

РЕНТГЕНОФОТОЭЛЕКТРОННАЯ И ОЖЕ-СПЕКТРОСКОПИЯ В ИССЛЕДОВАНИЯХ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

М.И. Терebinская, О.И. Ткачук, В.В. Лобанов

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины,
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина*

В статье описаны физические принципы фотоэлектронной рентгеновской и ультрафиолетовой спектроскопии и спектроскопии Оже-электронов. Рассмотрено распределение по кинетической энергии электронов, образующихся в результате внешнего фотоэффекта, и электронов, покидающих атом при релаксации начального состояния его основной оболочки. Обсуждаются явления, определяющие форму, тонкую структуру, а также интенсивность спектральных линий. Подробно анализируются возможности качественного и количественного анализа атомного состава молекулярных систем, «ложные линии», химические сдвиги линий основных уровней атомов, находящихся в различном химическом окружении. Анализ положения таких линий позволяет установить химический состав поверхности твердого тела и приповерхностной области. Надлежащее внимание уделено квантовохимическим методам нахождения энергии уровней основных состояний и плотности одноэлектронных уровней валентных состояний, а также подходам, развитым для сравнения экспериментально полученных спектров фотоэлектронной рентгеновской и ультрафиолетовой спектроскопии и спектроскопии Оже-электронов с теоретически рассчитанными.

Введение

С помощью спектроскопических методов получают сведения о химическом составе, структуре поверхности твердого тела, распределении заполненных и вакантных одноэлектронных поверхностных уровней, степени окисления адсорбированных молекул, их химической активности, которая проявляется наряду с активностью самой поверхности, о типе связей, возникающих при адсорбционных процессах. Эти методы позволяют зондировать поверхность и прилегающую к ней объемную фазу на глубину от нескольких ангстрем до 10^3 нм в зависимости от сорта и энергии частиц, используемых в конкретном эксперименте.

Существует много методов, относящихся к классу спектроскопических, в которых образцы твердого тела подвергаются внешним воздействиям. Типы этих воздействий и соответствующие отклики исследуемой системы, согласно классификации Пропста, показаны на рис. 1.



Рис. 1. Диаграмма Пропста.

На этой диаграмме стрелками, направленными к твердому телу, обозначены первичные частицы, облучающие исследуемый образец. Стрелки, направленные наружу, соответствуют вторичным частицам, по распределению которых по энергии можно судить о свойствах твердого тела и его поверхности. Каждому сочетанию падающей и отраженной частицы соответствует экспериментальный метод. Таких сочетаний 36. Однако число возможных экспериментальных методов значительно больше, так как каждому определенному сочетанию стрелки, направленной внутрь, со стрелкой, направленной наружу, могут соответствовать несколько спектрометрических методов в зависимости от того, какие свойства падающих и эмитируемых частиц исследуются.

Широкое распространение в настоящее время получила электронная спектроскопия, основанная на анализе энергетического распределения электронов рассеянных или испускаемых поверхностью твердого тела. Электронная спектроскопия лишь сравнительно недавно нашла применение для исследования свойств поверхности твердых тел, хотя электронно-спектроскопические исследования атомов и молекул газовой фазы весьма активно проводятся в течение последних нескольких десятков лет.

В электронной спектроскопии реализуются три основных подхода:

- применение рентгеновских лучей, потоков моноэнергетических электронов или ионов для возбуждения электронов внутренних (остовных) оболочек, или метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС);
- использование более мягкого ультрафиолетового излучения, позволяющего исследовать валентные уровни;
- исследование энергетического распределения оже-электронов или электронная оже-спектроскопия (ЭОС).

Результаты, полученные этими методами, непосредственно дают сведения о важном свойстве твердых тел и ее поверхности (которое поддается прямому расчету современными методами квантовой химии) – так называемой плотности одноэлектронных состояний. Главное внимание в обзоре уделено описанию физических принципов, лежащих в основе методов РФЭС и ЭОС, и методикам интерпретации полученных результатов в терминах таких характеристик атомов и молекул, численные значения которых получаются в квантовохимических расчетах. Аппаратное оформление этих методов осталось вне внимания авторов, так как по соответствующим вопросам имеется много прекрасных обзоров, подготовленных специалистами, работающими в области приборостроения и использования соответствующих спектрометров.

1. Основные положения метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Метод РФЭС был предложен шведским ученым К. Зигбаном еще в середине 60-х годов прошлого века. Изначально он был применен для выяснения электронной структуры атомов и молекул в газовой фазе, однако в дальнейшем наиболее интенсивное развитие и распространение получил при исследовании твердого тела и его поверхности.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия носит еще название электронной спектроскопии для химического анализа (ЭСХА) – совокупность методов определения строения молекул химических соединений, состава и структуры поверхности твердого тела на основе анализа энергии фотоэлектронов, вылетающих из исследуемого образца под действием монохроматического рентгеновского или ультрафиолетового излучения. Распределение эмитированных фотоэлектронов по кинетической энергии представляет собой фотоэлектронный спектр, который содержит в себе ценную информацию о строении и структуре твердого тела и адсорбционных комплексах (АК) на его

поверхности. Интенсивность фотоэлектронных линий в спектре отражает плотность занятых одноэлектронных состояний в приповерхностном слое.

После взаимодействия налетающего кванта электромагнитного излучения соответствующей частоты ν с исследуемой системой в одной из внутренних или внешних оболочек составляющих ее атомов образуется электронная вакансия «дырка», а вне системы появляется выбитый электрон. Закон сохранения энергии для внешнего фотоэффекта описывается уравнением Эйнштейна

$$h\nu = E_{св} + E_{кин} + E_{отд} + \varphi, \quad (1)$$

где $h\nu$ – энергия кванта электромагнитного излучения, $E_{св}$ – энергия связи внутреннего или валентного электрона, $E_{кин}$ – кинетическая энергия выбитого фотоэлектрона, $E_{отд}$ – энергия отдачи атома после испускания электрона, φ – работа выхода материала энергоанализатора. Теоретические расчеты и экспериментальные измерения позволили установить, что при $h\nu \sim 1500$ эВ, $E_{отд} < 0,1$ эВ, и ею можно пренебречь [1].

Таким образом, после измерения $E_{кин}$ легко определить энергию связи электрона на данном i -том энергетическом уровне относительно уровня вакуума

$$E_{св}^i = h\nu - E_{кин} - \varphi. \quad (2)$$

Атом каждого химического элемента с зарядом ядра Ze (e – заряд протона) имеет свой специфический набор значений энергии электронов внутренних (остовных) оболочек, по которым можно его идентифицировать и судить об элементном составе исследуемого образца.

С помощью метода РФЭС можно без разрушения образца исследовать поверхность твердых тел, адсорбированные на ней молекулы, поверхностные процессы (окисление, коррозия, адсорбция, катализ и т.д.). Глубина выхода фотоэлектронов из образца составляет не более 50 Å или 10–15 монослоев атомов, поэтому метод чувствителен только к поверхностному слою [1, 2]. Исходя из зависимости энергии связи от эффективного заряда, степени окисления и типа химической связи изучаемого атома с соседними атомами, можно определить электронные и геометрические характеристики АК.

2. Методы расчета энергии связи электрона на одноэлектронных уровнях

В настоящее время при теоретическом расчете энергий одноэлектронных состояний в рамках методов самосогласованного поля (Хартри – Фока, теория функционала плотности (ТФП)) используют два подхода.

В рамках первого из них, учитывается ряд явлений, происходящих в электронных оболочках атомов, входящих в состав рассматриваемой системы, при ее ионизации. Второй подход основан на расчете плотности одноэлектронных состояний или всей изучаемой системы, или отдельных ее составляющих.

Общим для этих методов есть использование представления об одноэлектронных состояниях. В [3] показано, что энергия ε_i i -го одноэлектронного состояния для системы с замкнутой электронной оболочкой задается выражением

$$\varepsilon_i^{HF} = \varepsilon_i^{(o)} + \sum_{k=1}^n (2J_{ik} - K_{ik}), \quad (3)$$

где ε_i^{HF} – энергия одноэлектронного состояния, вычисленная в приближении самосогласованного поля, $\varepsilon_i^{(0)}$ – собственное значение гамильтониана

$$\hat{H}^0 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \sum_{l=1}^M \frac{Z_l e^2}{r_{1l}}, \quad (4)$$

который не учитывает межэлектронное взаимодействие; J_{ik} и K_{ik} – кулоновский и обменный интегралы. Предполагается, что в системе содержится M ядер, а количество занятых молекулярных орбиталей $\varphi_i(\mathbf{r}_1)$ равно $n = N/2$, где N – количество электронов в системе.

Общая энергия системы до ионизации, т.е. в начальном состоянии равна

$$E^n = \int \psi^{n*} \hat{H} \psi^n dV = 2 \sum_{j=1}^n \varepsilon_j^{(HF)} + \sum_{j,k}^n (2J_{jk} - K_{jk}), \quad (5)$$

где ψ^n – волновая функция системы до ионизации. Как видно из (5), E^n не равна сумме одноэлектронных энергий гамильтониана \hat{H}_0 . Отметим, что в это выражение не включен аддитивный член, описывающий ядерное отталкивание.

Если воспользоваться так называемым приближением «замороженных орбиталей», которое справедливо при условии, что одноэлектронные волновые функции $\varphi_i(\mathbf{r}_1)$ в начальном состоянии совпадают с соответствующими одноэлектронными функциями системы в конечном состоянии, то энергия конечного состояния с «дыркой» на i -м уровне ($E^k(i)$) может быть получена из формулы (5), вычитанием из нее членов, относящихся к одному из двух электронов на i -й орбитали

$$E^k(i) = \varepsilon_i^{(0)} + 2 \sum_{j \neq i}^n \varepsilon_j^{(0)} + \sum_{j,k=1}^n (2J_{jk} - K_{jk}) - \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}). \quad (6)$$

Тогда, если исходить из очевидного равенства

$$E_{ces}^i = E^k(i) - E^n, \quad (7)$$

получаем

$$E_{ces}^i = \varepsilon_i^{(0)} - \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) = -\varepsilon_i^{HF}. \quad (8)$$

Последнее выражение является содержанием теоремы Купманса, при выводе которой предполагается, что ядра при фотоионизации не меняют своих положений, поскольку период колебаний ядер ($\sim 10^{-13}$ с) гораздо больше времени фотоионизации ($\sim 10^{-16} - 10^{-15}$ с).

Если при расчете значения E_{ces}^i в качестве ε_i^{HF} и $\varphi_i(\mathbf{r}_1)$ выбрать одноэлектронные энергии и орбитали, получаемые решением соответствующей задачи для ионизированного состояния, то данное приближение будет называться приближением «внезапного возмущения». Сравнение расчетных значений E_{ces}^i с экспериментально измеренными показывает, что для $1s$ -электронов лучшее согласие с

экспериментом дает приближение «внезапного возмущения», тогда как для валентных электронов более пригодно приближение «замороженных орбиталей».

Отклик электронного распределения молекулярной системы на появление остоной дырки приводит к релаксационным процессам, которые условно можно разделить на две составляющие: внутриатомную (intra-atomic relaxation) и межатомную (extra-atomic или inter-atomic relaxation) релаксацию. Внутриатомная релаксация обусловлена откликом локализованных электронов атома, с остоного уровня которого был выбит электрон, и может быть условно представлена как увеличение локальной электронной плотности около данного атома из-за появления на нем «дырки», в то время как межатомная релаксация зависит от перераспределения электронного заряда во всей системе. Межатомная релаксация наиболее чувствительна к электронной структуре вещества – она более ярко выражена в молекулярных системах и кластерах и полностью отсутствует в изолированных атомах.

Процесс релаксации обусловлен тем, что состояние электронной системы с неэкранированной остоной «дыркой» не обладает минимальной потенциальной энергией. Экранировка «дырки» электронами, т.е. перераспределение электронной плотности в конечном состоянии, приводит к понижению общей энергии системы. Разность полной энергии системы до и после процесса релаксации называется энергией релаксации. В соответствии с разделением процессов релаксации на внутри- и межатомную, энергию релаксации $E_{рел}$ также условно представляют в виде суммы энергии внутриатомной и межатомной релаксации: $E_{рел} = E_{внут} + E_{меж}$. Выделившаяся в процессе релаксации энергия может быть унесена вылетающим фотоэлектроном, что приведет к увеличению его кинетической энергии и соответствующему уменьшению измеряемой в РФЭС энергии связи на величину $E_{рел}$:

$$E_{св}^i = h\nu - E_{кин} - \varphi = -\varepsilon_i^{HF} - E_{рел}^i - \varphi. \quad (9)$$

Здесь ε_i^{HF} – энергия связи электрона на уровне i , полученная методом самосогласованного поля в приближении «замороженных орбиталей» (без учета релаксации), $E_{рел}^i$ – энергия релаксации электронной системы в ответ на образование «дырки» на уровне i в результате фотоионизации. Схематически данный процесс представлен на рис. 2.

На рис. 2 энергия системы (атома) в начальном состоянии и иона в конечном состоянии схематично представлена в зависимости от параметра λ , характеризующего состояние системы, описываемого его волновой функцией ψ . В приближении «замороженных орбиталей» волновая функция системы (атома) при фотоионизации не изменяется и полная энергия системы увеличивается на величину $E_{ам}^к - E_{ам}^н = E^A$. Релаксация электронной подсистемы приводит к изменению волновой функции иона и переходу системы в состояние, отвечающее минимуму полной энергии иона $E_{ион}^к$. Разница энергий системы в начальном и конечном состояниях (после релаксации) составляет

$$E_{ам}^к - E_{ам}^н = E^B = E^A - E_{рел} = -\varepsilon_i^{HF} - E_{рел} = E_{св}^i. \quad (10)$$

В [4] показано, что $E_{рел}$ можно интерпретировать как изменение энергии электрона на уровне i вследствие уменьшения на единицу общего числа электронов в системе, т.е. при ее ионизации.

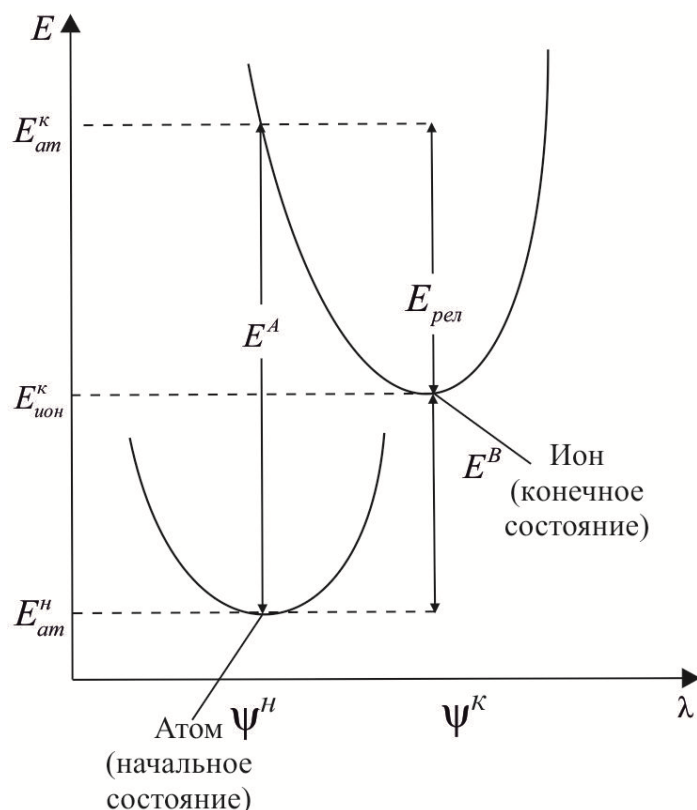


Рис. 2. Схематическая зависимость энергии электронного состояния E от параметра λ , характеризующего ее состояние, описываемое волновой функцией ψ :

$E^H_{ат}$ — энергия системы в начальном состоянии (до фотоионизации); $E^K_{ат}$ — энергия системы в конечном состоянии (ионизированном состоянии до релаксации); $E^K_{ион}$ — энергия системы в конечном состоянии после релаксации; $E_{рел}$ — энергия релаксации; E_A и E_B — энергии связи электрона, определяемые в приближении «замороженных орбиталей» и внезапного возмущения соответственно.

Помимо релаксационных эффектов на величину $E^i_{св}$ также влияют корреляционные и релятивистские эффекты, не учитываемые в методе Хартри – Фока и частично принимаемые в расчет в методе ТФП. С учетом поправок на эти эффекты $E^i_{св}$ электрона на уровне i в атоме может быть представлена в виде

$$E^i_{св} = -\varepsilon_i - E^i_{рел} + \Delta E_{корр} + \Delta E_{рел}, \quad (11)$$

где $\Delta E_{корр}$ и $\Delta E_{рел}$ — разность электрон-электронных корреляционных и релятивистских энергий начального и конечного состояний системы соответственно. Так, для уровня $01s$ молекулы воды: $-\varepsilon_{1s} = 559,5$ эВ, $E_{рел} = 20,4$ эВ, $\Delta E_{корр} = 0,5$ эВ и $\Delta E_{рел} = 0,4$ эВ [5]. Таким образом, корреляционные и релятивистские поправки приблизительно равны 0,1% от $E^{1s}_{св}$. Согласно оценкам, основную часть энергии релаксации составляет энергия внутриатомной релаксации, а энергия межатомной релаксации не превышает единицы электронвольт.

При использовании кластерных моделей поверхности твердого тела более перспективным и менее времязатратным для теоретического расчета одноэлектронных уровней есть метод построения плотности одноэлектронных состояний.

В теории твердого тела плотность одноэлектронных состояний или просто плотность состояний (ПС) $N_{\Omega}(E)$ определяется как число уровней энергии в интервале от E до $E+dE$ при $dE \rightarrow 0$ [6]. При использовании разложения одноэлектронных волновых функций по плоским волнам φ_l [5], для плотности состояний $N_{\Omega}(E)$ справедливо выражение

$$N_{\Omega}(E) = \sum_l \int_{\Omega} d^3x |\varphi_l(x)|^2 \delta(E - \varepsilon_l). \quad (12)$$

Интеграл берется по всему объему образца твердого тела. Такой вид формула (12) приобретает вследствие того, что расстояния между одноэлектронными уровнями энергии как в валентной зоне, так и в зоне проводимости чрезвычайно малы.

Для молекулы, обладающей конечными размерами, или в рамках кластерного приближения вследствие дискретности одноэлектронных уровней формула (12) упрощается до

$$N_{\Omega}^{(c)}(E) = \sum_l \delta(E - \varepsilon_l), \quad (13)$$

в которой суммирование ведется по всем одноэлектронным состояниям – заполненным и вакантным. Выражение (13) применимо и для кластеров, воспроизводящих поверхность твердого тела с примыкающей к ней частью объемной фазы в тех случаях, когда относительное число поверхностных состояний невелико [7]. Для кластера конечных размеров, для которого имеется ограниченное число дискретных уровней, дельта- функцию следует заменить гауссовой, что в результате дает

$$N_{\Omega}^{(c)}(E) = (2\pi\sigma)^{-1/2} \sum_l \exp[-(E - \varepsilon_l)]^2. \quad (14)$$

Это выражение также предполагает суммирование по всем дискретным уровням кластера, σ – параметр гауссовой функции, представляющий ее полную ширину на полувысоте.

Преимущества такого способа подачи результатов расчета невелики из-за того, что в этом случае нельзя наглядно представить характер локализации индивидуальных одноэлектронных состояний. Потому вводится понятие о локальной плотности состояний (ЛПС) [8], естественно vyplывающее из соотношения (14), в котором интегрирование можно проводить по представляющему интерес объему пространства Ω . Этот объем в разных случаях может представлять собой либо поверхностный слой, либо два поверхностных слоя и т.д. При желании интегрирование можно ограничить набором конкретного типа атомов, индивидуальным атомом или даже определенной орбиталью на выбранном атоме. Таким образом, $N_{\Omega}^{(c)}$ можно интерпретировать как вероятность нахождения электрона с энергией E в объеме Ω . В приближении линейной комбинации атомных или гауссовых орбиталей для представления молекулярных или кон-шеммовских орбиталей, как это имеет место в методе ТФП, полная плотность одноэлектронных состояний (ППС) записывается в виде [9]

$$N_{\Omega}^{(c)}(E) = \sum_m \sum_l c_{lm}^2 \delta(E - \varepsilon_l), \quad (15)$$

где c_{lm} – коэффициент разложения молекулярной или кон-шеммовской орбитали по атомным или гауссовым орбиталам, сумма по l – по всем одноэлектронным состояниям, по m – по всем атомам кластера.

В качестве важного примера можно привести выражение для ЛПС на атоме m

$$N_{\Omega}^{(m)}(E) = \sum_l c_{lm}^2 \delta(E - \varepsilon_l). \quad (16)$$

Для конечного кластера, заменяя дельта-функцию на гауссову, получаем

$$N_{\Omega}^{(m)}(E) = (2\pi\sigma)^{-1/2} \sum_l |c_{lm}|^2 \exp\left[-(E - \varepsilon_l)^2 / 2\sigma^2\right]. \quad (17)$$

При таком подходе плотность состояний или интенсивность соответствующей линии в теоретически рассчитанном фотоэлектронном спектре получается пропорциональной количеству одноэлектронных уровней энергии, приходящихся на единичный интервал энергии, и зависит от выбора параметра σ .

3. Структура РФЭ спектров

Типичный обзорный РФЭ спектр окисленной и частично загрязненной поверхности Al приведен на рис. 3. В спектре преобладают узкие эмиссионные пики, которые идентифицированы в соответствии с основными состояниями атомов поверхности. Тем не менее, в спектре имеется ряд усложнений. Общей чертой является существование «хвоста» неупругих потерь, который следует за первичным фотовозбуждением соответствующего основного уровня. Эта особенность отражает тот факт, что хотя поверхностная чувствительность, представленная непосредственно фотоэмиссионными пиками («без потерь»), определяется средней длиной свободного пробега электронов при неупругом рассеянии, глубина фотоионизации связана со значительно более слабым поглощением падающих рентгеновских фотонов.

Более тонкая структура спектра показана в укрупненной шкале на рис. 3 б. За пиками эмиссии из подложки Al следуют пики, связанные с многократными плазмонными потерями, и дополнительные линии, связанные с оксидом алюминия. Указанные эффекты могут существенным образом влиять на применение РФЭС к диагностике элементного состава поверхностных слоев. В этой связи необходимо проанализировать процессы, приводящие к появлению соответствующей тонкой структуры и сдвигу фотоэмиссионных спектров.

Отметим основные характерные особенности обзорного спектра.

1. Спектральный фон определяется вторичными электронами и неупругими потерями энергии первичных фото- и оже-электронов при их движении в твердом теле. Электроны, достигшие анализатора без потерь кинетической энергии, дают интенсивные спектральные линии, положение которых отвечает энергии связи электронов E_{cv}^i , находившихся на уровнях, с которых эмитирован электрон. Электроны, потерявшие часть своей кинетической энергии вследствие неупругого рассеяния, дают вклад в спектральный фон со стороны меньших значений кинетической энергии $E_{кин} = (h\nu - E_{cv}^i - \varphi) - \Delta$ (т.е. больших значений энергии связи $E_{cv} = E_{cv}^i + \Delta$). Вследствие этого фон монотонно возрастает после каждого интенсивного пика. Общая зависимость спектрального фона от энергии во всем диапазоне значений кинетической энергии определяется режимом работы анализатора.

2. Спектральные линии по своей природе подразделяются на:

а) линии основных уровней с $20 < E_{cv} < h\nu$ эВ;

б) линии валентных уровней с $0 < E_{ce} < 20$ эВ;

в) линии оже-электронов, возбуждаемые рентгеновским излучением.

Данные типы линий определяют первичную структуру спектров. Сателлиты линий первичной структуры спектров, а также некоторые их особенности дают так называемую вторичную структуру спектров, к которой относятся:

- спин-орбитальное расщепление уровней;
- мультиплетное расщепление уровней;
- сателлиты встряски (shake-up) и стряхивания (shake-off).

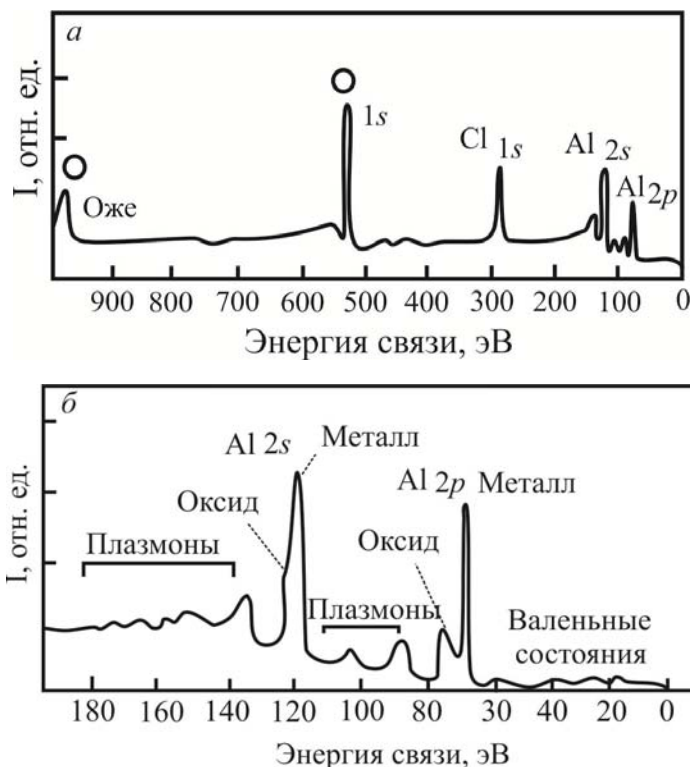


Рис. 3. Типичные энергетические спектры фотоэлектронов, полученные от окисленного и частично загрязненного образца Al с использованием монохроматического излучения Al K α : полный спектр эмиссии с обозначением основных исходных уровней (а); спектр в области малых энергий связи в расширенной шкале(б).

3.1. Первичная структура РФЭ спектров

3.1.1. Основные уровни. Последовательность линий основных уровней непосредственно отражает электронную структуру атома, представляя все возбуждаемые электронные орбитали с энергиями связи $E_{ce} < h\nu - \varphi$.

Помимо линий основных и валентных уровней, в обзорном РФЭ спектре могут присутствовать также серии линий возбужденных рентгеновским излучением оже-переходов. Все линии основных уровней имеют различную интерпретацию и отвечают разным энергиям связи. Также все уровни, кроме *s*-орбиталей, вследствие спин-орбитального расщепления являются дублетами. При анализе частичных спектров, т.е. полученных с высоким разрешением спектров отдельных уровней, определяют положение их максимумов на шкале энергии, их интенсивность, полную ширину на полувысоте, а также форму линий, которая в большинстве случаев асимметрична.

Для правильного определения указанных параметров спектральной линии из ее интенсивности проводится вычитание фона неупруго рассеянных электронов. В первом

приближении в диапазоне энергий ± 5 эВ относительно максимума линии спектральный фон можно считать линейно меняющимся с энергией. Для более точного описания спектрального фона на практике используют несколько моделей с нелинейной его зависимостью от кинетической энергии электронов [10].

После проведения процедуры вычета фона определяют интенсивность линии I_0 и ее ширину на полувысоте $W = W^+ + W^-$, где W^+ и W^- – полуширина линий справа и слева от максимума соответственно. Величину W еще называют полной шириной на полувысоте (ПШПВ, FWHM, full width at half maximum).

Интенсивность спектральной линии I_0 определяется, главным образом, сечением фотоионизации, длиной свободного пробега фотоэлектронов, концентрацией данного типа атомов и аппаратными факторами. Измерив интенсивность остовных линий различных элементов в многокомпонентном образце, определяют их относительную атомную концентрацию.

Ширина спектральной линии W определяется тремя факторами: естественной шириной электронного уровня γ , шириной линии рентгеновского излучения W_{hv} и приборным уширением W_{sp} и определяется соотношением

$$W = \sqrt{\gamma^2 + W_{hv}^2 + W_{sp}^2}. \quad (18)$$

Таким образом, при постоянных значениях W_{hv}^2 и W_{sp}^2 , что можно всегда обеспечить в ходе эксперимента, $W \sim \gamma$ и определяется временем жизни ионизированного состояния (дырки), образующегося после фотоионизации. Естественная ширина спектральной линии W остовного уровня различается для разных элементов и для разных химических соединений одного и того же элемента. Это объясняет наблюдаемое увеличение ширины фотоэлектронных линий остовных уровней ($1s$, $2s$ и $2p$) легких элементов с ростом их атомного номера Z .

В том случае, когда спектральная линия имеет сложную структуру, для ее анализа необходимо знать не только интенсивность и полуширину, но и ее форму, т.е. зависимость интенсивности от энергии $I(E)$ за вычетом спектрального фона. В [11] было показано, что в большинстве случаев форма спектральной линии сложным образом связана с многочастичными явлениями, обусловленными откликом электронной системы на внезапное появление возбуждающего потенциала (потенциала остовной дырки). Основным среди этих явлений считается появление электрон-дырочной пары. По закону сохранения энергии возбуждение электрон-дырочной пары приводит к изменению энергетического спектра фотоэлектронов. В результате этого число фотоэлектронов достигает анализатора с кинетической энергией, меньшей чем $E_{кин} = h\nu - E_{св} - \varphi$, и фотоэлектронный спектр становится асимметричным с затянутым хвостом со стороны меньших значений $E_{кин}$ и, соответственно, больших значений $E_{св}$.

3.1.2. Валентные уровни. Первичная структура РФЭ спектров несколько усложняется линиями, обусловленными эмитированием электронов с валентных уровней, которыми обычно считаются внешние, слабосвязанные электронные уровни с энергией связи $E_{св} < 10$ эВ. Электроны, расположенные на этих уровнях, принимают участие в образовании химической связи. В изолированных атомах газовой фазы валентные уровни являются дискретными атомарными электронными уровнями. В твердом теле валентные уровни образуют непрерывный спектр заполненных уровней валентной зоны и незаполненных уровней зоны проводимости, пересекающихся у

металлов и разделенных запрещенной зоной шириной E_g у полупроводников и диэлектриков. Схематическое представленные плотности электронных состояний $n(E)$ валентных уровней в диэлектрике, полупроводнике и металле показано на рис. 4.

В РФЭ спектре проявляются только заполненные электронные состояния с энергией ниже уровня Ферми E_F в проводнике или ниже верхнего заполненного уровня в атоме. Таким образом, интенсивность линии в РФЭ спектре, обусловленная уровнями валентной зоны, пропорциональна плотности заполненных состояний:

$$I_{\text{РФЭС}}(E) \sim \rho(E). \quad (19)$$

Однако использование метода РФЭС для исследования структуры плотности валентных состояний затруднено вследствие малости сечения фотоионизации этих уровней, что приводит к низкой интенсивности соответствующих линий по сравнению с интенсивностями линий остовных уровней, и недостаточного разрешения по энергии, зависящего от источника рентгеновского излучения, что приводит к плохой воспроизводимости структуры плотности состояний.

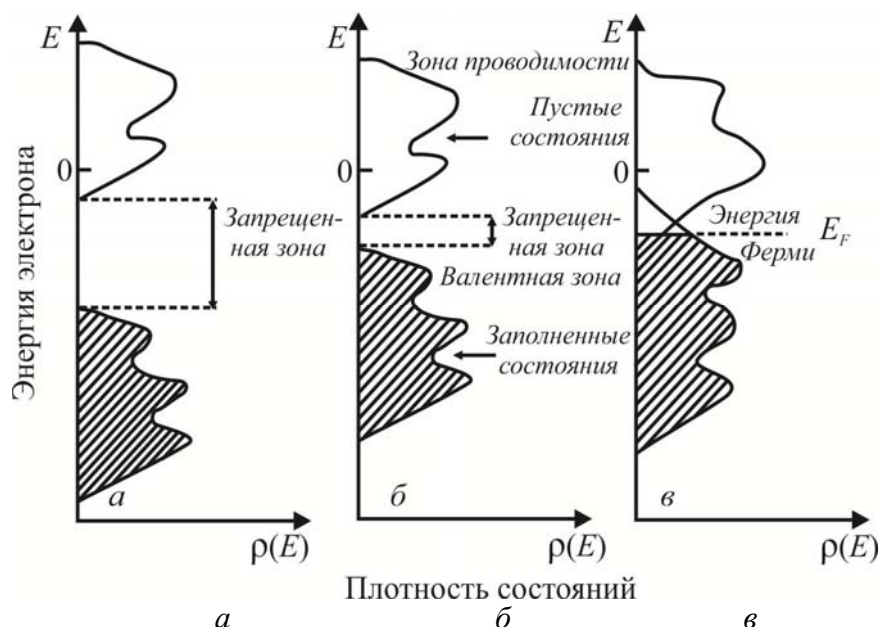


Рис. 4. Схематическое представление плотности электронных состояний (density of states, DOS) в: *a* – диэлектрике, *б* – полупроводнике, *в* – металле.

Поэтому обычно для получения спектров валентной зоны используют ультрафиолетовое излучение (He I $h\nu=20,1$ эВ или He II $h\nu=40,1$ эВ). Малая энергия возбуждающего излучения обеспечивает лучшее разрешение, что позволяет наблюдать особенности плотности состояний валентной зоны твердого тела.

В первичной структуре РФЭ спектров большинства элементов, помимо фотоэлектронных пиков, наблюдаются также пики, обусловленные оже-переходами, о чем отдельно будет сказано ниже.

3.2. Вторичная структура РФЭ спектров

3.2.1. Спин-орбитальное расщепление уровней. Главным фактором определяющим вторичную структуру РФЭ спектров является спин-орбитальное расщепление уровней.

Состояние электрона в атоме характеризуется его орбитальным \mathbf{l} и спиновым \mathbf{s} механическими моментами, векторная сумма которых дает полный механический момент электрона $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$. В соответствии с правилом векторного сложения величина полного момента \mathbf{j} электрона может принимать два значения, соответствующие «параллельному» и «антипараллельному» расположению векторов \mathbf{l} и \mathbf{s} . При этом отвечающие полному моменту \mathbf{j} электрона значения квантового числа j равны $j = |l - s|$ и $l + s$, где $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$, $s = 1/2$. Для электронов s -оболочки ($l = 0$) квантовое число j полного момента электрона принимает единственное значение $j = s = 1/2$. Для p -оболочки ($l = 1$) значения j равны $1/2$ и $3/2$, для d -оболочки ($l = 2$) $j = 3/2$ и $5/2$.

Таким образом, любой электронный уровень с $l > 0$ (т.е. p -, d -, f -... оболочки) расщепляется на два подуровня с энергиями E_{l-s} и E_{l+s} , различающиеся значениями полного момента электрона, т.е. является дублетом. Энергия состояния с «параллельной» ориентацией векторов \mathbf{l} и \mathbf{s} всегда меньше энергии с «антипараллельной» ориентацией: $E_{l+s} < E_{l-s}$ (см. рис. 5). Расщепление уровней, возникающее вследствие взаимодействия орбитального и спинового моментов, называется спин-орбитальным взаимодействием и является внутренним свойством электронных состояний. Это приводит к появлению в спектрах РФЭС дублетных пиков, расстояние между которыми равно энергии спин-орбитального расщепления $\Delta E = E_{l-s} - E_{l+s}$. Величина ΔE пропорциональна константе спин-орбитальной связи, а ее характерные значения составляют от десятых долей до десятка электронвольт. Для одной подоболочки ($n, l = const$) величина ΔE уменьшается с увеличением орбитального квантового числа, поэтому в подоболочках с большим значением l спин-орбитальное расщепление в спектре может быть неразрешенным.

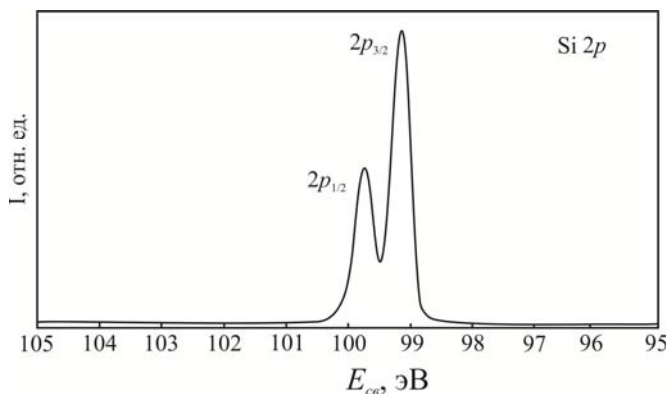


Рис. 5. РФЭ спектр спин-орбитального дублета основного уровня Si2p.

Интенсивности отдельных пиков в дублете пропорциональны степени вырождения состояния $(2j + 1)$, а их отношение дается выражением

$$\frac{I_{l+s}}{I_{l-s}} = \frac{2(l+1/2)+1}{2(l-1/2)+1} = \frac{l+1}{l}. \quad (20)$$

Таким образом, фотоэлектронный пик в дублете с большей энергией связи имеет меньшую интенсивность. Из (20) имеем, что для p -подоболочки отношение интенсивностей составляет 2:1, а для d -подоболочки 3:2.

3.2.2. Мультиплетное расщепление основных уровней. Вторым по значимости фактором, усложняющим структуру спектров РФЭС, служит так

называемое мультиплетное или обменное расщепление остовных уровней. Оно наблюдается при наличии неспаренных валентных электронов и обусловлено обменным взаимодействием между изначально имеющимся неспаренным в валентной оболочке электроном и остающимся после ионизации неспаренным остовным электроном атома. Таким образом, мультиплетное расщепление уровней, в отличие от спин-орбитального расщепления, во-первых наблюдается не у всех элементов, во-вторых, является следствием процесса фотоионизации (т.е. изначально, до измерения электронные уровни не расщеплены), и в третьих, имеют более сложную структуру (т.е. могут наблюдаться не только дублеты, но и триплеты, в общем случае мультиплеты, отсюда и название «мультиплетного» расщепления).

Предположим, что в исходном начальном состоянии атома его неспаренные валентные электроны формируют некий электронный терм ^{2S+1}L , где L и S – квантовые числа орбитального и спинового механических моментов многоэлектронной системы всего атома (для заполненной электронной оболочки $S = L = 0$, поэтому в данном случае квантовые числа L и S определяют состояние только неспаренных электронов). В результате фотоионизации некоторого остовного уровня nl_i эмитируется фотоэлектрон с квантовым орбитальным числом l и спиновым квантовым числом $m_s = \pm 1/2$ с образованием конечного состояния атома с вакансией на уровне nl_i . Этот процесс с использованием обозначений для электронных конфигураций начального и конечного состояний записывается в виде

$$\left(nl^{(q)} \right)_{core} \dots \left(n'l'^{(p)} \right)_{val} \xrightarrow{h\nu} \left(nl^{(q-1)} \right)_{core} \dots \left(n'l'^{(p)} \right)_{val} + e^-, \quad (21)$$

где q и p – количество остовных (*core*) и валентных (*val*) электронов в начальном состоянии. Конечное состояние электронной системы определяется в соответствии с правилами отбора для электронных переходов

$$\begin{aligned} L^{(k)} &= |L+l|, \dots, |L-l|, \\ S^{(k)} &= S \pm 1/2 \geq 0, \end{aligned} \quad (22)$$

где $L^{(k)}$ и $S^{(k)}$ – орбитальное и спиновое квантовые числа электронной системы после ионизации.

Если в начальном состоянии $S = L = 0$, т.е. валентные оболочки полностью заполнены, то в соответствии с (22) возможно единственное конечное состояние $L^{(k)} = l$ и $S^{(k)} = 1/2$. Следовательно, никакого расщепления не происходит и в спектрах РФЭС наблюдается единственная линия остовного уровня.

Если же в начальном состоянии в валентной оболочке существовали неспаренные электроны, т.е. если $L \neq 0$ или $S \neq 0$, то конечных состояний может быть несколько: происходит расщепление остовного электронного уровня конечного состояния на несколько подуровней с различными значениями спинового квантового числа S . В РФЭ спектре это проявляется в виде нескольких линий (мультиплета) остовного уровня, расстояние между которыми соответствует расстоянию между расщепленными подуровнями.

В качестве иллюстрации рассмотрим самый простой случай мультиплетного расщепления s -уровня ($l = 0$). В этом случае $L^{(k)} = L$, $S^{(k)} = S \pm 1/2$, т.е. образуется два возможных конечных состояния $^{2(S+1/2)+1}L = ^{2S+2}L$ и $^{2(S-1/2)+1}L = ^{2S}L$, которые отвечают параллельному и антипараллельному расположению спинов неспаренного валентного и

второго оставшегося неспаренного остоного s -электрона. Обменное взаимодействие между неспаренным валентным и остоным электронами с параллельными спинами понижает энергию системы в конечном состоянии, в результате чего $E(L, S+1/2) < E(L, S-1/2)$. Интенсивности отдельных спектральных линий пропорциональны мультиплетностям состояний:

$$\frac{I(L, S+1/2)}{I(L, S-1/2)} = \frac{S+1}{S}. \quad (23)$$

В [11] показано, что мультиплетное расщепление остоного уровня $Mn3s$, наблюдаемое в соединениях марганца, таких как MnF_2 , составляет 6,5 эВ. Иону Mn^{2+} в конечном состоянии отвечают два уровня с параллельными спинами ${}^7S(L=0, S=7/2)$ и с антипараллельными спинами ${}^5S(L=0, S=2)$ неспаренных электронов.

Для уровней с большим значением квантового числа орбитального момента конечных состояний оказывается больше двух и мультиплетное расщепление спектральной линии носит более сложный характер. Так, уровень $Mn3p$ ($l=1$) в соединении MnF_2 расщепляется на четыре компоненты, соответствующие четырем возможным конечным состояниям, которые задаются термами 5P_1 , 5P_2 , 5P_3 и 7P_1 . Наибольшей интенсивностью обладает линия, отвечающая состоянию 7P_1 , что соответствует правилу Гунда.

3.2.3. Сателлиты встряски, стряхивания и асимметрия спектральных линий. Выше упоминалось, что после фотоионизации происходит экранировка образовавшейся остоной дырки (релаксация электронной системы), в результате чего выделяется энергия релаксации. Эта энергия уносится покидающим атомом электроном. Появление потенциала остоной дырки может вызвать перестройку электронной системы вплоть до возбуждения валентных электронов на вышележащие свободные уровни энергии. При этом энергия, затрачиваемая на электронные возбуждения, уменьшает энергию вылетающего фотоэлектрона. В результате $E_{кин}$, регистрируемая анализатором фотоэлектрона, уменьшается на величину энергии возбуждения. Вследствие вероятностного характера процесса электронных возбуждений в измеряемом РФЭ спектре будет наблюдаться основная спектральная линия, определяемая фотоэлектронами, не потерявшими энергию, и ее сателлиты со стороны больших значений $E_{св}$ (меньших кинетических энергий), отстоящие от основной линии на величину потери энергии ΔE . Такие сателлиты называются сателлитами встряски (shake-up satellicity).

Обычно при интерпретации спектров РФЭС рассматривают два типа возбуждений в твердом теле, приводящих к появлению сателлитов встряски. В органических веществах наблюдаются сателлиты встряски, возникающие вследствие электронных переходов $\pi \rightarrow \pi^*$ между связывающими и разрыхляющими π -орбиталями. Величина ΔE при этом может составлять 15 эВ, а интенсивность сателлитов достигает 5–10 % от интенсивности основной линии. В качестве примера на рис. 6 показан спектр линии кислорода O 1s со структурой сателлитов встряски [12].

В неорганических веществах интенсивные сателлиты встряски наблюдаются для соединений переходных и редкоземельных металлов с неспаренными электронами на $3d$ и $4f$ оболочках. В металлах в отсутствие запрещенной зоны энергия электронного возбуждения не ограничена снизу. Это дает возможность возбуждения электронов с

уровня Ферми на свободные вышележащие уровни с энергией $\Delta E > 0$. В том случае, когда процесс фотоионизации происходит быстро по сравнению с процессами электронной релаксации, в металлах имеет место явление многоэлектронных возбуждений электронов проводимости с малыми энергиями $\Delta E \sim 0$ вблизи поверхности Ферми. Энергетический спектр таких электронных возбуждений (называемых еще возбуждениями электрон-дырочных пар) носит сингулярный характер, что приводит к появлению затянутого асимметричного хвоста в РФЭ спектре со стороны меньших значений $E_{кин}$ (больших значений $E_{св}$).

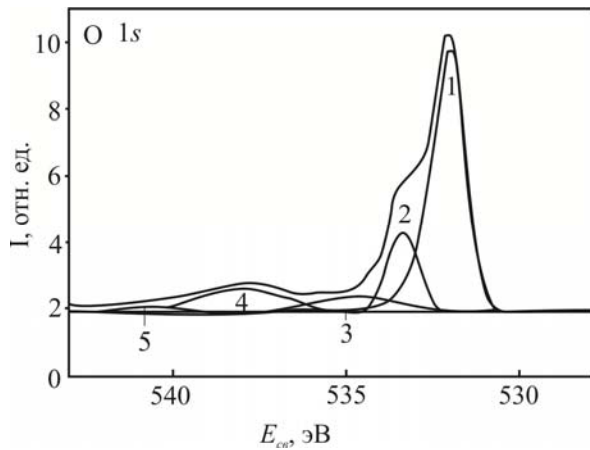


Рис. 6. РФЭ спектр линии кислорода O1s в полиэфирэмиде с спутниками встряски (компоненты 3–5).

В описанных процессах возбуждение электронов приходило в связанные состояния, и конечное состояние соответствует возбужденному атому. В том случае, когда при возбуждении электрон переходит из связанного состояния в атоме в свободное состояние непрерывного спектра, и конечное состояние является состоянием иона с вакансиями на валентном и основном уровне, процесс электронного возбуждения называется стряхиванием электрона (shake-off), а возникающие в спектре дополнительные линии – спутниками стряхивания. В силу того, что спектр энергии свободного электрона непрерывный, спутники стряхивания более размытые, чем дополнительные линии встряски, что в некоторых случаях может приводит лишь к асимметрии спектральных линий.

3.2.4. Спутники плазменных возбуждений. Рассмотренные в предыдущем разделе спутники обусловлены потерями энергии фотоэлектронов на одноэлектронные возбуждения или многоэлектронные возбуждения электрон-дырочных пар. Помимо этого, существует еще один тип многоэлектронных возбуждений – коллективные колебания электронов проводимости, называемые плазменными колебаниями. Плазмон – это квазичастица, энергия которой $\hbar\omega_{pl}$ равна энергии возбуждения одного коллективного электронного колебания с частотой ω_{pl} (плазменной частотой). Эта частота равна

$$\omega_{pl} = \sqrt{\frac{4\pi e^2 n}{m_e}}, \quad (24)$$

где m_e – масса электрона, $n = N/V$ (N – общее число свободных электронов в объеме V).

Для поверхностных плазмонов справедливо равенство

$$\omega_{surf} = \omega_{pl} / \sqrt{1 + \epsilon}, \quad (25)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость среды, соприкасающейся с поверхностью твердого тела.

Возбуждение плазмонных колебаний квантуется и составляет $E = \hbar\omega_{pl}$. Потери энергии фотоэлектрона на возбуждение плазмонов проявляются в виде спутников со стороны больших энергий связи (меньших кинетических энергий) относительно основного фотоэлектронного пика. Поскольку один фотоэлектрон может возбудить последовательно несколько плазмонных колебаний, обычно в спектре наблюдается серия из равноудаленных друг от друга плазмонных спутников с энергиями $E_{pl} = k\hbar\omega_{pl}$ (где $k = 1, 2, 3, \dots$), интенсивность которых уменьшается с увеличением k .

В РФЭ спектрах плазмонные спутники наблюдаются для простых металлов (Na, Al, Mg) и полупроводников (Si, Ge). Характерные энергии плазмонных потерь составляют 5–15 эВ. Так, для алюминия энергия объемного плазмона равна $\hbar\omega_{pl} = 15,3$ эВ, а поверхностного – $\hbar\omega_{pl} = 10,8$ эВ. Типичный спектр плазмонных спутников для линий Al 2s приведен на рис. 7.

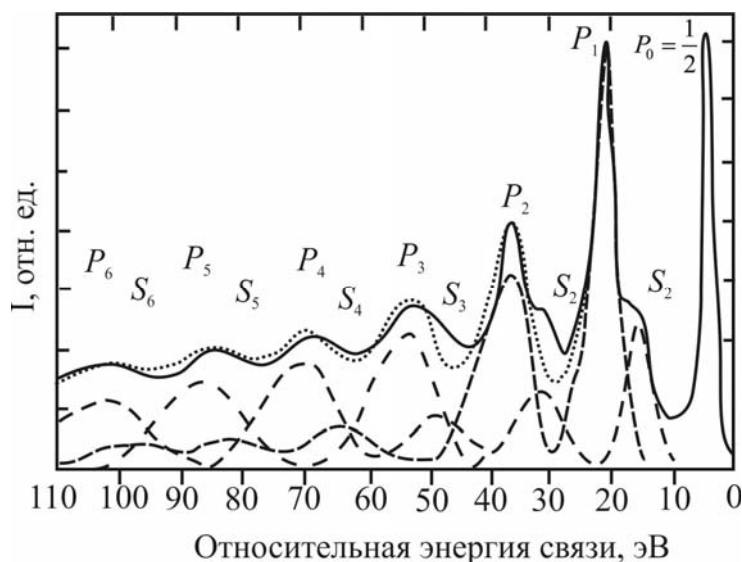


Рис. 7. РФЭ спектр линии Al2s с серией объемных (P1-P6) и поверхностных (S1-S6) плазмонных спутников. Основная линия P_0 показана в уменьшенном масштабе.

4. Модели интерпретации химических сдвигов

Выявление тонких деталей в изменении электронной структуры производится, исходя из так называемых химических сдвигов уровней электронных оболочек, обусловленных изменением плотности одноэлектронных состояний в энергетических зонах. Являясь основной практической ценностью РФЭС, химические сдвиги линий фотоэлектронного спектра порождаются различным химическим и электронным окружением атомов и обуславливаются влиянием начального состояния, а также эффектами релаксации [1]. При этом изменение энергии связывания остовных электронов по сравнению с их энергией в изолированных атомах может достигать нескольких, а иногда десяти и более электронвольт (см. рис. 8). Регистрация таких сдвигов не требует слишком высокого энергетического разрешения прибора и проводится с помощью стандартных рентгеноэлектронных спектрометров.

Анализ химических сдвигов помогает изучать адсорбцию веществ и позволяет делать выводы о протекании различных стадий соответствующих химических превращений на поверхности твердого тела. РФЭС используется для исследования

хемосорбции и катализа на металлах как один из способов определения элементного состава поверхности. Так как частицы, взаимодействующие с поверхностью, часто подвергаются химическим превращениям, важной проблемой в анализе хемосорбционных систем является определение атомного состава АК.

Физические принципы, лежащие в основе интерпретации наблюдаемых химических сдвигов, сводятся к различным моделям, учитывающим добавление или удаление заряда в валентной оболочке.

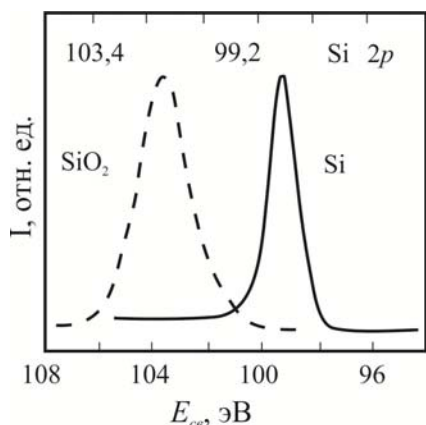


Рис. 8. Химический сдвиг линии Si2p в кристаллическом кремнии и SiO₂ относительно положения этой линии для кристаллического кремния. Облучение проводилось фотонами Al K_α.

4.1. Учет влияния заряда валентной оболочки.

Атомные орбитали валентных электронов атомов образуют сферическое облако электронного заряда, внутри которого находятся электроны остовных уровней, например 1s-электроны. Если заряд валентной оболочки увеличивается или уменьшается, например, когда атом вступает в химическую связь с другими атомами в молекуле или кристалле, то электрический потенциал внутри валентной оболочки изменяется. При удалении заряда q из валентной оболочки на бесконечность потенциальная энергия остовных электронов в поле, создаваемом оставшимися валентными электронами, уменьшается на величину (в атомных единицах)

$$\Delta E = q/r, \quad (26)$$

где r – эффективный радиус валентной оболочки. Энергия связи остовного электрона при этом возрастает на такую же величину. Таким образом, для того чтобы вычислить изменение энергии связи остовного электрона по формуле (26) необходимо знать только радиус валентной оболочки. В качестве наиболее подходящей величины радиуса валентной оболочки в данной модели можно выбрать средний радиус орбиталей валентных электронов. Их использование показывает, что на единицу заряда, удаляемого из валентной оболочки со средним радиусом 1 Å, приходится химический сдвиг энергии связи остовных электронов примерно 14 эВ. Наблюдаемые сдвиги всегда намного меньше этой величины и, значит, соответствуют переносу заряда меньшей единицы.

Если принять во внимание, что валентные электроны при образовании ковалентной химической связи не переносятся на бесконечное расстояние, а в случае ионной связи между атомами А и В, переходят, например, из валентной оболочки атома А в валентную оболочку атома В, то сдвиги энергии остовных электронов станут равны

$$\Delta E = (1/r - 1/R) \cdot q, \quad (27)$$

где R – расстояние между ядрами двух атомов А и В в молекуле АВ.

Когда ионы A^{+q} и B^{-q} располагаются в узлах кристаллической решетки, учет кулоновского взаимодействия основного электрона каждого атома со всеми остальными ионами в решетке приводит к необходимости введения в выражение (20) постоянной Маделунга α , что дает

$$\Delta E = (1/r - \alpha/R) \cdot q. \quad (28)$$

Так как постоянная Маделунга для двуатомных кристаллов, состоящих из однозарядных ионов, приблизительно равна 1,7, а расстояния между ближайшими соседями в кристалле обычно составляет 2,5 Å, то химический сдвиг при удалении одного электрона, рассчитанный по формуле (28), снижается до 5 эВ.

Более точный расчет получается при учете электронной и атомной релаксации в твердом теле. Этот вклад не зависит от величины заряда q и может быть определяющим в сдвиге энергии связывания остовных электронов.

4.2. Учет степени окисления.

При более высоких степенях окисления валентная оболочка должна сжиматься сильнее (т.е. r уменьшается). Следовательно, согласно предложенной модели, химический сдвиг на единицу степени окисления должен увеличиваться с ростом степени окисления (см. рис. 9). Энергия ионизации основного электрона в молекуле или адсорбционном комплексе зависит в рамках модели молекулярных орбиталей в виде линейной комбинации орбиталей выбранного базиса от эффективного заряда атома в системе, среднего радиуса валентной оболочки и энергии Маделунга $E_{\text{Мад}}$ [13]

$$E_{\text{св}} = qe^2 / r + E_{\text{Мад}}. \quad (29)$$

Данный подход, рассматривающий взаимосвязь химического сдвига и эффективного заряда атома, называется электростатической моделью химического сдвига или моделью потенциала остовного состояния. Потенциал Маделунга, рассчитанный в ионном приближении, может достигать десятков электронвольт. Разделение энергии связи на энергию кулоновского взаимодействия и $E_{\text{Мад}}$ эквивалентно разделению электронной плотности между атомами в молекуле и существенно для ионных соединений с атомами, электроотрицательности которых сильно различаются (типа NaF).

В случае, когда основную роль в химическом сдвиге играет энергия релаксации $E_{\text{рел}}$,

$$E_{\text{св}} = qe^2 / r + E_{\text{Мад}} - E_{\text{рел}} \quad (30)$$

и данная модель называется моделью с релаксированным потенциалом [14]. Энергия релаксации разбивается на внутриатомную $E_{\text{рел}}(A)$, связанную с изменением волновых функций рассматриваемого атома после удаления электрона, и межатомную (молекулярную) $E_{\text{рел}}(M)$, обусловленную перераспределением электронной плотности в молекуле и отличием равновесного строения ионизированного состояния от равновесного строения основного состояния исходной молекулы (кластера). Преобладающий вклад в энергию релаксации вносят валентные электроны и $E_{\text{рел}}(A)$, которая зависит от заряда иона, электронной конфигурации и ее спинового состояния. Эту энергию можно представить в виде суммы вкладов от отдельных атомных орбиталей. Роль $E_{\text{рел}}(M)$ существенна для адсорбционных комплексов, так как в этом

случае число соседних атомов достаточно велико и оно отличается от состояния в газовой фазе, а изменение заряда не происходит. От $E_{\text{рел}}(M)$ зависит разность между $E_{\text{св}}$ и энергией ионизации $E_{\text{ион}}$ адсорбированной и свободной молекулы.

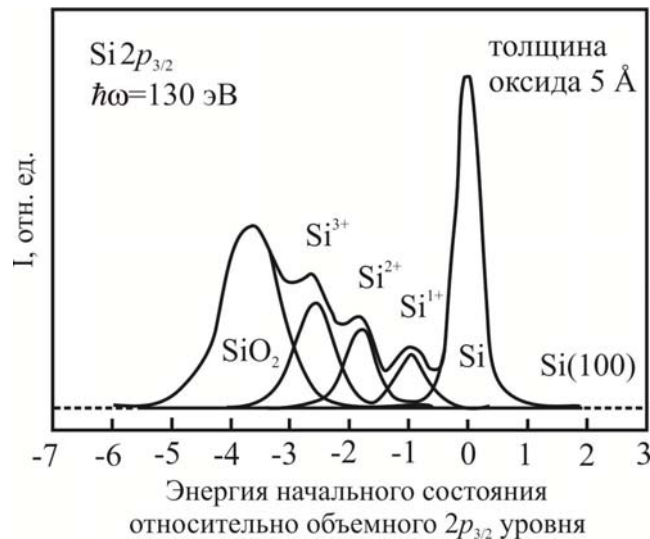


Рис. 9. РФЭ спектр линии Si2p пленки оксида кремния толщиной 5 Å на поверхности Si(100), полученный с использованием мягкого рентгеновского излучения с энергией 130 эВ. Кроме пиков от чистого Si подложки и слоя SiO₂, в спектре присутствуют пики Si, находящегося на границе раздела Si-SiO₂ в состояниях с промежуточной степенью окисления. Чем выше степень окисления, тем больше величина химического сдвига.

4.3. Учет энергии релаксации. Анализ значений энергии связи внутренних электронов для ряда молекул и кластеров свидетельствует, что экспериментальные и теоретические значения $E_{\text{св}}$ (одноэлектронные энергии в приближении Хартри – Фока или ТФП) не совпадают. Разность объясняется релаксацией атома при аккомодации дырки во внутренних оболочках [15]. Энергия связи (2), вычисленная в предположении «замороженных орбиталей», как уже отмечалось, называется энергией Купманса. В этом свете процесс фотоэмиссии можно представить в виде двух стадий [14]:

- возбуждение купмансовского состояния;
- переход иона с дыркой в конечное (основное) состояние.

Энергия последнего из этих состояний отличается от купмансовского на величину энергии релаксации. Поэтому при интерпретации теоретически полученных сведений об энергии основных электронов возникает задача выявления в спектрах начального возбужденного и конечного основного состояния ионизированной молекулы разности в энергиях состояний.

Наблюдаемый внутриатомный релаксационный сдвиг $E_{\text{рел}}(A)$ в результате фотоионизации атомного остова и релаксирования (экранирования) образовавшейся дырки увеличивает кинетическую энергию электронов

$$E_{\text{кин}} = h\nu - E_{\text{св}} + E_{\text{рел}}(A). \quad (31)$$

Когда атом находится в поверхностном слое или на поверхности твердого тела основное отклонение от выражения (2) будет обусловлено изменением электронного состояния более слабо связанных валентных электронов, которые очень подвижны и

эффективно экранируют основную дырку. Это приводит к дополнительной энергии релаксации $\Delta E_{\text{рел}}$, связанной с твердотельным окружением:

$$E_{\text{кин}} = h\nu - E_{\text{св}} + \Delta E_{\text{рел}}. \quad (32)$$

Электронная релаксация изменяет характеристики процесса фотоионизации атома, причем соседние атомы участвуют в этом процессе, так как они поляризуются в поле избыточного положительного заряда, возбуждая колебания атомов в молекуле (или в кристаллической решетке). Это является дополнительным каналом релаксации кристаллической решетки твердого тела и сказывается на величине $E_{\text{св}}$.

Наряду с представленными моделями используется модель переходного состояния, в которой рассматривается некоторое промежуточное состояние между нейтральной молекулой адсорбированного вещества и ее состоянием в ионизированном адсорбционном комплексе. Формально, в свете представлений Дьюара, можно предположить, что из адсорбционного комплекса удалено $1/2$ электрона.

Наглядной и широко используемой является модель потенциала валентной оболочки. Согласно [1], химический сдвиг в подоболочке с квантовыми числами n и l можно оценить из выражения

$$\Delta E_{nl} = E_{nl}(M) - E_{nl}(A), \quad (33)$$

где $E_{nl}(M) = [T_{nl}^+(M) - T_{nl}(M)]$ – энергия nl -орбитали в неионизированном состоянии; $E_{nl}(A) = [T_{nl}^+(A) - T_{nl}(A)]$ – энергия nl -орбитали атома; T_{nl} , T_{nl}^+ – полные энергии молекул и атомов в нейтральном и ионизированном состояниях соответственно.

Теоретически ΔE_{nl} рассчитывают, используя теорему Купманса для собственных значений энергии ε_{nl} остовных электронов из решения уравнения Хартри – Фока

$$-\Delta E_{nl} \approx \Delta \varepsilon_{nl}(M) - \Delta \varepsilon_{nl}(A). \quad (34)$$

Остовные электроны в поле валентной оболочки находятся под воздействием потенциала $q_v e^2 / r_v$, где q_v и r_v – заряд и радиус валентной оболочки соответственно. В этом случае теоретически рассчитанные значения можно сравнить со значениями

$$-\Delta E_{nl} \approx q_v e^2 / r_v(M) - q_v e^2 / r_v(A) = -\Delta V_{\text{яд}}. \quad (35)$$

Расчеты по соотношениям (34) и (35) показывают, что внутренние оболочки испытывают практически одинаковый сдвиг [1]

$$E_{\text{рел}} = -\varepsilon_{nl} - (T_{nl}^+ - T_{nl}). \quad (36)$$

Изменение энергии связи с учетом (28) записывается в виде

$$\Delta E_{nl} = -\Delta V_{\text{яд}} - E_{\text{рел}}. \quad (37)$$

Экспериментально энергию релаксации можно определить из сравнения химических сдвигов кинетической энергии оже- и $E_{\text{св}}$ фотоэлектронов [1]:

$$\Delta E_{\text{кин}}(\text{Оже}) - \Delta E_{\text{св}}(\text{РФЭС}) = 2E_{\text{рел}}. \quad (38)$$

Это изменение происходит из-за малого времени жизни локализованных дырок в конечном состоянии по сравнению с временем ионизации. Таким образом, если наблюдаемый химический сдвиг $\Delta E_{cv}(PФЭС)$ равен нулю, то релаксация компенсирует реально существующий химический сдвиг ΔE_{cv} , который в этом случае равен $\Delta E_{рел}$. Очень часто используют эмпирически установленное равенство

$$\Delta E_{cv} = \Delta E_{cv}(PФЭС) + E_{рел}. \quad (39)$$

4.4. Химические сдвиги, обусловленные различной локализацией атомов по толщине образца твердого тела. Наряду с химическим окружением и эффектами релаксации, еще одним фактором, обуславливающим изменение энергии связи остовных электронов по сравнению с положением соответствующих уровней в изолированных атомах, является различное расположение атомов относительно поверхности твердого тела. Соответствующие химические сдвиги лежат в пределах от сотых долей электронвольта до $\sim 0,5$ эВ [16] (см. рис. 10).

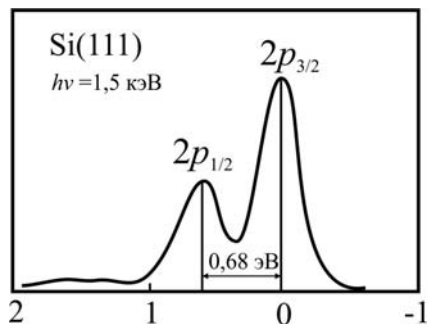


Рис. 10. Спектр $2p$ -фотоэлектронов кремния грани Si(111).

Анализ таких сдвигов требует проведения измерений с более высоким энергетическим разрешением, что стало возможным благодаря развитию мощных источников синхротронного излучения. Систематические исследования спектров остовных электронов атомов поверхности с использованием этих источников широко развернулись в последнее десятилетие. К настоящему времени в данной области достигнут значительный прогресс, позволяющий говорить о спектроскопии остовных уровней как об исключительно перспективном методе исследования атомной структуры поверхности кристаллов.

Наиболее сильные различия в строении поверхности твердого тела и его объема наблюдаются у элементарных полупроводников – кремния и германия. Поверхность этих кристаллов реконструирована, и атомы, занимающие разные позиции в реконструированном слое, характеризуются спектром линий с различными энергетическими сдвигами.

Если энергия регистрируемых электронов такова, что глубина их выхода d без потерь энергии существенно больше толщины приповерхностного слоя d_s , микроскопические характеристики которого отличаются от объемных, то основной вклад в наблюдаемую линию спектра вносят электроны, эмитируемые атомами объема. Такой спектр принято называть объемночувствительным. Если же величина d сопоставима с d_s , то существенный вклад в наблюдаемый спектр вносят и атомы поверхности, его называют поверхностночувствительным. Очевидно, для того чтобы спектр обладал наибольшей поверхностной чувствительностью, энергии фотоэлектронов должны соответствовать минимуму зависимости средней длины свободного пробега электрона до неупругого рассеяния от его энергии, что, как правило, достигается подбором энергии облучающих фотонов.

Спектры остовных уровней при исследованиях поверхности обычно изображают в виде зависимости интенсивности эмиссии электронов не от их кинетической энергии, а от энергии связи. При этом за нуль энергетической шкалы, как правило, принимают энергию связи E_{cv}^i электронов атомов объема и приводят узкий участок спектра вблизи выбранной линии. В этом случае положительными энергетическими сдвигами характеризуются атомы поверхности, остовные уровни которых обладают абсолютными значениями энергии связи большими, чем у атомов объема, а отрицательными сдвигами – атомы с меньшими значениями энергии связи (см. рис. 10).

Сдвиг энергии связи, обусловленный влиянием поверхности, обычно называют поверхностным сдвигом. Уменьшение числа ближайших соседей для поверхностных атомов приводит к сужению поверхностной валентной зоны. Поскольку количество электронов N , приходящихся на один атом и на поверхности, и в объемной фазе, остается постоянным, сужение валентной зоны (т.е. деформация плотности электронных состояний) должно сопровождаться изменением положения уровня Ферми E_F :

$$N = \int_{E_{дно}(нов)}^{E_F(нов)} \rho_{нов}(E) dE = \int_{E_{дно}(объем)}^{E_F(объем)} \rho_{объем}(E) dE, \quad (40)$$

где $\rho(E)$ – плотность одноэлектронных состояний, $E_{дно}$ – положение дна валентной зоны для поверхности (*нов*) и объемной фазы (*объем*) твердого тела. Таким образом, если бы атомы поверхности и объемной фазы существовали отдельно друг от друга, то уровни Ферми этих, мысленно разделенных систем, были бы различными. Однако в единой системе «поверхность–объем» положение уровня Ферми должно оставаться постоянным, что предусматривает эффективный перенос заряда между поверхностью и объемом. Это обеспечивает выравнивание уровней Ферми за счет изменения локального потенциала, что в свою очередь отражается на изменении измеряемой РФЭС энергии связи остовных электронов поверхностных атомов, отсчитываемой относительно общего уровня Ферми системы. Поэтому изменение энергии связи, обусловленное наличием поверхности $\Delta E_{cv}^i = E_{cv}^i(нов) - E_{cv}^i(объем)$ в общем случае может быть вызвано как изменением энергии начального состояния $\Delta\varepsilon$, так и изменением энергии релаксации $\Delta E_{рел}$:

$$\Delta E_{cv}^i = \Delta\varepsilon - \Delta E_{рел}. \quad (41)$$

Для поверхностных сдвигов энергии связи основную роль играет изменение энергии начального состояния, в то время как энергию релаксации в первом приближении можно считать постоянной.

4.5. Размерный сдвиг энергии связи

Для спектров РФЭС нанокластеров, электронная структура которых изменяется с изменением их размера (т.е. числа атомов в них), наблюдается так называемый размерный сдвиг энергии связи остовных электронов атомов. С уменьшением размера и числа атомов в кластере происходит возрастание доли его поверхностных атомов относительно объемных, а при достаточно малых размерах, когда разделение на поверхностные и объемные атомы теряет смысл, начинается общее изменение электронной структуры кластера.

В отличие от поверхностных сдвигов размерные сдвиги энергии связи в кластерах обусловлены в равной степени как изменением энергии начального состояния, так и изменением энергии конечного состояния (энергии релаксации).

Экспериментальные оценки размерных сдвигов энергии связи остовных уровней атомов кластеров металлов, проявляющиеся при размерах кластеров d 1–4 нм, могут достигать значений порядка 1 эВ.

5. Основные положения оже-спектроскопии

На рис. 11 схематически показаны основные процессы, происходящие при взаимодействии атомов, молекул или твердых тел с электромагнитным излучением или моноэнергетическим потоком электронов (ионов), энергия которых соизмерима с энергией дискретных уровней облучаемой системы. Наряду с эмиссией фотоэлектронов и образованием дырки на одном из остовных уровней (рис. 11 б), возможно протекание еще нескольких процессов: при переходе электрона с одного из высших занятых уровней на остовный вакантный уровень испускается квант рентгеновского излучения, который беспрепятственно покидает исследуемую систему (рис. 11). Образовавшийся квант излучения может выбить из системы один из электронов, энергия связи которого ниже энергии уровня, на котором первоначально образовалась дырка (рис. 11). Последний процесс называется оже-переходом, который представляет собой электронный переход с участием трех электронных уровней: ионизированного при первичном облучении квантом электромагнитного излучения уровня i , уровня k , с которого происходит переход электрона на вакантное место на уровень i , и уровня l , с которого эмитируется оже-электрон в результате электронного перехода $k \rightarrow i$. В этом случае говорят о ikl оже-переходе.

Для обозначения оже-переходов используют рентгеновские обозначения электронных уровней, участвующих в переходе (см. табл. 1).

Таблица 1. Соответствие между обозначениями атомных уровней, принятых в квантовой механике атома, рентгеновской, фотоэлектронной и оже-спектроскопии

Квантовые числа			Рентгеновский индекс	Фотоэлектронная спектроскопия	Оже-спектроскопия
n	l	j			
1	0	1/2	1	1s	K
2	0	1/2	1	2s	L ₁
2	1	1/2	2	2p _{1/2}	L ₂
2	1	3/2	3	2p _{3/2}	L ₃
3	0	1/2	1	3s	M ₁
3	1	1/2	2	3p _{1/2}	M ₂
3	1	3/2	3	3p _{3/2}	M ₃
3	2	3/2	4	3d _{3/2}	M ₄
3	2	5/2	5	3d _{5/2}	M ₅
4	0	1/2	1	4s	N ₁
4	1	1/2	2	4p _{1/2}	N ₂
4	1	3/2	3	4p _{3/2}	N ₃
4	2	3/2	4	4d _{3/2}	N ₄
4	2	5/2	5	4d _{5/2}	N ₅
4	3	5/2	6	4f _{5/2}	N ₆
4	3	7/2	7	4f _{7/2}	N ₇
5	0	1/2	1	5s	O ₁
5	1	1/2, 3/2	2, 3	5p _{1/2} , 5p _{3/2}	O _{2,3}

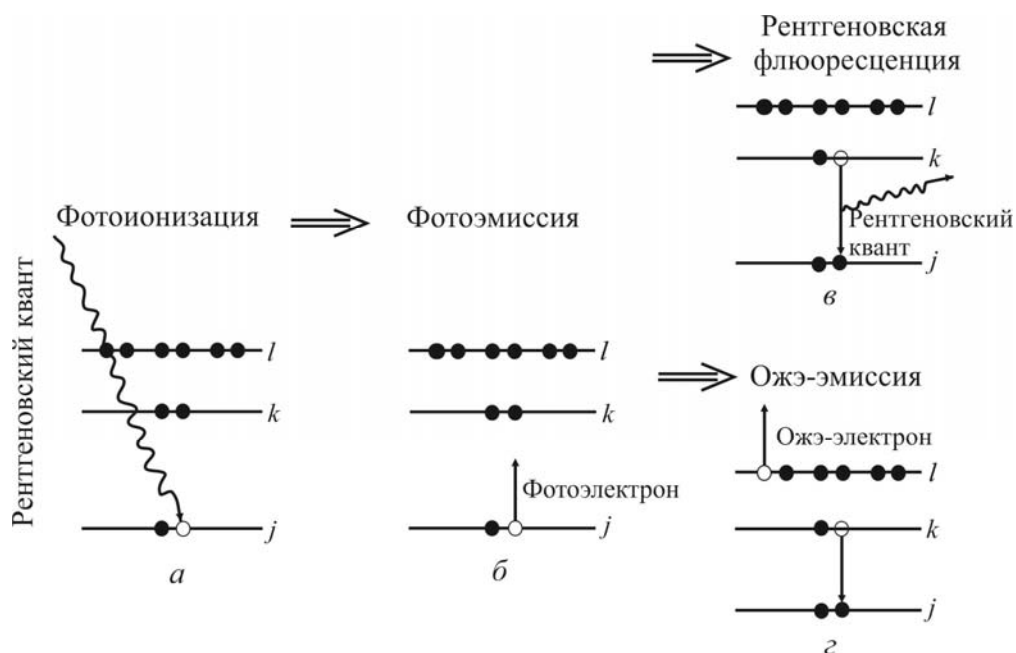


Рис. 11. Схематическое представление процессов фотоионизации (а), фотоэмиссии (б), рентгеновской флюоресценции (в) и оже-рекомбинации (з).

Так, оже-переход электрона с уровня $k = 2p_{3/2}$ на ионизированный уровень $i = 1s$ с эмиссией электрона с уровня $l = 3d$ обозначается как KL_3M_{45} -оже-переход (здесь индекс 45 обозначает, что оже-электрон эмитирован с одного из уровней спин-орбитального дублета $3d_{3/2}$ и $3d_{5/2}$ (см. рис. 12). В общем виде оже-электронные переходы с участием только остовных уровней обозначают как CCC, а переходы с участием остовных и валентных уровней – как CVV, где C – остовный уровень, V – валентный уровень. Оже-переходы, вовлекающие уровни из валентной зоны, имеют энергетическую ширину, примерно в 2 раза превышающую ширину валентной зоны. В качестве примера на рис. 13 показан оже-переход $SiL_{2,3}V_1V_2$ (или LV_1V_2), где V_1 и V_2 расположены в областях максимума плотности состояний валентной зоны.



Рис. 12. Схема электронных оже-переходов KL_3M_{45} .

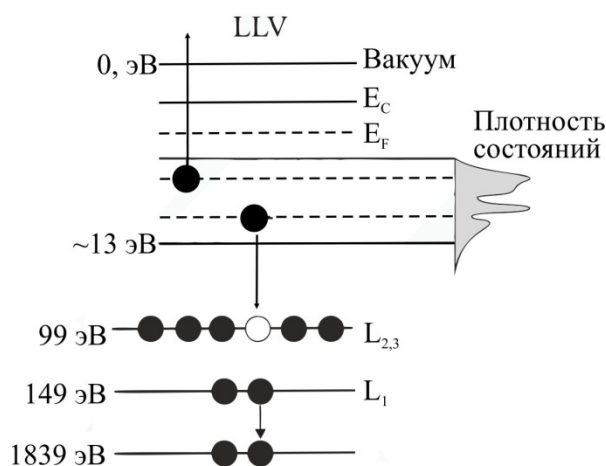


Рис. 13. Схема оже-процесса LV_1V_2 при снятии возбуждения в атоме кремния с вовлечением двух электронов валентной оболочки.

Если одна из вакансий конечного состояния лежит в той же оболочке, что и первичная вакансия (хотя и не на том же уровне), безызлучательный переход называется переходом Костера – Кронига (рис. 14). Этот переход имеет большое значение, поскольку скорости переходов Костера – Кронига намного превышают скорости нормальных Оже-переходов и влияют на относительные интенсивности Оже-линий. Поскольку электрон-электронные взаимодействия наиболее сильны между электронами, орбитали которых ближе расположены друг к другу, наиболее интенсивными Оже-переходами являются переходы типа KLL или LMM . При переходах Костера – Кронига вакансия заполняется электронами, приходящими с той же оболочки, поэтому они обозначаются, например, LLM .

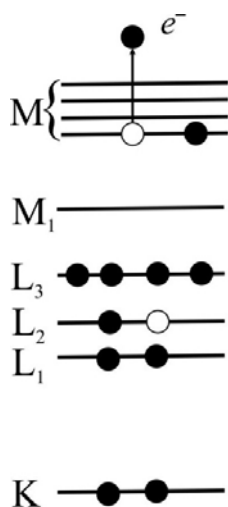


Рис. 14. Переходы Костера–Кронига.

Для ионизации основного уровня с энергией связи E_{cs}^i необходимо, чтобы энергия ионизирующего излучения превышала E_{cs}^i . В принципе, для реализации оже-перехода неважно, каким образом происходит ионизация основного уровня. Поэтому, в соответствии со способом ионизации различают: оже-электронную спектроскопию с ионизацией электронным пучком; возбуждаемую рентгеновским излучением оже-спектроскопию (фотоионизация); ионную оже-спектроскопию, при которой ионизация осуществляется ионным пучком.

Выше уже упоминалось, что в общем случае, рекомбинация основной дырки может быть либо излучательной (т.е. сопровождаться эмиссией характеристического рентгеновского излучения), либо безызлучательной с испусканием оже-электрона.

Вероятность излучательной и безызлучательной рекомбинации зависит от энергии связи основного уровня. Излучательная рекомбинация преобладает при энергии ионизации $E_{ce}^i > 10$ кэВ. При этом энергия эмитированного кванта рентгеновского излучения составляет от единиц до десятков килоэлектронвольт, а глубина выхода – единицы микрон. Таким образом, хотя положение линий характеристического рентгеновского излучения однозначно определяется элементным составом образца, рентгеновская эмиссионная спектроскопия (или рентгеновский микроанализ) не является поверхностным методом, поскольку дает информацию об интегральном элементном составе поверхностных слоев образца толщиной в единицы микрон.

Безызлучательная или оже-рекомбинация наиболее вероятна для уровней с $E_{ce}^i < 10$ кэВ. Кинетическая энергия оже-электронов составляет $E_{ikl} \sim 1$ кэВ, а их длина пробега в материале образца – единицы нанометров. Таким образом, ОЭС является методикой исследования поверхности.

На рис. 15 представлена зависимость вероятностей излучательной и безызлучательной рекомбинации от атомного номера элемента Z для K -оболочки [12], из которого видно, что для электронов с $Z < 20$, что соответствует энергии $E_{ce}^i < 2$ кэВ, вероятность оже-рекомбинации намного больше вероятности излучательной рекомбинации. Аналогичная зависимость имеет место и для других электронных оболочек.

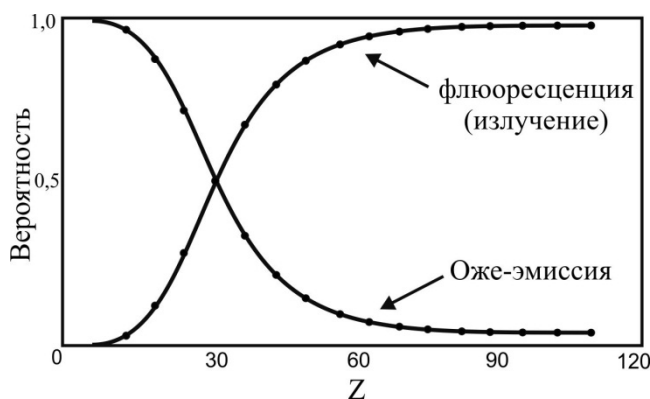


Рис. 15. Зависимость вероятности излучательной (флюоресценция) и безызлучательной (оже-эмиссия) рекомбинации от атомного номера элемента для K -оболочки [12].

6. Общий вид электронного спектра в ОЭС

Типичный обзорный спектр ОЭС, полученный при энергии первичного электронного пучка 1 кэВ (E_p), представлен на рис. 16. Он состоит из следующих характерных областей:

1) острый интенсивный пик упруго рассеянных поверхностью первичных электронов с энергией $E_{кин} = E_p$;

2) сателлиты пика упруго рассеянных первичных электронов, главным образом – плазмонные сателлиты; эти пики могут быть использованы для характеристики чистоты поверхности образца, так как энергия плазмонных возбуждений зависит от диэлектрической проницаемости слоя на поверхности образца (см. (25));

3) широкий низкоэнергетичный пик неупруго рассеянных первичных и вторичных электронов, возникающих вследствие каскадных оже-переходов; эти электроны ответственны за общий спектральный фон;

4) оже-электронные пики небольшой интенсивности.

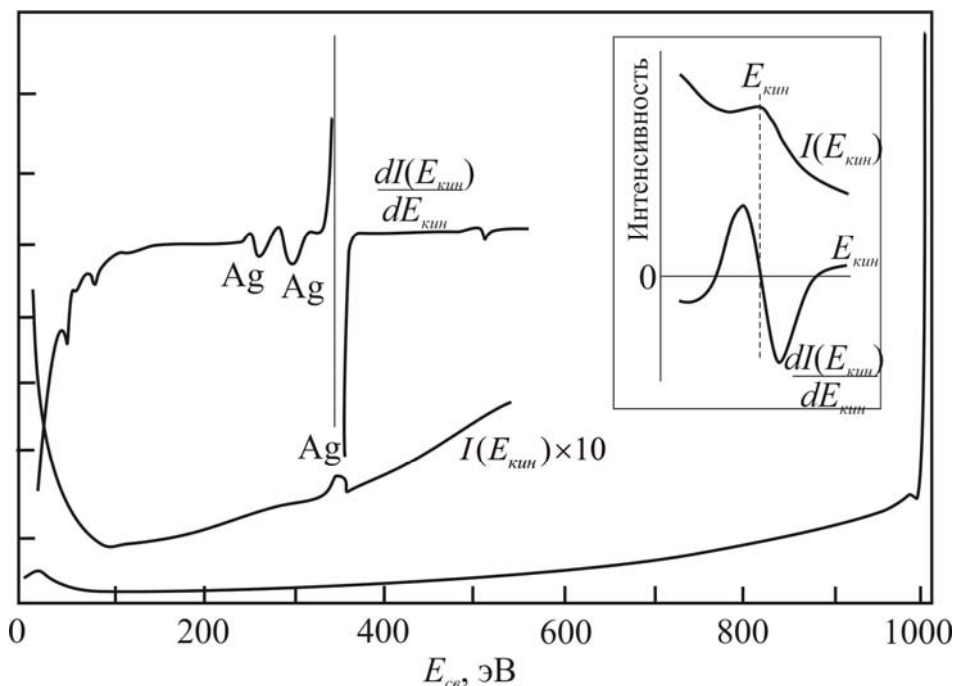


Рис 16. Обзорный оже-электронный спектр серебра в интегральном $I(E)$ и дифференциальном $dI(E)/dE$ виде. На вставке показан спектр отдельной линии оже-электронов в интегральном и дифференциальном виде [17].

Для усиления слабых оже-электронных пиков используют оже-электронные спектры в дифференциальном виде: $dI(E_{кин})/dE_{кин}$ (см. рис. 16). Это позволяет:

- 1) увеличить интенсивность слабых пиков, так как производная не зависит от интенсивности самого пика $I(E_{кин})$;
- 2) подавить фон неупруго рассеянных электронов, который слабо зависит от энергии в окрестности анализируемого оже-электронного пика ($dI/dE_{кин} \sim 0$);
- 3) облегчить определение положения широких оже-электронных линий.

В дифференциальном виде положение пика принято характеризовать положением высокоэнергетичного минимума, который не соответствует максимуму $E_{икл}$ оже-пика в интегральном виде $I(E_{кин})$, а отвечает значению $E_{икл} + W/2$, где W – ширина спектральной линии. Использование высокоэнергетичного минимума обусловлено тем, что он, как правило, является более четко выраженным для различных химических соединений одного и того же элемента (поскольку химический сдвиг в основном меняет структуру низкоэнергетичной части спектральной линии).

6.1. Форма оже-электронных спектров. Форма оже-электронных линий в общем случае оказывается более сложной, чем форма фотоэлектронных линий. Ширина линии определяется, помимо приборного уширения, ширинами электронных уровней, участвующих в оже-переходе. В силу этого для $ССС$ оже-переходов с участием глубоких остовных уровней ширина линии сопоставима с шириной фотоэлектронных линий остовных уровней. Для оже-переходов с участием одного или двух валентных электронов ситуация оказывается иной. Поскольку в твердом теле валентные уровни образуют зону, ширина которой составляет $W_{VB} \sim 5$ эВ, то энергия валентного электрона, участвующего в оже-переходе, может принимать любые значения в интервале W_{VB} . В этом случае для $ССV$ оже-переходов с участием одного валентного

электрона вероятность перехода P_{CCV} , а, следовательно, и интенсивность линии $I(E)$, будет пропорциональна плотности состояний в валентной зоне $\rho(E)$:

$$I(E) \sim P_{CCV} \sim \rho(E). \quad (41)$$

Для CVV оже-переходов с участием двух валентных электронов вероятность перехода должна быть пропорциональна квадрату плотности состояний:

$$I(E) \sim P_{CCV} \sim \int \rho(E - E')\rho(E')dE'. \quad (42)$$

Для некоторых систем (например, Al) это действительно оказывается приближенно справедливым. В частности, линия оже-электронов оказывается заметно уширенной и имеет форму, соответствующую расчетной, хотя сравнение всегда осложняется необходимостью исключения из экспериментальных данных вклада неупругих потерь. В целом, использование плотности одноэлектронных состояний дает удовлетворительное описание формы экспериментальной линии, когда вероятность перехода не зависит от того, какое состояние валентной зоны участвует в переходе. Однако в общем случае при расчете формы линии необходимо рассматривать матричные элементы перехода системы из начального (одна остоная дырка) в конечное (две дырки в валентной зоне и оже-электрон) состояние. Правила отбора в оже-процессе могут приводить к тому, что часть переходов оказывается запрещена. Правильный учет матричных элементов позволяет удовлетворительно описать наблюдаемую форму оже-линий для некоторых элементов (например, Si). Вместе с тем, для ряда d -металлов даже такое приближение не дает адекватного описания экспериментальных спектров. Важную роль играет взаимодействие двух дырок в конечном состоянии [18]. При учете такого взаимодействия рассматриваются два предельных случая.

Если энергия взаимодействия двух дырок на уровнях k и l в конечном состоянии очень мала, т.е. $F(k,l) \sim 0$ (особенно при учете электронной экранировки), то можно считать, что дырки в валентной зоне полностью делокализованы. Тогда форма линии удовлетворительно описывается с привлечением плотности двухдырочного состояния. Если же энергия взаимодействия двух дырок, находящихся на одном атоме, велика, то плотность двухдырочного состояния с двумя локализованными дырками оказывается смещенной по энергии относительно плотности состояний, соответствующей двум разделенным (невзаимодействующим) дыркам. Если энергия $F(k,l)$ велика по сравнению с шириной зоны одночастичных состояний W_{VB} , то состояние таких локализованных дырок отщепляется от зоны делокализованных состояний, так что две дырки оказываются связанными. В этом случае основной вклад в оже-переход вносят эти связанные состояния. Этот вывод иллюстрируется на примере расчетов плотности состояний, результаты которых представлены на рис. 17. Плотность одноэлектронных состояний s -зоны показана на рис. 17 *a*; на последующих рисунках приведены плотности двухдырочных состояний при различных значениях параметра F/W_{VB} . При $F(k,l) = 0$ двухдырочная плотность состояний получается из плотности одноэлектронных состояний. С возрастанием энергии взаимодействия дырок центр тяжести двухдырочной плотности состояний смещается на связанное двухдырочное состояние. Это состояние является локализованным энергетически, однако две дырки, оставаясь связанными друг с другом, могут перемещаться в твердом теле подобно экситону [18].

Таким образом, в зависимости от соотношения величин энергии взаимодействия дырок F и ширины валентной зоны W_{VB} в спектре будут наблюдаться либо узкие, либо уширенные оже-электронные линии.

6.2. Тонкая структура оже-электронных спектров. Поскольку энергия линии оже-электронов определяется разностью энергий связи участвующих в переходе электронных уровней, то в оже-электронных спектрах наблюдаются те же эффекты тонкой структуры, что и в фотоэлектронных спектрах: химический и размерный сдвиг линии, спин-орбитальное и мультиплетное расщепление, сателлиты. Поскольку физический механизм всех упомянутых эффектов уже обсуждался при рассмотрении структуры РФЭ спектров, то остановимся подробнее только на химическом сдвиге оже-электронных линий.

Как правило, величина химического сдвига кинетической энергии оже-электрона $\Delta E_{кин}$ больше химического сдвига энергии связи фотоэлектрона $\Delta E_{св}^i$, что обусловлено различием конечных состояний процессов оже-электронной и фотоэлектронной эмиссии (оже-переход приводит к появлению дважды ионизованного состояния).

Присутствие в исследуемом образце элементов в различных химических состояниях может привести к появлению тонкой структуры в дифференциальных оже-электронных спектрах. Например, наличие небольшой доли оксида на поверхности металла приводит к появлению в спектре со стороны меньших $E_{кин}$ дополнительного пика меньшей интенсивности, отвечающего металлу в окисленном состоянии. При дифференцировании такого спектра со стороны меньших кинетических энергий будет появляться «тонкая структура».

При исследовании CVV оже-электронных спектров атомов неметаллов, адсорбированных на различных поверхностях, вид спектров одних и тех же атомов на поверхности различных подложек оказывается различным. Это объясняется тем, что в CVV оже-переходах в адсорбированных атомах могут участвовать валентные электроны не только самих атомов, но и поверхности подложки, структура валентной зоны которой для разных подложек различна.

Количественный анализ методом ОЭС основан на зависимости интенсивности оже-электронных линий от концентрации элемента в поверхностном слое образца и во многом аналогичен количественному анализу в методе РФЭС. Для определения относительной атомной концентрации элементов в многокомпонентном образце используют интенсивности оже-электронных линий и известные из справочной литературы значения факторов чувствительности, учитывающих различие сечений ионизации для разных электронных оболочек и этих факторов зависимость от энергии первичных электронов. В общем случае отношение концентраций двух элементов n_A и n_B в анализируемом слое образца можно представить в виде

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{I_A}{I_B} R(\sigma_A, \sigma_B, E_p), \quad (43)$$

где R – функция сечений ионизации σ_A, σ_B и энергии первичных электронов E_p (в простейшем случае представляющая собой отношение факторов чувствительности для элементов A и B).

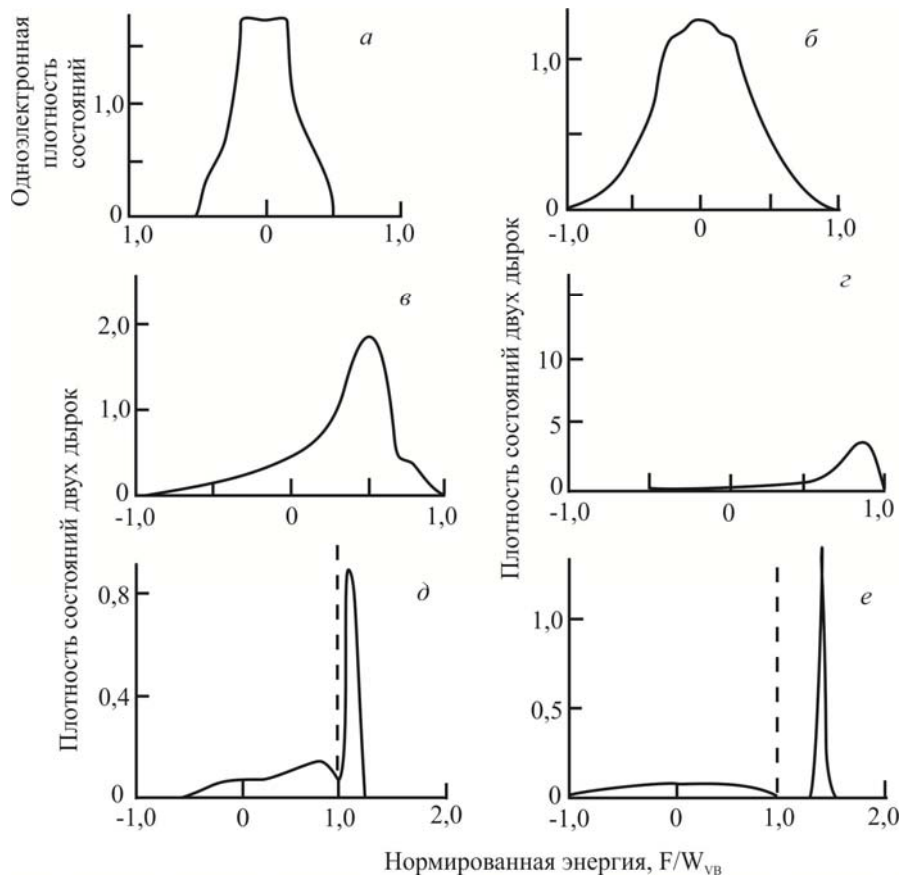


Рис. 17. Результаты модельных расчетов одноэлектронной плотности состояний s -зоны (а) и плотности двухдырочных состояний, образовавшихся в валентной зоне в результате оже-перехода, при различных значениях параметра F/W_{VB} , равных 0(б), 0,33 (в), 0,67 (г), 1,0 (д) и 1,33 (е). Шкала энергий дана в единицах полуширины валентной зоны W_{VB} , а плотность двухдырочных состояний отложена при увеличении энергии дырки (а значит уменьшении кинетической энергии оже-электрона) слева направо [18].

7. Расчеты кинетической энергии оже-электронов

При интерпретации оже-спектров используют несколько различных, по применяемым приближениям, методов расчета кинетической энергии оже-электронов.

7.1. В самом грубом приближении кинетическую энергию оже-электрона E_{ikl} в соответствии с законом сохранения энергии можно представить как алгебраическую сумму энергий связи уровней, участвующих в переходе:

$$E_{ikl} = E_{cv}^i - E_{cv}^k - E_{cv}^l - \varphi. \quad (44)$$

Это выражение однако не учитывает эффекты релаксации, т.е. изменение энергии электронных уровней k и l в присутствии основной дырки на уровне i , а также взаимодействие дырок на уровнях k и l в конечном дважды ионизированном состоянии.

7.2. Учет изменений E_{cv}^k и E_{cv}^l в присутствии дырки на основных уровнях i и k или в валентной зоне (для CVV оже-переходов) можно провести в приближении эквивалентных остовов. В рамках данного приближения полагают, что для внешних электронных оболочек появление глубокой основной дырки эквивалентно увеличению

заряда ядра Z на единицу. При этом полагают, что энергия связи уровня k атома с зарядом ядра Z ($E^k(Z)$) приблизительно равна энергии связи уровня k атома с зарядом $Z+1$ ($E^k(Z+1)$). Аналогичное приближение вводится и в отношении энергии связи уровня l , т.е. $E^l(Z) \approx E^l(Z+1)$. Тогда выражение (44) можно переписать в виде

$$E_{ikl}(Z) = E_{cs}^i(Z) - E_{cs}^k(Z+1) - E_{cs}^l(Z+1) - \varphi. \quad (45)$$

7.3. Другой вариант учета того же эффекта для оже-переходов с эквивалентными k и l предложен в [19], согласно которому

$$E_{ikl}(Z) = E_{cs}^i(Z) - \frac{1}{2}(E_{cs}^k(Z) + E_{cs}^k(Z+1)) - \frac{1}{2}(E_{cs}^l(Z) + E_{cs}^l(Z+1)) - \varphi. \quad (46)$$

Как видно суть этого приближения сводится к предположению, что заряд ядра при ионизации увеличивается не на 1, а на 0,5.

7.4. Учет взаимодействия двух дырок в конечном состоянии приводит к более корректному выражению для E_{ikl}

$$E_{ikl}(Z) = E_{cs}^i - E_{cs}^k(i^+) - E_{cs}^l(k^+) - F(k, l) - \varphi, \quad (47)$$

где $F(k, l)$ – энергия взаимодействия двух дырок на уровнях k и l в конечном состоянии, $E_{cs}^k(i^+)$ – энергия уровня k с дыркой на уровне i , $E_{cs}^l(k^+)$ – энергия уровня l с дыркой на уровне k . С учетом разделения энергии связи на энергию начального и конечного состояний $E^h = E^k - R$, выражение (47) представляется в виде

$$E_{ikl} = E_{cs}^i - R_i - E_{cs}^k - E_{cs}^l + R_{k,i}^T - F(k, l) - \varphi. \quad (48)$$

Здесь $R_{k,i}^T$ – энергия релаксации конечного двухдырочного состояния. Полагая $\Delta R^T = R_{k,l}^T - R_k - R_l$, получим

$$E_{ikl} = E_{cs}^i - E_{cs}^k - E_{cs}^l + \Delta R^T - F(k, l) - \varphi. \quad (49)$$

Как показывают непосредственные расчеты для некоторых переходных металлов вклад разности $\Delta R^T - F(k, l)$ в E_{ikl} составляет менее 1%.

7.5. Для разделения вкладов в сдвиг энергии связи эффектов начального и конечного состояний используют так называемый метод оже-параметра, который применим и для оценки соответствующих параметров РФЭ спектров, о чем упоминалось в разделе 2.

Перепишем выражение (48) в приближении «замороженных орбиталей»

$$E_{ikl} = E_i^{cs} - E_k^{cs} - E_l^{cs} - \varphi = \varepsilon_i - R_i - \varepsilon_k - \varepsilon_l + R_{kl} - F(k, l) - \varphi. \quad (50)$$

Тогда изменение энергии остовных уровней атомов молекулы или кластера также приведет к изменению кинетической энергии оже-электрона

$$\Delta E_{ikl} = \Delta \varepsilon_i - \Delta R_i - \Delta \varepsilon_k - \Delta \varepsilon_l + \Delta R_{kl} - \Delta F(k, l). \quad (51)$$

Поскольку для многих элементов в РФЭ спектрах присутствуют линии оже-серий, то экспериментально можно определить сдвиги ΔE_{ce}^i и кинетической энергии ΔE_{ikl} .

Сумма энергий связи и кинетической энергии оже-электрона, полученного в результате оже-перехода с участием исходного фотоионизированного уровня, называется оже-параметром α' :

$$\alpha' = E_{ce}^i + E_{ikl}. \quad (52)$$

Сдвиг оже-параметра, в соответствии с (51) и (52), представляется в виде

$$\begin{aligned} \alpha' = E_{ce}^i + E_{ikl} &= \Delta \varepsilon_i - \Delta R_i + \Delta \varepsilon_i - \Delta R_i - \Delta \varepsilon_k - \Delta \varepsilon_l + \Delta R_{kl} - \Delta F(k, l) = \\ &= 2\Delta \varepsilon_i - \Delta \varepsilon_k - \Delta \varepsilon_l + 2\Delta R_i + \Delta R_{kl} - \Delta F(k, l). \end{aligned} \quad (53)$$

Для упрощения данного выражения делаются следующие предположения [12]:

1) изменение энергии начального состояния и энергии конечного состояния для всех трех уровней i , k и l одинаково:

$$\Delta \varepsilon_i = \Delta \varepsilon_k = \Delta \varepsilon_l \equiv \Delta \varepsilon, \quad \Delta R_i = \Delta R_k = \Delta R_l \equiv \Delta R; \quad (54)$$

2) энергия релаксации дважды ионизированного состояния $R_{kl} = 4R$ (для оже-переходов ikk , т.е. для состояний $k=l$, это действительно так, поскольку энергия релаксации (экранировки) пропорциональна квадрату экранируемого заряда $R \sim q^2$, который для двухдырочного состояния $q_{kk} = 2l$, а для однодырочного $-q_k = l$.

Согласно [20], эти предположения верны для оже-переходов с участием глубоких остовных уровней при отсутствии интенсивных пиков плотности состояний вблизи уровня Ферми. С учетом этих предположений выражение (53) сводится к простому виду

$$\Delta \alpha' = 2\Delta R. \quad (55)$$

Отсюда легко получить, что

$$\Delta R = \Delta \alpha' / 2, \quad \Delta \varepsilon = \Delta E_{ce}^i + \Delta \alpha' / 2. \quad (56)$$

8. Сравнение характеристик ОЭС и РФЭС

Во многих чертах методы рентгеновской фотоэлектронной и оже-электронной спектроскопии близки, однако существует несколько различий, позволяющих отдавать предпочтение тому или другому методу в зависимости от поставленной задачи. Сравнение основных характеристик двух методик исследования поверхности приведено в табл. 2.

Относительная чувствительность, определяемая отношением интенсивностей спектральных линий, для обоих методов составляет доли монослоя, однако существуют принципиальные ограничения по регистрации ряда элементов.

Абсолютная чувствительность, определяемая интенсивностью спектральных линий, больше у метода ОЭС, поскольку при равных сечениях ионизации гораздо проще увеличить интенсивность первичных электронов, нежели рентгеновского излучения. Лучшее пространственное разрешение также достигается в методе ОЭС, что обусловлено простотой фокусировки электронного пучка по сравнению с рентгеновским излучением. Пространственное разрешение метода ОЭС (~10 нм)

значительно превосходит разрешение стандартных РФЭ-спектрометров (~1 нм), и на порядок превышает наилучшее достигнутое на сегодняшний день пространственное разрешение РФЭС (~100 нм, «наноЭСХА»32). Количественный анализ тонкой структуры спектров, дающий информацию об электронных свойствах образца (таких как плотность состояний на уровне Ферми), в ОЭС гораздо более сложен, нежели в РФЭС, в силу участия в оже-переходе трех электронных уровней. Качественный анализ, в том числе информация о химическом состоянии элемента в образце, для РФЭС и ОЭС примерно одинаков.

Таблица 2. Сравнительная характеристика методов РФЭС и ОЭС

Характеристика	РФЭС	ОЭС
Относительная чувствительность	≤ 1 ML, не чувствует H и He	≤ 1 ML, не чувствует H и He и атомарный Li
Глубина анализируемого слоя	3 – 5 нм	3 – 10 нм
Пространственное разрешение	Стандартный РФЭС ~ 1 мм; «наноЭСХА»: ~ 100 нм	< 12 нм
Количественный анализ тонкой структуры спектров	+	+/-
Качественный анализ	+	+/-

Таким образом, исходя из приведенных характеристик, можно заключить, что использование метода ОЭС оправдано для проведения экспресс-анализа элементного и химического состава образца, а также получения карты распределения элементов по поверхности образца. В то же время метод РФЭС более подходит для проведения исследования тонких электронных эффектов, таких как плазмонные и одноэлектронные возбуждения.

Литература:

1. Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / под ред. Д. Бритта, М.П. Сиха: пер. с англ. – М.: Мир, 1987. – 600 с.
2. Нефедов В.И. Физические методы исследования поверхности твердых тел. / Нефедов В.И., Черепин В.Т. – М.: Наука, 1983. – 296 с.
3. Слэтер Дж. Электронная структура молекул. – М.: Мир, 1965. – 587 с.
4. D. Spanjaard, C. Guillot, M. - C. Desjonqueres, G. Treglia, J. Lecante Surface core level spectroscopy of transition metals: A new tool for the determination of their surface structure // Surf. Sci. Rep. –1985. – V. 5. – P. 1 – 85.
5. Э. Зингуил, Физика поверхности. – М.: Мир, 1990. –536 с.
6. Kurtin S., Mc Gill T.C., Mead C.A. Fundamental transition in the electronic nature of solids // Phys. Rev. Lett. – 1970. – V. 22, № 6. – P. 1433 – 1438.
7. Messmer R. P., Watkins G. D. Molecular-orbital treatment for deep levels in semiconductors: Substitutional nitrogen and the lattice vacancy in diamond // Phys. Rev. B. – 1973. – V. 7, N 6. – P. 2568 – 2590.
8. Posternac M., Krakauer H., Freeman A. J., Koelling D. D. Self-consistent electronic structure of surface: Surface states and surface resonance on W(001) // Phys. Rev. B. – 1980. – V. 21, N 12. – P. 5601 – 5312.

9. Salahub D. R., Messmer R. P. Molecular-orbital study of aluminum clusters containing up to 43 atom // *Phys. Rev. B.* – 1977. – V. 16, N 6. – P. 2526 – 2536.
10. P.H. Citrin, G.K. Werheim Photoemission from surface-atom core levels, surface densities of states, and metal-atom clusters: A unified picture // *Phys. Rev. B* – 1983. – V. 27. – P. 3176–3200.
11. P.W. Anderson Infrared catastrophe in fermi gases with local scattering potentials // *Phys. Rev. Lett.* – 1967. – V. 18. – P.1049–1050.
12. Jirka I. An ESCA study of copper clusters on carbon // *Surf. Sci.* – 1990. – V. 232, N 3. – P. 307–315.
13. Карлсон Т. Фотоэлектронная и Оже- спектроскопия. – Л.: Машиностроение, 1981. – 431 с.
14. Электронная и ионная спектроскопия твердых тел. / под ред. Л. Фирменса, Дж. Вэнника и В. Декейсера: пер. с англ. – М.: Мир, 1981. – 467 с.
15. Нефедов В. И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений: справочник. – М.: Химия, 1984. – 255 с.
16. М.В. Гомоюнова, И.И. Пронин Фотоэлектронная спектроскопия остовных уровней атомов поверхности кремния // *Ж. техн. физ.* – 2004 – Т. 74, Вып. 10. – С. 1–34.
17. G.K. Wertheim, D.M. Riffe, P.H. Citrin Bulk and surface singularity indices in the alkali metals // *Phys. Rev. B.* – 1992. – V. 45. – P 8703–8708.
18. D. Sparjaard, C. Guillot, M.-C. Desjongueres, G. Treglia, J. Yeeante Surface core level spectroscopy of transition metals: A new tool for the determination of their surface structure// *Surf. Sci. Rep.* – 1985. – V. 5. – P. 1–85.
19. M.F. Chung, L.H. Jenkins Auger electron energies of the outer shell electrons // *Surf. Sci.* – 1970. – V. 22, N 2. – P. 479–485
20. G.K. Wertheim Auger shifts in metal clusters // *Phys. Rev. B* – 1987. –V. 36. – P. 9559– 9562.

РЕНТГЕНОФОТОЕЛЕКТРОННА І ОЖЕ-СПЕКТРОСКОПІЯ В ДОСЛІДЖЕННЯХ ПОВЕРХНІ ТВЕРДОГО ТІЛА

М.І. Терєбінська, О.І. Ткачук, В.В. Лобанов

*Інститут хімії поверхні ім. А.А. Чуйка Національної академії наук України,
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, e-mail: terebinska_m.i@bigmir.net*

У статті описані фізичні принципи фотоелектронної рентгенівської та ультрафіолетової спектроскопії і спектроскопії Оже-електронів. Розглянуто розподіл по кінетичній енергії електронів, що утворюються в результаті зовнішнього фотоефекту, і електронів, які залишають атом при релаксації початкового стану його осовної оболонки. Обговорюються явища, що визначають форму, тонку структуру, а також інтенсивність спектральних ліній. Детально аналізуються можливості якісного та кількісного аналізу атомного складу, «помилкові лінії», хімічні зсуви ліній осовних рівнів атомів, що знаходяться в різному хімічному оточенні. Аналіз положення таких ліній дозволяє встановити хімічний склад поверхні твердого тіла і приповерхневої області. Належна увага приділена квантовохімічним методам знаходження енергії рівнів осовних станів і густини одноелектронних рівнів валентних станів, а також підходам, розвиненим для порівняння експериментально отриманих спектрів фотоелектронної рентгенівської та ультрафіолетової спектроскопії і спектроскопії Оже-електронів з теоретично розрахованими.

X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY AND AUGER IN RESEARCH SOLID SURFACE

M.I. Terebinska, O.I. Tkachuk, V.V. Lobanov

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,
17 General Naumov Str. Kyiv, 03164, Ukraine, e-mail: terebinska_m.i@bigmir.net*

The paper describes the physical principles of X-ray photoelectron and ultraviolet spectroscopy and Auger electron spectroscopy. We consider the distribution of the kinetic energy of the electrons formed as a result of the external photoelectric effect, and electrons leaves the atom with the relaxation of the initial state of its core-shell. We discuss the phenomena that determine the shape, the fine structure and the intensity of the spectral lines. Analyzed in detail the possibility of qualitative and quantitative analysis of the atomic composition, "false line", the chemical shifts of the lines of the core levels of atoms in different chemical environments. Analysis of these lines allows the chemical composition of the solid surface and near-surface region. Proper attention is paid to quantum-chemical methods of finding the energy levels of core states and density of states of the valence-electron levels and approaches developed to compare the experimentally obtained spectra of X-ray photoelectron and ultraviolet spectroscopy and Auger electron spectroscopy and theoretical calculations.