). Б. Десорбция полем (501). В. Термодинамическое равновесие (503). Г. Полимеризация и распад на фрагменты под действием поля (506) Д. Десорбция полем поверхностных комплексов (508).	
VI. Поверхностные реакции без возмущения полем	512
А. Ионы карбония на поверхностях (512). Б. Химические реакции с нулевым электрическим моментом (516).	
VII. Применение ПИМС	519
А. Реакции с участием молекул воды (519). Б. Анализ продуктов испарения твердых тел (524). В. Соединения азота на поверхности металлов (532).	
Литература	539

ГЛАВА 10	Х. Томпкинс. ИНФРАКРАСНАЯ ОТРАЖАТЕЛЬНО-АБ- СОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ	542
	I. Введение	542
	II. Теория	543
	А. История (543). Б. Однократное отражение (544). В. Усиление полосы поглощения (547).	
	III. Условия применимости метода	553
	А. Влияние пленки (553). Б. Влияние подложки (555). В. Совместное влияние подложки и пленки (557).	
	IV. Экспериментальные устройства	558
	А. Общие представления (558). Б. Типичные схемы (559). В. Применение отражательно-абсорбционной спектроскопии	564
	VI. Заключение	569
	Литература	569
	Предметный указатель	571