

**Фотоэлектронная и Оже-электронная спектроскопия
для исследования поверхности**

Павел Геннадьевич Ульянов, Артем Геннадиевич Рыбкин

Ресурсный центр «Физические методы исследования поверхности»,
Научный парк, Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетский пр., д. 35, лит. А,
198504 Петергоф, Санкт-Петербург, Россия.

email: artem.rybkin@spbu.ru

1 Введение

Важной задачей исследования свойств современных материалов является исследование поверхности. Поверхность играет важную роль при создании материалов, обладающих уникальными электрическими, термическими, каталитическими, магнитными и многими другими свойствами. Методы электронной спектроскопии являются одними из основных методов исследования физических свойств поверхности, которые позволяют исследовать электронные свойства поверхностей твердых тел и сформированных на них низкоразмерных систем.

Группа методов электронной спектроскопии основана на процессе возбуждения электронной подсистемы твёрдого тела квантами света (фотоэлектронная) или падающим пучком электронов (Оже). В случае возбуждения электронов квантами света процесс выхода электронов из твёрдого тела основан на явлении фотоэффекта, который впервые наблюдался А. Беккерелем в электролите (в 1839 г.), У. Смитом - в селене (в 1873 г.), а в 1887-1889 гг. подробно изучался Г. Герцем и А.Г. Столетовым. Фотоэффект был объяснён в 1905 г. Альбертом Эйнштейном на основе гипотезы Макса Планка о квантовой природе света, за что он получил Нобелевскую премию в 1921 г.

Через два года после публикации А. Эйнштейна, в 1907 г., шотландский физик П. Иннес провел эксперименты с рентгеновской трубкой, измерив скорости вылетающих фотоэлектронов. По сути, это был первый эксперимент по записи фотоэлектронного спектра. После Второй мировой войны, К. Сигбан и его исследовательская группа в университете г. Уппсала (Швеция) разработала оборудование, которое позволило значительно улучшить качество спектров, и в 1954 году был получен первый спектр хлорида натрия (NaCl) с высоким энергетическим разрешением [1]. Несколько лет спустя в 1967 году, К. Сигбан опубликовал работу, где описывались возможности применения электронной спектроскопии для химического анализа (ЭСХА). В сотрудничестве с К. Сигбаном, небольшая группа инженеров из компании Hewlett-Packard выпустили первый в мире коммерческий монохроматический фотоэлектронный спектрометр в 1969 г., за что К. Сигбан получил Нобелевскую премию по физике в 1981 году [2]. Параллельно с работой К. Сигбана, Дэвид Тернер в Оксфордском университете в Великобритании разработал метод ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии с использованием газоразрядной лампы [3].

Изначально фотоэлектронная спектроскопия охватывала две сравнительно узкие области энергии, реализуемые в лабораторных условиях: первая область обеспечивается наличием газоразрядных источников ($\hbar\omega \approx 10-48$ эВ), а вторая область связана с широко распространённым источником фотонов - рентгеновскими трубками, использующими рентгеновское излучение, открытое Вильгельмом Конрадом Рентгеном, которое он назвал X-лучами (X-rays) [4]. Как правило, в лабораторных рентгеновских источниках используются K_{α} линии элементов (в основном это Mg и Al, энергия фотонов 1486,6 и 1253,6 эВ, соответственно). Широкий энергетический промежуток между двумя диапазонами приводит к естественному разделению на ультрафиолетовую фотоэлектронную спектроскопию (УФЭС), которая находит применение при анализе валентных уровней, и на рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС), которая исследует как валентную зону, так и основные (внутренние) уровни атомов твёрдых тел.

В случае использования пучка электронов для возбуждения электронной подсистемы происходит выход Оже-электронов, которые несут информацию о заполненных электронных состояниях. Эффект был открыт П. Оже в 1925 году на основе анализа экспериментов в камере Вильсона. Электронный пучок возбуждает электроны в твёрдом теле, при этом состояние атома становится неустойчивым, и за достаточно малое время вакансия заполняется электроном с более высокого уровня. Выделившаяся энергия передаётся другому электрону, который может вылететь из твёрдого тела. Такой электрон называют Оже-электрон, а метод – Оже-спектроскопия.

2 Методология

Метод фотоэлектронной спектроскопии является современным методом исследования заполненных электронных состояний в твёрдом теле. Он основан на явлении фотоэффекта: электрон в заполненном состоянии оптически возбуждается фотоном в незаполненное состояние. Когда энергия падающего фотона на поверхность твёрдого тела $\hbar\omega$ больше работы выхода из твёрдого тела Φ , некоторые электроны могут покинуть твёрдое тело и могут быть зарегистрированы. Схема эксперимента по фотоэлектронной спектроскопии с угловым и спиновым разрешением представлена на рис. 1. Монохроматический пучок фотонов падает на образец, вызывая тем самым эмиссию фотоэлектронов. Энергия и эмиссионный угол Θ вылетевшего фотоэлектрона могут быть зарегистрированы энергоанализатором, а проекция спина на выделенную ось - детектором Мотта. В

результате поглощения электроном, находящимся внутри твёрдого тела и имеющим энергию связи $E_{\text{связи}}$, фотона с энергией $\hbar\omega$ (которая превышает величину $E_{\text{связи}} + \Phi$) электрон выйдет в вакуум с кинетической энергией:

$$E_{\text{кин}} = \hbar\omega - E_{\text{связи}} - \Phi, \quad (1)$$

причём $E_{\text{кин}}$ отсчитывается от уровня вакуума, а $E_{\text{связи}}$ отсчитываются от уровня Ферми. Таким образом, получается, что в самом простом случае, без учёта эффектов рассеяния электронов, энергетическое распределение вылетевших из твёрдого тела электронов должно напрямую отражать электронную структуру валентной зоны и основных уровней твёрдого тела.

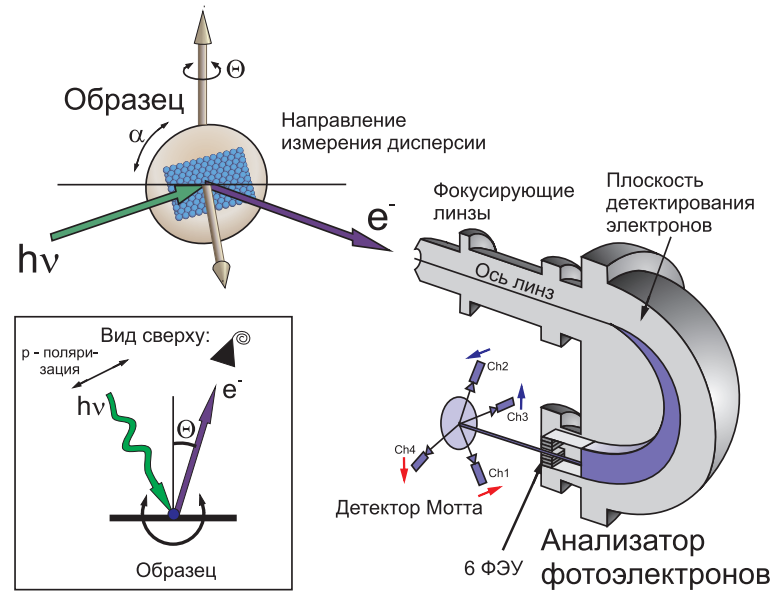


Рис. 1: Схема эксперимента с использованием метода фотоэлектронной спектроскопии с угловым и спиновым разрешением.

Как правило, процесс фотоэлектронной эмиссии рассматривается в рамках трехступенчатой модели [5, 6]. Данная модель разделяет процесс фотоэлектронной эмиссии на три этапа, которые рассматриваются независимо друг от друга.

На первом этапе происходит возбуждение электронов твёрдого тела, т.е. электрон внутреннего уровня или валентной зоны поглощает энергию, передаваемую ему фотоном (или первичным электроном), и переходит в свободное возбуждённое состояние выше уровня Ферми (см. рис. 2).

Вторым этапом является транспорт возбуждённого электрона к поверхности твёрдого тела. При движении электрона от места возбуждения внутри твёрдого тела к поверхности он может испытать несколько актов неупругого рассеяния (электрон-электронное рассеяние, электрон-фонное рассеяние и рассеяние электронов с потерями на возбуждение плазменных колебаний твердого тела). Таким образом, глубина выхода определяется процессом неупругого рассеяния электронов. Число электронов, которые могут без неупругого рассеяния пройти через толщину слоя d и выйти в вакуум, экспоненциально зависит от d , глубины с которой выходит фотоэлектрон в вакуум:

$$N = N_0 e^{-\frac{d}{\lambda}}, \quad (2)$$

где λ - длина свободного пробега по отношению к неупругому рассеянию, которая определяется эмпирической формулой [7]:

$$\lambda_m = 538E^{-2} + 0.41aE^{\frac{1}{2}} \quad (\text{монослой}), \quad (3)$$

где E - кинетическая энергия электронов в электрон-вольтах, a - толщина монослоя в нм. Рассматривая уравнение (3) для кинетических энергий 20-1500 эВ (или соответствующий диапазон энергий фотонов при фотоэлектронной спектроскопии электронных состояний), получаем, что длина свободного пробега соответствует первым нескольким слоям поверхности монокристалла или единицам-десяткам ангстрем ($1\text{\AA}=0.1\text{нм}=10^{-9}\text{м}$). Фотоэлектронная спектроскопия при использовании соответствующих энергий фотонов является поверхностно-чувствительным методом.

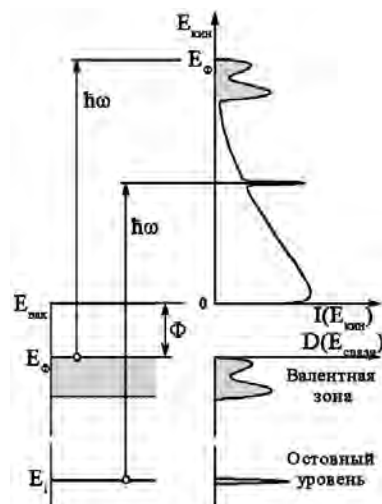


Рис. 2: Энергетическая диаграмма, показывающая формирование фотоэлектронного спектра из спектра возбужденных электронов (без рассеяния) и „хвоста“ рассеянных электронов.

И последним этапом является выход фотоэлектрона в вакуум через поверхностный потенциальный барьер. Если при подходе к поверхности энергия электрона ещё достаточна для преодоления энергетического барьера, то электрон выйдет в вакуум. Если электрон, подошедший к поверхности твёрдого тела, имеет энергию ниже высоты порога (в классическом приближении), то электрон в вакуум выйти не сможет. Энергетическая разница между уровнями вакуума и Ферми является работой выхода электрона Φ . Результирующий спектр фотоэлектронов, вышедших в вакуум, имеет вид, показанный на рис. 2, и представляет собой некий фон („хвост“) неупруго-рассеянных электронов с особенностями или пиками (обусловленными электронами, которые вошли в вакуум без рассеяния), расположенными на этом фоне неупруго-рассеянных электронов. При этом максимальные кинетические энергии электронов в спектре соответствуют возбуждению электронов из валентной зоны и с уровня Ферми (в металлах), а особенности, обусловленные возбуждением электронов с внутренних уровней, расположены в спектре при более низких кинетических энергиях. Максимум интенсивности «хвоста» рассеянных электронов соответствует минимальным кинетическим энергиям электронов.

2.1 Фотоэлектронная спектроскопия остовных уровней

Фотоэлектронная спектроскопия позволяет определять энергии связи остовных уровней в твердом теле. Для каждого элемента существует свой набор энергий остовных уровней (наподобие „отпечатков пальцев“), при этом энергии остовных уровней, соответствующие различным элементам, довольно хорошо энергетически разделены. Таким образом, определяя энергии остовных уровней по фотоэлектронным спектрам (в соответствии с формулой (1)) можно идентифицировать различные элементы и получать информацию об элементном составе изучаемой системы.

Информацию о количественном элементном составе образца возможно получить из анализа интенсивностей фотоэлектронных пиков, которые зависят от многих параметров: концентрации атомов, площади области анализа, потока фотонов, сечения фотоионизации электронного уровня, длины свободного пробега электронов по отношению к неупругому рассеянию, функции пропускания спектрометра, угла выхода фотоэлектронов относительно нормали к поверхности. При анализе интенсивности измеренного фотоэлектронного пика дополнительно учитывают фон неупруго-рассеянных электронов (по методу Ширли, Тугаарда или др. методам). Для определения абсолютной концентрации элемента необходимо или знать все вышеперечисленные параметры, или проводить сравнительный анализ интенсивностей фотоэлектронных пиков исследуемой системы и эталонного образца, или анализировать ослабление интенсивностей фотоэлектронных пиков подложки (для тонких эпитаксиальных пленок заданной толщины). Для определения относительных концентраций элементов требуется знание меньшего количества параметров: сечения ионизации уровней элементов, длины свободного пробега электронов по отношению к неупругому рассеянию, угла выхода фотоэлектронов относительно нормали к поверхности и функции пропускания спектрометра.

Определяя энергии пиков в фотоэлектронных спектрах можно получать информацию не только о

том, атомы какого элемента находятся на поверхности твёрдого тела, но и в каком они химическом состоянии. Формирование химической связи между атомами твёрдого тела, сопровождающееся перераспределением электронной плотности, может приводить к изменению энергии связи электронов ($E_{\text{связи}}$), что естественно будет проявляться и в изменении кинетической энергии фотоэлектронов. Изменение энергии связи при формировании той или иной химической связи называется химическим сдвигом.

Рассмотрим какой-либо электрон внутренней оболочки. Его энергия определяется кулоновским взаимодействием с другими электронами и ядром. Поэтому любое изменение в химическом окружении атома данного элемента будет влиять на пространственное распределение заряда валентных электронов данного атома. Такое перераспределение внешних электронов вызовет изменение потенциала, заметное для внутренних электронов, что в свою очередь, приведёт к изменению их энергии связи. Подобные изменения энергии связи при формировании химических связей экспериментально наблюдаются для очень многих элементов в различных химических взаимодействиях.

По величине химического сдвига и его направлению можно судить о типе химической связи и силе взаимодействия. В частности, в случае ионной связи величина химического сдвига коррелирует с величиной заряда, переносимого в результате образования химической связи.

2.2 Фотоэлектронная спектроскопия валентной зоны с угловым разрешением

Метод фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением широко применяется для измерения дисперсионных зависимостей и симметрии энергетических зон твёрдого тела. Поскольку фотон в ультрафиолетовом диапазоне энергий имеет пренебрежимо малый импульс (включая область энергий 50–70 эВ), то на этапе возбуждения квазиимпульс $\hbar\vec{k}_i$ начального состояния сохраняется с точностью до вектора обратной решётки \vec{G} :

$$\vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{G}, \quad (4)$$

где индексы i и f соответствуют начальному и конечному состояниям электрона. Закон сохранения энергии требует выполнение следующего условия:

$$E(\vec{k}_f) = E(\vec{k}_i) + \hbar\omega, \quad (5)$$

В приведённой зоне Бриллюэна это означает, что переход будет прямым (см. рис. 3) и может произойти только в том месте, где разница энергий между начальным и конечным состояниями равна энергии фотона. В рамках одноэлектронного приближения вероятность такого перехода P_{if} описывается золотым правилом Ферми [5, 8]:

$$P_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_i | H' | \psi_f \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega), \quad (6)$$

где H' - гамильтониан взаимодействия между электроном и векторным потенциалом \vec{A} фотона.

Рассмотрим выход фотоэлектрона в вакуум через поверхностный потенциальный барьер. Понимание этого процесса является необходимым при определении дисперсионной зависимости начального состояния $E(\vec{k}_i)$.

Квазиимпульс электрона в кристалле может быть разложен на параллельную и перпендикулярную поверхности компоненты (см. рис. 4):

$$\vec{k}^{\text{кп}} = \vec{k}_{\perp}^{\text{кп}} + \vec{k}_{\parallel}^{\text{кп}} \quad (7)$$

Как показано на рис. 4, при прохождении фотоэлектроном поверхностного потенциального барьера сохраняется только составляющая квазиимпульса параллельная поверхности, хотя она может измениться на вектор поверхностной обратной решётки \vec{g} , то есть:

$$\vec{k}_{\parallel}^{\text{бак}} = \vec{k}_{\parallel}^{\text{кп}} + \vec{g} \quad (8)$$

В результате преломления при выходе в вакуум электрон будет двигаться в новом направлении, определяемом углом эмиссии θ . Так как энергия свободного электрона выражается как $E_{\text{кин}} = \frac{\hbar|\vec{k}|^2}{2m}$ и $|\vec{k}_{\parallel}| = |\vec{k}| \cdot \sin\theta$, то получаем для компоненты волнового вектора параллельной поверхности соотношение, которое является основным для фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением:

$$|\vec{k}_{\parallel}^{\text{бак}}| = |\vec{k}_{\parallel}^{\text{кп}}| = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_{\text{кин}}} \cdot \sin\theta \approx 0.52 \sqrt{E_{\text{кин}}(\text{эВ})} \cdot \sin\theta \quad (9)$$

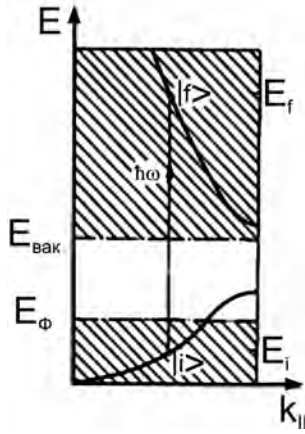


Рис. 3: Энергетическая диаграмма фотовозбуждения при прямом переходе.



Рис. 4: Прохождение электроном потенциального барьера поверхности.

Если регистрировать фотоэлектроны, вылетающие под некоторым углом θ , и измерять их кинетическую энергию, то из уравнения 9 компонента волнового вектора $|\vec{k}_{||}^{\text{кр}}|$ может быть легко получена. Таким образом, энергетическое распределение электронов, измеренное для каждого полярного угла θ , дает нам информацию о зонной структуре $E(\vec{k}_{||})$ начальных состояний в монокристалле (при использовании энергии фотонов выше 50 эВ конечное состояние при фотовозбуждении описывается не блоховской волной, а плоской волной, практически не модулированной кристаллическим потенциалом). Ситуация с перпендикулярной поверхности компонентой волнового вектора несколько сложнее вследствие того, что при переходе через поверхность она уменьшается из-за различия в уровнях энергии внутри кристалла и в вакууме. Она может быть определена, используя формулу:

$$|\vec{k}_{\perp}^{\text{кр}}| = \sqrt{|\vec{k}_{\perp}^{\text{вак}}|^2 + \frac{2mV_0}{\hbar^2}}, \quad (10)$$

где V_0 - внутренний потенциал кристалла, определяющий разность энергий внутри кристалла и в вакууме. Если измерять фотоэлектронную эмиссию в направлении нормальном поверхности монокристалла ($k_{||} = 0$) в зависимости от энергии фотонов, дисперсионная зависимость начального состояния $E(\vec{k}_{\perp})$ может быть легко получена при условии, что известна дисперсия конечного состояния (при $\hbar\omega > 50$ эВ конечное состояние можно рассматривать как плоскую волну).

2.3 Фотоэлектронная спектроскопия валентной зоны с угловым и спиновым разрешением

Метод фотоэлектронной спектроскопии с угловым и спиновым разрешением основывается на измерении спиновой поляризации фотоэлектронного пучка для некоторого угла эмиссии фотоэлектронов. Это позволяет измерить дисперсионную зависимость начального состояния с разрешением по спину, то есть дисперсионные зависимости электронных состояний со „спином-вверх“ (проекция спина на выделенную ось $+\hbar/2$) и со „спином-вниз“ (проекция спина $-\hbar/2$). Для измерения спиновой поляризации пучка фотоэлектронов необходимо физически разделить электроны с различными проекциями спина. В макроскопическом магнитном поле это не представляется возможным из-за того, что сила Лоренца, действующая на движущийся электрон в магнитном поле, на несколько порядков больше, чем сила взаимодействия спинового магнитного момента электрона с магнитным полем [9, 10]. Одним из способов разделения электронов по проекции спина это использование спин-орбитального взаимодействия при упругом рассеянии на кулоновском потенциале атомов тяжёлого элемента, например, золота. Такое рассеяние называется „рассеянием Мотта“ [9, 10]. Механизм рассеяния показан на рис. 5 (а). Электрон ускоряется до кинетической энергии порядка $\sim 20 - 150$ кэВ. Длина волны де Бройля при таких энергиях довольно мала, что позволяет рассматривать классическую электронную траекторию. В качестве центра рассеяния выступает атом с большим зарядом ядра. В системе отсчёта электрона атом движется по направлению к электрону. Изменяющееся электрическое поле наводит магнитное, силовые линии которого показаны

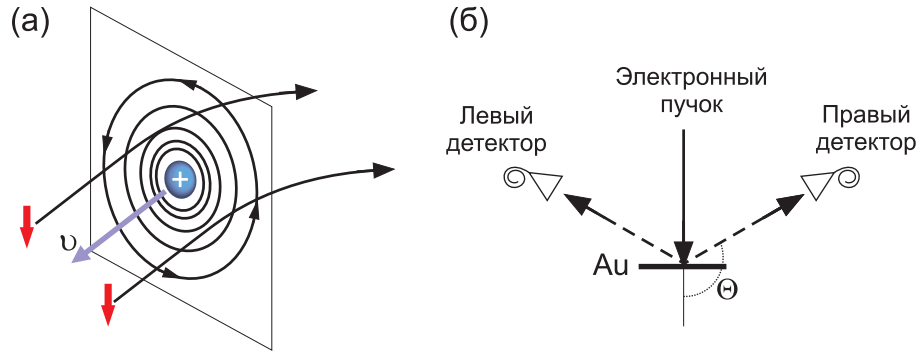


Рис. 5: Упругое рассеяние электрона с магнитным моментом, направленным вниз, на кулоновском потенциале (а). Схема экспериментального измерения асимметрии рассеяния A (б).

на рисунке. Магнитное поле неоднородно, оно ослабляется с увеличением расстояния от ядра. При взаимодействии спинового магнитного момента электрона с градиентом магнитного поля на электрон действует значительная сила, которая его отклоняет от первоначальной траектории. Если спиновый момент параллелен вектору напряжённости магнитного поля, то сила действует по направлению увеличения магнитного поля, а если антипараллелен, то по направлению уменьшения магнитного поля. В результате, электрон с одним направлением спина отклоняется в одну сторону, а с противоположным направлением спина – в другую сторону, независимо с какой стороны он пролетает атом. На рис. 5 (б) проиллюстрирована схема измерения спиновой поляризации электронного пучка. В качестве мишени часто используется золотая фольга. Два детектора регистрируют рассеянные электроны под углом 120° с противоположными направлениями спина. Асимметрия рассеяния вправо-влево A рассчитывается как

$$A(\Theta) = \frac{I^{\text{пр.}} - I^{\text{лев.}}}{I^{\text{пр.}} + I^{\text{лев.}}}, \quad (11)$$

где $I^{\text{пр.}}$ и $I^{\text{лев.}}$ - счёт правого и левого детекторов, соответственно [11]. Асимметрия пропорциональна степени поляризации электронного пучка согласно

$$A(\Theta) = P \cdot S_{\text{эфф.}}(\Theta, E) + \delta, \quad (12)$$

где δ - аппаратная (инструментальная) асимметрия, появляющаяся в результате неравноценного счёта детекторов (неэквивалентность детекторов) [12, 13], $S_{\text{эфф.}}(\Theta, E)$ - функция Шермана, зависящая от угла рассеяния и энергии электронного пучка, а также от диапазона углов рассеяния, которые покрываются двумя детекторами, и от качества золотой фольги. Эти параметры сохраняются постоянными для определённой экспериментальной установки, и функция Шермана может рассматриваться как скалярная величина. Функция Шермана современных детекторов Мотта для угла рассеяния $\Theta \sim \pm 120^\circ$ (максимум функции) и ускоряющих энергий 25-40 кэВ имеет значение между $\sim 0.08 - 0.25$ [13, 14, 15]. От правильного определения функции Шермана зависит не только экспериментально измеряемая поляризация фотоэлектронов, но и форма спинполяризованных пиков в фотоэлектронных спектрах [14]. Истинная интенсивность тока со „спином-вверх“ и „со спином-вниз“ находится по формулам:

$$I^\uparrow = 1/2 \cdot (I^{\text{пр.}} + I^{\text{лев.}}) \cdot (1 + P), \quad (13)$$

$$I^\downarrow = 1/2 \cdot (I^{\text{пр.}} + I^{\text{лев.}}) \cdot (1 - P), \quad (14)$$

В рассмотренном случае найдена проекция спиновой поляризации на ось, перпендикулярную плоскости рис. 5 (б). Для того чтобы найти проекцию спиновой поляризации на другую перпендикулярную ось, устанавливают ещё пару детекторов в плоскости, перпендикулярной плоскости первых двух детекторов и электронного пучка. Такое взаимное расположение детекторов показано на рис. 1. Измеряется проекция спиновой поляризации на две взаимноперпендикулярные оси. По счёту детекторов „Ch3“ и „Ch4“ определяется проекция спиновой поляризации на ось, параллельную поверхности образца и перпендикулярной импульсу фотоэлектрона (и соответствующей компоненте $\vec{k}_{\parallel}^{\text{вак}} = \vec{k}_{\parallel}^{\text{кр}}$). Для измерения третьей компоненты спиновой поляризации требуется установка второго Мотт-детектора. В традиционных детекторах Мотта электроны ускорялись до энергий $\sim 100 - 150$ кэВ. Эти детекторы имели внушительный размер, так как

требовалась хорошая электрическая изоляция высокого напряжения от заземления. В современных мини-Мотт детекторах электроны ускоряются до 25-40 кВ [13, 16, 15]. Электроны замедляются на пути к детекторам, отсеиваются неупруго отражённые электроны задерживающей сеткой. Фокусирующие электроды, сетка, умножители не находятся под высоким напряжением. Мини-Мотт детектор имеет эффективность $\eta \sim 1.6 - 5.6 \cdot 10^{-4}$ [13, 16, 15], которая определяется как $S_{\text{эфф}}^2 \cdot I/I_0$, где I - полный ток рассеянных электронов, измеренный правым и левым детекторами, I_0 - ток падающих электронов.

3 Оборудование

В РЦ „Физические методы исследования поверхности“ используются 2 экспериментальные станции для проведения исследований методом ФЭС: аналитический модуль фотоэлектронной спектроскопии платформы „Нанолаб“ (см. рис. 6) и комплексный фотоэлектронный и растровый оже-электронный спектрометр Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi (см. рис. 7). Экспериментальные станции имеют вакуумные системы откачки для возможности проведения исследований в условиях сверхвысокого вакуума (давление не выше, чем $1 \cdot 2 \cdot 10^{-10}$ мбар). Для исследований поверхности твёрдого тела на атомарном уровне необходимо, чтобы в течение всего времени экспериментальных измерений её состав оставался практически неизменным. Это означает, что поток молекул из окружающей газовой среды на поверхность должен быть очень мал. Это позволит непрерывное проведение измерений в течение 1-3 часов с сохранением состава практически всей поверхности исследуемой системы, т.е. за это время адсорбируется на поверхности не более 0.1-0.3 монослоя (при коэффициенте прилипания к поверхности равным 1 и поверхностной концентрации монослоя $n_o = 10^{15} \text{ см}^{-2}$).

Как правило, экспериментальные станции имеют не менее трех высоковакуумных камер: аналитической камеры, камеры подготовки образцов и камеры загрузки образцов. Аналитическая камера может быть снабжена полусферическим энергоанализатором с детектором Мотта для детектирования энергии, угла вылета и проекции спина фотоэлектронов, рентгеновской трубкой (алюминиевый анод, линия $\text{Al } K_{\alpha}$), источником ультрафиолетового излучения (фотоэмиссионные линии He_I и He_{II}) и растровым электронным источником для возбуждения электронов из твердого тела, растровой ионной пушкой для ионного профилирования. Камера подготовки образцов может быть снабжена источниками веществ, ионной пушкой для травления образцов, модулем нагрева образцов и дифрактометром медленных электронов для изучения кристаллической структуры поверхности.



Рис. 6: Аналитический модуль фотоэлектронной спектроскопии платформы „Нанолаб“

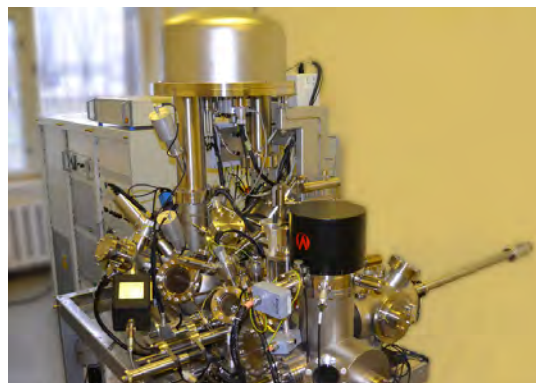


Рис. 7: Комплексный фотоэлектронный и растровый оже-электронный спектрометр Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi

Основным преимуществом аналитического модуля фотоэлектронной спектроскопии платформы „Нанолаб“ являются: возможность исследования зонной структуры валентных электронных состояний со спиновым разрешением, возможность совмещенных исследований методами ФЭС и СТМ/АСМ, возможность формирования образцов методами физического и химического парафазного осаждения (in-situ).

В свою очередь, основным преимуществом спектрометра Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi является возможность элементного картирования и ионно-электронная система компенсации

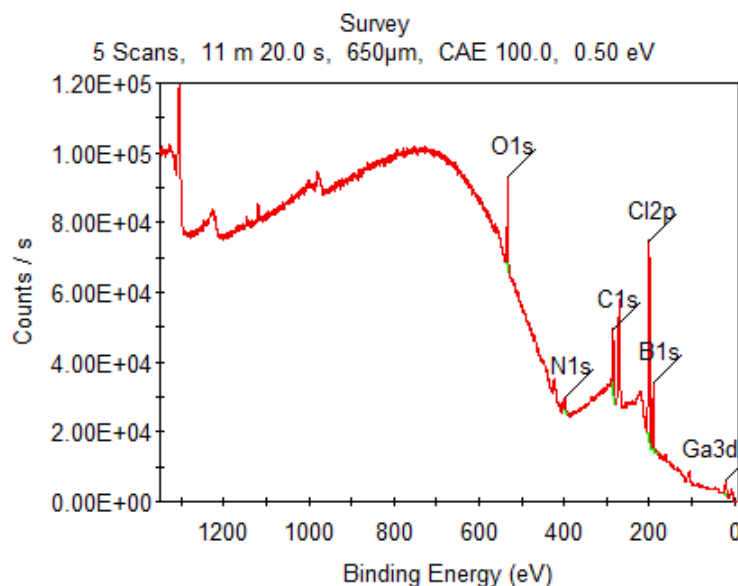


Рис. 8: Рентгеновский фотоэлектронный спектр образца GaN/AlGaN.

Элемент (линия ФЭС)	Атомный %
Бор (B1s)	37.43
Хлор (Cl2p)	28.81
Углерод (C1s)	16.84
Кислород (O1s)	9.18
Галлий (Ga3d)	4.64
Азот (N1s)	1.6

Таблица 1: Элементный состав, полученный по данным фотоэлектронного спектра образца GaN/AlGaN.

заряда для исследования непроводящих образцов. Элементное картирование - это построение пространственной двумерной карты поверхности в зависимости от интенсивности основного или Оже-уровня отдельного элемента (построение РФЭС и Оже-карт, соответственно). Картирование возможно за счёт наличия специальной микроканальной пластины, которая позволяет анализировать вылетающие из твёрдого тела фотоэлектроны с пространственным разрешением. Таким образом, существует возможность исследования химически неоднородных по поверхности систем. Латеральное разрешение для РФЭС-карт составляет 1.5 мкм, для Оже-карт - 80 нм.

4 Применение и практические примеры

4.1 Элементный состав

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия основных уровней позволяет получить количественную информацию об элементном составе приповерхностной области образцов. Обзорный фотоэлектронный спектр представляет собой набор пиков, каждый пик соответствует электронному уровню отдельного элемента. В качестве примера, на рис. 8 приведён фотоэлектронный спектр для слоистой структуры GaN/AlGaN. На спектре видны пики, характерные для различных элементов и отражающие электронную структуру островных уровней этих элементов. Для каждого элемента положение, форма и соотношение пиков индивидуально, что позволяет получить количественную информацию об элементном составе.

В качестве примера в таблице 1 приведены значения содержания элементов в образце GaN/AlGaN, рассчитанные по спектру, изображённому на рис. 8. Образец представляет собой слоистый материал, отсутствие в спектрах линий алюминия, показывает, что плёнка GaN полностью покрывает подложку AlGaN, и толщина превышает несколько нанометров. Более точные значения распределения

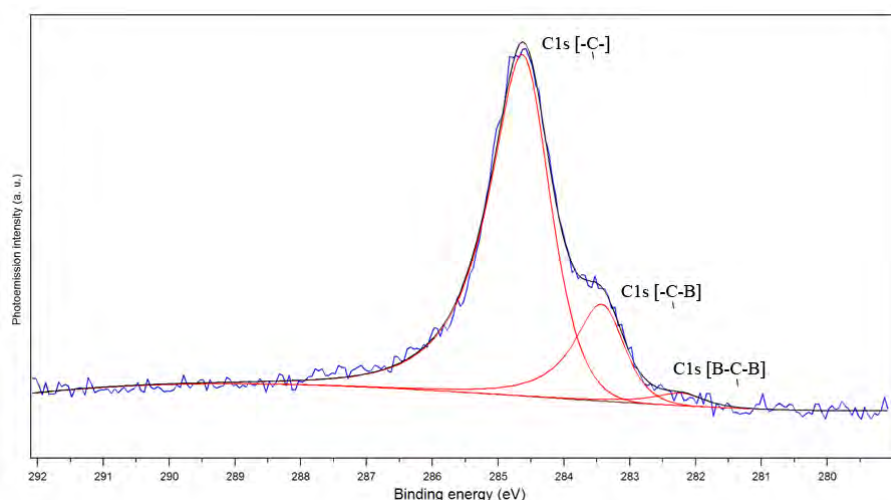


Рис. 9: Фотоэлектронный спектр C1s в различных состояниях.

элементов по глубине можно получить с использованием ионного профилирования, про которое будет рассказано далее.

4.2 Химические сдвиги

Форма фотоэлектронного пика и его энергетическое положение характеризует химическое состояние элемента. Так для одного и того же атома, находящегося в различном окружении, энергетические положения пиков будут различными. В том случае, если в материале присутствует элемент в различном химическом состоянии (химическом окружении), то спектр данного элемента будет содержать несколько компонент, каждая из которых соответствует отдельному соединению. В качестве примера на рис. 9 приведён спектр графена, допированного атомами бора.

Хорошо видно, что спектр можно разложить на 3 компоненты, каждая из которых отвечает за различные химические связи атомов углерода. По соотношению интенсивностей этих компонент можно судить о количественном соотношении различных химических состояний одного и того же элемента.

Спектр C1s углерода, полученный для наносистемы В-графен/Ni(111)/W(110), даёт основания предполагать, что при использованном способе синтеза образца атомы бора встраиваются в решётку графена и имеют в ближайшем окружении два атома углерода.

4.3 Фотоэлектронные карты

Для изучения химического состава образцов с латеральным разрешением используется метод элементного картирования поверхности, реализация данной методики возможна за счёт наличия специальной микроканальной пластины, которая позволяет анализировать вылетающие из твёрдого тела фотоэлектроны с пространственным разрешением. На рис. 10 в качестве примера, представлено изображение распределения меди на поверхности тестового образца (изображение буквы „А“). Программная обработка позволяет получить значения относительной концентрации элемента в различных областях образца.

Помимо фотоэлектронного картирования, также возможно получать Оже-карты поверхности. Для этого производится сканирование поверхности сфокусированным электронным пучком, и анализируются выходящие Оже-электроны. Данные методики позволяют активно применять фотоэлектронный спектрометр в исследовании химически неоднородных объектов, и, в частности, изучать качество осаждённых тонкоплёночных покрытий.

4.4 Ионное профилирование

Изучение распределения элементов по глубине производится с использованием методики ионного профилирования. Суть методики заключается в следующем: исследуемая поверхность поочерёдно травится ионами аргона и исследуется РФЭС. В результате получается набор фотоэлектронных

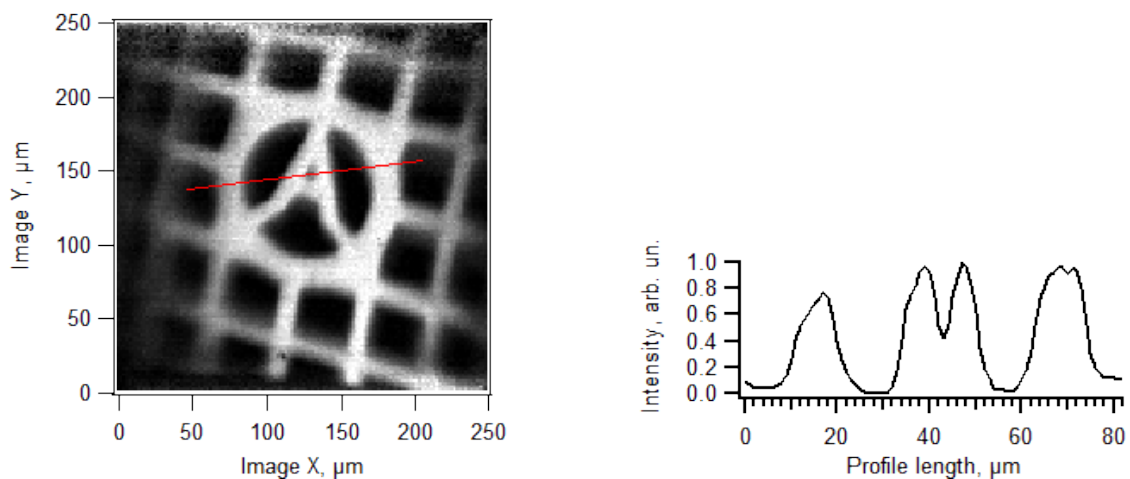


Рис. 10: Распределение меди на тестовом образце с профилем относительного содержания меди вдоль поверхности.

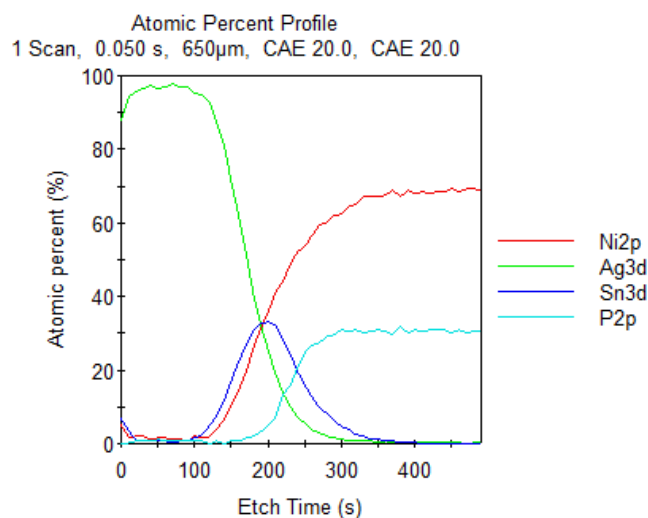


Рис. 11: Распределение элементов по глубине (в зависимости от времени травления) для системы с двухслойным покрытием из химического никеля и иммерсионного серебра.

спектров при разном времени травления поверхности. Время травления поверхности определяет толщину удалённого слоя. Калибровка с использованием, например, атомно-силового микроскопа позволяет получить количественную зависимость глубины протравливания от времени.

На рис. 11 приведен пример исследования распределения элементов по глубине с использованием методики ионного профилирования образцов, представляющих собой фольгированный медью стеклотекстолит с нанесенным двухслойным покрытием химического никеля и иммерсионного серебра. Предполагалось, что в процессе синтеза на поверхности формируется тонкий промежуточный слой фосфора, который играет роль „замка“. Однако данные по распределению элементов показали, что в промежуточной области нет возрастания концентрации фосфора, и что промежуточный слой, выполняющий роль „замка“, не образуется. Данная методика полезна при изучении неоднородных тонкоплёночных систем, когда нужна информация о геометрических характеристиках синтезируемой системы.

Список литературы

- [1] К. Siegbahn, К. Edvarson. β -Ray spectroscopy in the precision range of $1 : 10^5$ // *Nuclear Physics*. — 1956. — Vol. 1, no. 3. — Pp. 137–159.

- [2] *K. Siegbahn*. Electron Spectroscopy for Atoms, Molecules and Condensed Matter // *Nobel Lecture*. — 1981.
- [3] *D. W. Turner, M. I. Al Jobory*. Determination of Ionization Potentials by Photoelectron Energy Measurement // *The Journal of Chemical Physics*. — 1962. — Vol. 37, no. 12. — P. 3007.
- [4] *W. C. Röntgen*. On a new kind of rays // *Nature*. — 1896. — Vol. 53. — Pp. 274–277.
- [5] *S. Hüfner*. Photoelectron spectroscopy: principles and applications. — Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1995.
- [6] *A. М. Шикин*. Взаимодействие фотонов и электронов с твёрдым телом. — Санкт-Петербург: ВВМ, 2008.
- [7] *M. P. Seah, W. A. Dench*. Quantitative electron spectroscopy of surfaces: a standard data base for electron inelastic mean free paths in solids // *Surf. Interface Anal.* — 1979. — Vol. 1, no. 1. — Pp. 2–11.
- [8] *F. J. Himpsel*. Angle-resolved measurements of the photoemission of electrons in the study of solids // *Adv. Phys.* — 1983. — Vol. 32, no. 1. — Pp. 1–51.
- [9] *Н. Мотт, Г. Мессу*. Теория атомных столкновений. — Москва: Мир, 1969.
- [10] *J. Stöhr, H. C. Siegmann*. Magnetism. From fundamentals to nanoscale dynamics. — Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2006.
- [11] *В. Н. Петров*. Электронная Оже-спектроскопия с разрешением по спину. — Санкт-Петербург: Издательство СПбГПУ, 2007.
- [12] *P. D. Johnson*. Spin-polarized photoemission // *Rep. Prog. Phys.* — 1997. — Vol. 60. — Pp. 1217–1304.
- [13] *G. C. Burnett, T. J. Monroe, F. B. Dunning*. High-efficiency retarding-potential Mott polarization analyzer // *Rev. Sci. Instrum.* — 1994. — Vol. 65, no. 6. — Pp. 1893–1896.
- [14] *F. Meier, J. H. Dil, J. Osterwalder*. Measuring spin polarization vectors in angle-resolved photoemission spectroscopy // *New J. Phys.* — 2009. — Vol. 11. — Pp. 125008–1–125008–21.
- [15] *V. N. Petrov, V. V. Grebenshikov, B. D. Grachev, A. S. Kamochkin*. New compact classical 40 kV Mott polarimeter // *Rev. Sci. Instrum.* — 2003. — Vol. 74, no. 3. — Pp. 1278–1281.
- [16] *S. Qiao, A. Kimura, A. Harasawa et al.* A new compact electron spin polarimeter with a high efficiency // *Rev. Sci. Instrum.* — 1997. — Vol. 68, no. 12. — Pp. 4390–4395.

Общепринятые сокращения:

ФЭС - фотоэлектронная спектроскопия

РФЭС - рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

УФЭС - ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия

ФЭСУР - фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением

ЭСХА - электронная спектроскопия для химического анализа

ДМЭ - дифракция медленных электронов

СТМ - сканирующая туннельная микроскопия

АСМ - атомно-силовая микроскопия

ЭОС - электронная оже-спектроскопия

СВВ - сверхвысокий вакуум, сверхвысоковакуумный