И. И. Хинич

МЕТОДЫ ВТОРИЧНО-ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ В ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОМ ОБУЧЕНИИ СТУДЕНТОВ ФИЗИКЕ ПОВЕРХНОСТИ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ

Рассматриваются методические подходы к изучению возможностей структурных исследований поверхности твердых тел методами вторично-электронной спектроскопии в учебно-исследовательской деятельности студентов старших курсов вузов. Показано, что при соответствующей методике проектирования и организации этой деятельности она способствует формированию методологической культуры студентов в области физического эксперимента и пониманию взаимосвязи между экспериментом, теорией и практикой.

I. Khinich

SECONDARY-ELECTRON SPECTROSCOPY METHODS FOR STUDENT RESEARCH TEACHING OF CONDENSED SUBSTANCES SURFACE PHYSICS

Methodological approaches to studying possibilities of structural researches of solid state surfaces with the help of secondary-electron spectroscopy methods as applied to senior students' research are regarded. It is shown that when appropriately planned and organized, this activity builds up methodological culture of students in the field of physical experiment as well as awareness of correlation between experiment, theory and practice.

При обучении студентов физике поверхности конденсированного вещества несомненный интерес представляет освоение ими современных методов физического эксперимента, позволяющих получать информацию об элементном и химическом составе, концентрации, распределении элементов по глубине и о структуре приповерхностных областей твердого тела. Такой вид занятий может быть проведен в рамках выполнения специального физического практикума, на что указывалось в работах [1–2]. Для реализации такого практикума в данной

работе анализируются возможности построения цикла исследовательских заданий на основе использования методов вторично-электронной спектроскопии.

Несомненным достоинством этих методов является возможность построения чрезвычайно широкого спектра исследовательских заданий [3]. Для учебных целей разумно ограничиться заданиями, которые могут быть выполнены с помощью относительно простого квазисферического энергоанализатора, в котором регистрируются все вылетевшие электроны без их разделения по углам вылета. В экспериментальной установке целесообразно предусмотреть возможность дозированного нанесения на подложку слоя чужеродных атомов.

Общие требования к проектированию содержания исследовательских заданий сформулированы в работе [4]. Среди критериев в качестве важнейших отметим актуальность, новизну и представительность в методологическом аспекте. Каждое исследовательское задание должно быть логически завершенным и должно давать конкретную информацию о структуре поверхности, а также о механизмах изучаемых электронных явлений. Каждое задание может формулироваться на различных уровнях сложности как в экспериментальном, так и в теоретическом аспектах, так что результаты его выполнения на разных уровнях обладают различной информативностью. Задания могут дифференцироваться на учебно- и научно-исследовательские. Учебно-исследовательские задания не преследуют цели получения нового знания, и их результаты обладают субъективной новизной. В то же время студентам могут быть предложены и научно-исследовательские задания, направленные на получение объективно новых знаний («обучение через науку»).

Важное значение имеет выбор объектов исследования, которые должны обеспечивать выразительность получаемых результатов и возможность их интерпретации как на качественном уровне, так и с привлечением строгих теоретических представлений. В качестве изучаемых образцов можно использовать чистые однородные поверхности, а также субмонослойные пленки на подложках, интересные с точки зрения приоритетов современной науки. В последнем случае для подложки удобно использовать тугоплавкий металл, например, вольфрам, который допускает относительно простую и качественную очистку термическим нагревом и соответственно хорошую воспроизводимость и сопоставимость результатов. В качестве наносимого слоя можно предложить барий, который, во-первых, легко испаряется термическим разогревом; во вторых, существенно отличается от *W* по большинству эмиссионных свойств и, в-третьих, для *Ba* самостоятельный интерес представляет изучение субмонослойных пленок, резко изменяющих состояние поверхности подложки (в первую очередь ее работу выхода $e\varphi$) и соответственно ее эмиссионные свойства. Изучение металлических поверхностей несколько облегчает интерпретацию получаемых результатов (по сравнению с полупроводниками и диэлектриками) и дает возможность сконцентрировать внимание студентов на достаточно сложных эмиссионных явлениях.

В качестве первого учебно-исследовательского задания рассмотрим изучение энергетических спектров вторичных электронов. На рис. 1 представлено семейство распределений вторичных электронов по энергиям для «массивного» слоя *Ba* в достаточно широком интервале энергий первичных электронов $E_р$ от единиц электрон-вольт до1000 эВ. Представленные данные получены при одина-

ковом токе первичных электронов, то есть площади под ними несут информацию об относительной величине коэффициентов вторичной электронной эмиссии. Анализ этих спектров разумно разбить на несколько этапов, которые можно рассматривать как различные уровни выполнения исследовательского задания.

Начнем с анализа низкоэнергетического максимума, соответствующего истинно-вторичным электронам [5]. Видно, что по форме он видоизменяется при $E_p \leq 30$ эВ, а при дальнейшем возрастании E_p изменяется лишь по высоте. Этот небольшой сдвиг положения максимума истинно-вторичных электронов в сторону уменьшения E_2 в области относительно малых E_p можно объяснить различными причинами, среди которых выделяем: возрастание средней глубины возбуждения вторичных электронов внутри их зоны выхода λ (соответственно уменьшается средняя энергия вышедших вторичных электронов), уменьшение средней порции энергии, передаваемой вторичному электрону, и уменьшение влияния фона неупруго отраженных электронов. Уменьшение высоты максимума истинно-вторичных электронов с ростом E_p в области $E_p > 200$ эВ определяется в основном уменьшением потерь энергии первичными и неупруго отраженными электронами в зоне λ. Таким образом, изучение формы максимума истинно-вторичных электронов позволяет с разных сторон осмыслить само явление истинно-вторичной электронной эмиссии. В то же время анализ представленных спектров позволяет обсудить и многие методические аспекты эксперимента, такие как предпочтительность поддержания постоянным первичного тока и измерение спектров в цепи мишени, а не коллектора, что исключает ошибки, связанные с уходом вторичных электронов в электронную пушку.

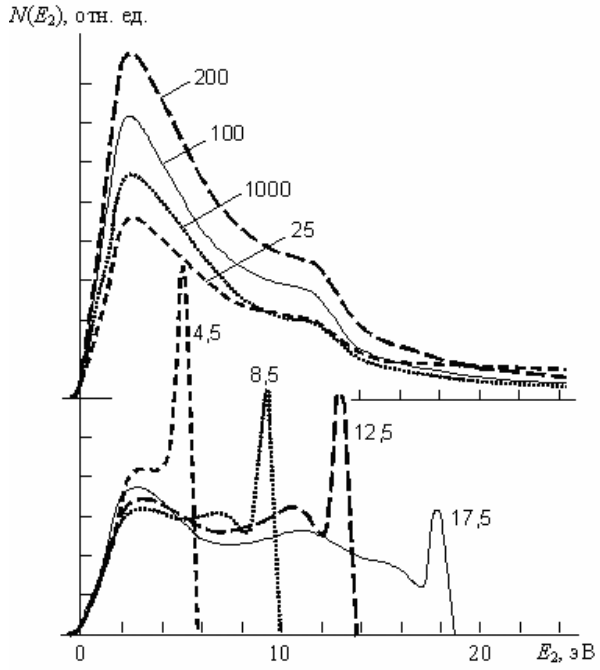

Рис. 1. Энергетические спектры вторичных электронов для слоя *Ba* толщиной 40 ат. слоев на *W*. Энергии E_p, эВ указаны около кривых

Отдельным вопросом является анализ особенности, отчетливо наблюдаемой при энергии вторичных электронов $E_2 \approx 12$ эВ. Независимость ее положения от энергии первичных электронов при наблюдении семейства распределений электронов по энергиям является доказательством ее ионизационной природы. Эта особенность является оже-пиком $O_{\text{II,III}}VV$, отчетливо наблюдаемым даже на интегральных кривых распределения вторичных электронов по энергиям. Последнее обстоятельство выгодно отличает этот оже-пик от подавляющего большинства оже-пиков, выделение которых требует использования анализаторов с высокой разрешающей способностью и дополнительной обработки экспериментальных результатов в виде дифференцирования кривой распределения электронов по энергиям.

Особенность $O_{\text{II,III}}VV$ соответствует заполнению вакансии на уровне $O_{\text{II,III}}$ валентным электроном и передаче выделенной при этом энергии другому валентному электрону. Соответственно наблюдать ее можно на энергетическом спектре истинно-вторичных электронов при любой энергии первичных электронов $E_{\text{р}}$, на несколько электрон-вольт превышающей энергию оже-пика. Одновременно видно, что величина оже-особенности достигает максимального значения практически с порога своего появления и в дальнейшем не меняется с ростом $E_{\text{р}}$. Последнее связано с особым пороговым поведением сечения ионизации уровней $O_{\text{II,III}}$ для *Ba* — в отличие от большинства веществ сечение ионизации этих уровней резко возрастает на пороге и практически сразу же начинает спадать [6]. Большая крутизна нарастания сечения ионизации определяет и форму наблюдаемой оже-особенности. Резкий спад ее высокоэнергетической половины обусловлен ионизацией внутренних уровней не только первичными, но и вторичными электронами с энергиями, большими E_{c}, которые при этом перебрасываются в медленную часть спектра. Естественно, что исследование оже-пика в зависимости от различных факторов (энергии первичного пучка, толщины пленки *Ba*) имеет несомненный самостоятельный интерес для изучения энергетической структуры вещества и понимания физики оже-процесса.

На семействе энергетических спектров легко наблюдать и другую особенность — пик характеристической потери энергии (ХПЭ) с $\Delta E \approx 2{,}2$ эВ, который с ростом $E_{\text{р}}$ «бежит» вслед за пиком упруго отраженных электронов. На представленных кривых это хорошо видно при относительно малых $E_{\text{р}}$ (нижние кривые), для которых приведены полные спектры вторичных электронов вплоть до упругого конца. Одной из наиболее вероятных причин образования этих пиков является возбуждение в твердом теле объемных и поверхностных плазмонов (коллективных собственных колебаний электронного газа). Наблюдаемый пик обусловлен возбуждением поверхностных плазмонов [7], для которых характерно достаточно резкое уменьшение интенсивности по мере возрастания $E_{\text{р}}$, что хорошо видно на представленных кривых (интенсивность пика объемных плазмонов с ростом $E_{\text{р}}$ возрастает). Изучение пиков ХПЭ также является одним из чувствительных методов анализа структуры приповерхностной области твердого тела и позволяет оценить ряд микроскопических параметров вещества, например, концентрацию электронного газа.

В качестве второго учебно-исследовательского задания может быть предложено изучение зависимостей от $E_{\text{р}}$ числа электронов разных энергетических групп, например, разных коэффициентов вторичной электронной эмиссии. Ес-

тественно, что наибольший интерес представляет выполнение этого задания на тех же объектах исследования. С одной стороны, это упрощает трудоемкую процедуру получения экспериментальных образцов, а с другой стороны, получаемые результаты могут быть сопоставлены с приведенными выше энергетическими спектрами вторичных электронов (рис. 2). Видно, что интенсивному оже-пику $O_{II,III}$ соответствует незначительное возрастание коэффициентов истинно-вторичной электронной эмиссии δ и полной вторичной электронной эмиссии σ. Естественно, что наблюдаемое возрастание δ происходит в основном за счет самых медленных электронов и оказывается хорошо заметным для величины максимума истинно-вторичных электронов на кривых их распределения по энергиям.

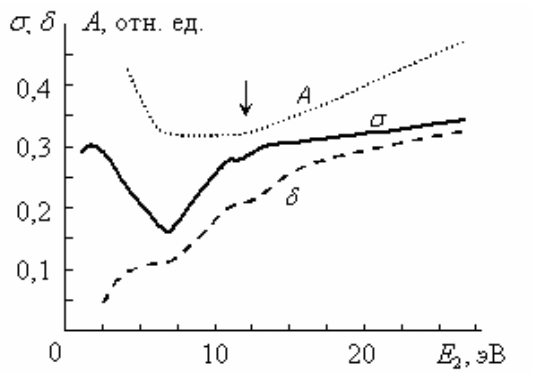

Рис. 2. Зависимости $\sigma(E_p)$, $\delta(E_p)$ и амплитуды $A(E_p)$ максимума истинно-вторичных электронов для слоя *Ba*

Таким образом, методы вторично-электронной спектроскопии поверхности твердого тела дают возможность изучения таких элементарных процессов сложного явления взаимодействия электронов с твердым телом, как возбуждение внутренних атомных уровней, тем более, что прямые методы экспериментального исследования большинства элементарных процессов отсутствуют. В то же время оказывается, что пороги ионизации более глубоких уровней *Ba*, чем уровни $O_{II,III}$, на зависимостях от E_p числа вторичных электронов различных энергетических групп оказываются малозаметными. Для регистрации таких мелких особенностей экспериментальная методика, применяемая при выполнении данной группы учебно-исследовательских заданий, должна быть модернизирована — изучают производные от этих зависимостей по E_p. Дифференцирование характеристик обычно проводится по модуляционной методике. На дифференцированных кривых появление дополнительного числа электронов на пороге ионизации уровня (при возрастании E_p) регистрируется в виде так называемого ионизационного максимума (ИМ) (рис. 3).

Обсуждение ИМ разумно начинать с анализа порогового поведения полного коэффициента вторичной электронной эмиссии σ (кривая 1). Видно, что на зависимостях $d\sigma/dE_p$ (E_p) можно наблюдать пороги ионизации всех *N* уровней *Ba,* среди которых наиболее рельефно проявляется возбуждение уровней N_{IV} и N_V (с энергиями связи E_c, равными 93 и 90 эВ), характеризующихся, так же как и уровни $O_{II,III}$, значительно большей крутизной нарастания полного сечения ионизации, чем уровни O_I и $N_{II,III}$. Этот ИМ анализируется более подробно. Резкий

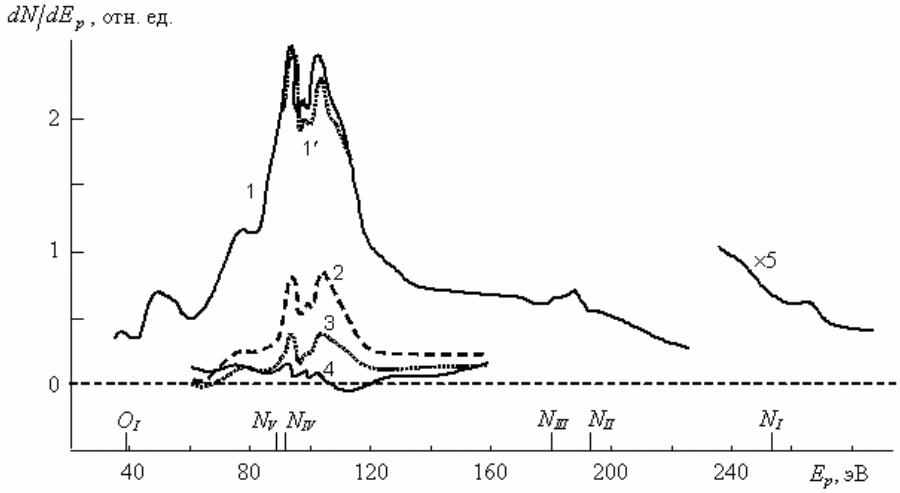

Рис. 3. Зависимости $dN/dE_р$ $(E_р)$ для *Ba*. $U_{задерж.}$, *В*: *1* – 0; *2* – 5; *3* – 10; *4* – 30. Кривая *1'* — $d\sigma/dE_р$ $(E_р)$ для окисленного *Ba*

левый фронт максимума соответствует положению уровня N_V, а порог уровня N_{IV} экспериментально не наблюдается, так как полуширина обоих ионизационных максимумов (~15 эВ) больше, чем расстояние между уровнями. Тонкая структура максимумов связана, по-видимому, с ХПЭ, которые могут испытывать как первичные электроны, так и электроны, вырванные с внутреннего уровня, что и должно приводить к дополнительным порогам, сдвинутым относительно порога ИМ в сторону больших $E_р$ на величину ХПЭ. При этом структура ИМ уровня N_{IV} фиксируется лишь как выпуклость на кривой, а структура N_V разрешается лучше, так как приходится на «седловину» между соседними максимумами.

Отметим, что как при изучении оже-пиков, так и при исследовании порогового поведения характеристик вторичной электронной эмиссии, студенты достаточно легко могут наблюдать химические сдвиги внутренних атомных уровней; например, при окислении исследуемой поверхности ИМ сдвигается в сторону больших энергий примерно на 1 эВ (кривая *1'*). В случае такой активной пленки, как слой *Ba*, для наблюдения химических сдвигов уровней достаточно простого кратковременного ухудшения вакуума на несколько порядков.

На том же рис. 3, наряду с $d\sigma/dE_р$ $(E_р)$, представлены также пороговые зависимости $dN/dE_р$ $(E_р)$, соответствующие различным задерживающим потенциалам на коллекторе. Видно, что в области небольших $U_{задерж.}$ форма ИМ практически не изменяется. Это позволяет, вычисляя площади под максимумами над уровнем фона, построить зависимость, достаточно близкую к кривой задержки эмитированных в результате ионизации уровней электронов (рис. 4). Основное число таких электронов — около 85% — медленные электроны, энергия которых не превосходит $E_р$ — $E_с$, что является дополнительным экспериментальным доказательством происхождения ИМ вследствие ионизации внутренних атомных уровней.

Анализ $dN/dE_р$ $(E_р)$ при относительно больших задерживающих потенциалах приводит к интересному результату. Одновременно с сохранением ИМ (ха-

рактеризующего дополнительное число быстрых электронов) наблюдается также уменьшение числа быстрых электронов от $E_{р.}$, другими словами, ИМ наблюдается на фоне широкого ионизационного минимума. Такая трансформация формы зависимостей обусловлена, как уже указывалось, ионизацией рассматриваемых уровней не только первичными, но и быстрыми вторичными электронами, которые при этом перебрасываются в медленную часть энергетического спектра. Можно отметить, что и при дальнейшем повышении задерживающего потенциала (не представленном на рис. 3) «следы» ИМ сохраняются даже на зависимостях $dr/dE_р$ $(E_р)$, что обусловливается, например, резонансным возрастанием сечения упругого рассеяния на пороге открытия неупругого канала.

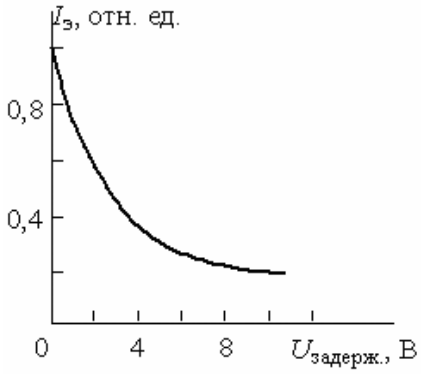

Рис. 4. Кривая задержки электронов, эмитированных в результате ионизации уровней N_{IV} и N_V для *Ba.*

В качестве третьего учебно-исследовательского задания предлагается оценка разупорядоченности поверхности при напылении разных адсорбатов на кристаллическую подложку [8]. Практическая ценность такого задания не вызывает сомнений. Перед его выполнением студенты, конечно, должны ориентироваться в использовании прямых методов исследования топологии поверхностного слоя — дифракции медленных электронов и электронной микроскопии. В то же время интересно показать студентам, что иногда исследователю достаточно качественного ответа — упорядочена поверхность или нет. Кроме того, чрезвычайно удобно выполнять разные исследования без усложнения экспериментального прибора, разработанного в данном случае для интегральных методов вторично-электронной спектроскопии.

Дифракция электронов на упорядоченной структуре проявляется в виде особенностей практически на всех вторично-эмиссионных зависимостях. В качестве инструмента качественной оценки разупорядоченности поверхностного слоя при выполнении студентами очередного учебно-исследовательского задания могут быть использованы зависимости $d\sigma/dE_р$ $(E_р)$, примененные выше для изучения ионизации атомных уровней (рис. 5). Структура представленных кривых на ранних стадиях напыления *Ba* на *W* имеет явно выраженный дифракционный характер, который легко проверяется по угловой зависимости — кривые резко изменяются при небольшом изменении угла падения первичных электронов на мишень. Однако уже при адсорбции даже относительно тонкого слоя *Ba* толщиной более пяти атомных слоев наблюдается практически полное сглаживание дифракционной структуры и кривая почти не изменяется при небольшом изменении угла падения первичных электронов. В то же время на кривой наблюдается уже обсужденная выше структура, связанная с появлением неупругих каналов.

По поводу представленных кривых можно сделать два замечания. Первое: в качестве подложки в данном эксперименте можно использовать не только монокристаллические образцы *W*, но и поликристаллические, поскольку при высокотемпературном вакуумном отжиге поликристаллический вольфрам стано-

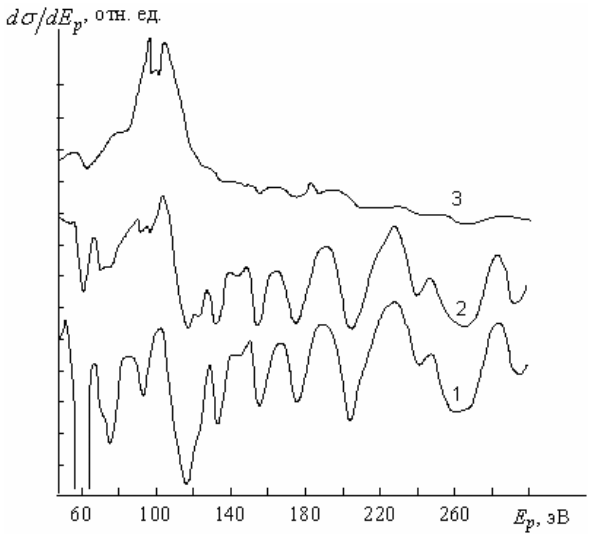

Рис. 5. Зависимости $d\sigma/dE_p$ (E_p) при адсорбции *Ba* на *W*.
Толщина адслоя *Ba* в монослоях: *1* – 0; *2* – 3; *3* – 12.
Кривые смещены по оси ординат

вится текстурированным с выходом на поверхность в основном плоскостей (100) и (112). Второе: интегральные вторично-эмиссионные характеристики удобно исследовать в области энергий $E_p > 100$ эВ, где структурные особенности имеют относительно малую энергетическую ширину и легко идентифицируются (отделение структурных особенностей при малых E_p представляет значительно более сложную задачу).

При напылении на *W* других адсорбатов, например *Pt* или *Au*, дифракционная структура на зависимостях $d\sigma/dE_p$ (E_p) сохраняется даже для массивных слоев. Результат, аналогичный пленкам *Ba*, наблюдается также и для *Be*, откуда следует практически важный вывод, что напыленный при комнатной температуре слой *Be* (он менее активный, чем *Ba*) может быть использован в качестве подслоя для напыления разупорядоченных слоев других веществ.

В заключение можно отметить, что выполнение студентами такого цикла учебно-исследовательских заданий расширяет их теоретические представления, позволяет освоить современные экспериментальные методы контроля состояния поверхности и знакомит с практическими приложениями результатов таких исследований.

Автор выражает благодарность С. Д. Ханину и В. П. Пронину за полезные обсуждения результатов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Пронин В. П., Хинич И. И.* Исследование поверхности твердого тела в специальном физическом практикуме // Труды IX Международной учебно-методической конференции «Современный физический практикум». Волгоград, 19–21 сентября 2006. М., 2006. С. 146–147.

2. *Ратникова Е. К.* Организация физического практикума в современных условиях // Физическое образование в вузах. 2005. Т. 11. № 3. С. 80–85.

3. *Хинич И. И.* Современные методы физического эксперимента в исследовательском обучении студентов физике поверхности конденсированных веществ // Физическое образование в вузах. 2007. Т. 13. № 3. С. 139–148.

4. *Хинич И. И., Цуревский Е. В.* Изучение физики материалов и компонентов твердотельной электроники в педагогическом вузе // Физическое образование в вузах. 2006. Т. 12. № 3. С. 77–85.

5. *Бронштейн И. М., Фрайман Б. С.* Вторичная электронная эмиссия. М., 1969.

6. *Амусья М. Я.* Проявление коллективного поведения электронных оболочек в процессе фотоионизации. Л., 1975.

7. *Городецкий Д. А., Горчинский А. Д.* Характеристические потери энергии электронов в моноатомных пленках *Ba* на *(110)W* // Известия АН СССР. Сер. физич. 1979. Т. 43. № 3. С. 511–515.

8. *Бронштейн И. М., Хинич И. И.* Исследование разупорядоченности поверхности вторичноэмиссионными методами // ФТТ. 1982. Т. 24, № 1. С. 291–293.