

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Программный комитет «Физика, химия и механика поверхности»  
Ордена Ленина Институт общей и неорганической химии  
им. Н. С. Курнакова

---

ФИЗИКА, ХИМИЯ  
И МЕХАНИКА ПОВЕРХНОСТИ

---

В. И. Нефедов, В. Т. Черепин

ФИЗИЧЕСКИЕ  
МЕТОДЫ  
ИССЛЕДОВАНИЯ  
ПОВЕРХНОСТИ  
ТВЕРДЫХ ТЕЛ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

Москва 1983

Нефедов В. И., Черепин В. Т. **Физические методы исследования поверхности твердых тел.** М.: Наука, 1983.

В монографии изложены физические основы двух важнейших методов исследования поверхности твердых тел — рентгеноэлектронной спектроскопии и масс-спектрометрии вторичных ионов. Рассмотрены области применения методов: изучение электронных поверхностных состояний, окисление металлов, сплавов, полупроводников, исследование коррозии, адсорбции, катализаторов, адгезии, флотации и других характеристик и процессов, протекающих на поверхности.

Для специалистов в области рентгеноэлектронной спектроскопии и масс-спектрометрии вторичных ионов, а также для ученых и производственников, занимающихся исследованием поверхности.

Ил. 129. Табл. 55. Библиогр. 874 назв.

Редколлегия

Е. П. Велихов (главный редактор),  
Ч. В. Копецкий (зам. главного редактора),  
А. Н. Алешин (отв. секретарь),  
В. Н. Агеев, В. В. Аристов, Ю. Г. Бородько,  
К. А. Валиев, С. Н. Журков, А. П. Захаров, В. Ф. Кулешов,  
В. И. Нефедов, Ю. А. Осипьян, К. В. Фролов,  
В. Т. Черепин, А. А. Чернов

Ответственный редактор тома  
член-корреспондент АН СССР  
Ч. В. Копецкий

---

## ПРЕДИСЛОВИЕ

ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА СЕРИИ  
«ФИЗИКА, ХИМИЯ И МЕХАНИКА ПОВЕРХНОСТИ»

*Проблема изучения поверхности твердого тела является одной из важнейших в современной науке. Так как материалы взаимодействуют друг с другом и с внешней средой через поверхность, то именно поверхностные слои в большинстве случаев определяют поведение и всего объема материала, его эксплуатационные характеристики. Уровень наших знаний о структуре, составе и свойствах свободных поверхностей и поверхностей раздела, а также о микромеханизмах процессов и явлений, протекающих на этих поверхностях и составляющих содержание фундаментальных проблем науки о поверхности, определяет возможность успешного развития прикладных исследований по разработке новых материалов, созданию новых приборов, машин и механизмов и важнейших технологических процессов. Увеличение прочности металлических изделий, их коррозионной стойкости, разработка новых эффективных покрытий и физических методов обработки поверхности, повышение надежности микроэлектронных схем, катализ, адгезия, трение, флотация — вот далеко не полный перечень проблем, связанных с поверхностью твердого тела.*

*По оценкам специалистов, наука о поверхности стоит накануне периода бурного развития, о чем свидетельствует, например, резкий рост числа научных публикаций. В связи с этим назрела необходимость выпуска обобщающих монографий, которые позволят специалистам ознакомиться с новейшими результатами в интересующей их области, быстро ориентироваться в смежных областях, а также облегчат подготовку молодых специалистов. Именно с этой целью предлагается в ближайшие годы выпустить серию «Физика, химия и механика поверхности», к работе над которой привлечены крупнейшие ученые нашей страны. В мировой литературе аналогичная серия отсутствует.*

*Настоящая книга представляет собой первый том этой серии. В дальнейшем предполагается выпуск следующих томов: «Спектроскопия и дифракция электронов при исследовании поверхности твердых тел», «Дифракция рентгеновских лучей и вторичные процессы в исследовании твердых тел», «Физические явления в поверхностных монослоях твердых тел», «Электронные свойства поверхности», «Исследования взаимодействия водорода с поверхностью металлов», «Исследование окисленной поверхности металлов и сплавов», «Структура и свойства внутренних поверхностей раздела в металлах», «Большеугольные границы зерен и свойства поликристаллов», «Физико-химическая механика и поверхностные явления», «Ультразвуковая обработка поверхности», «Создание поверхностных слоев и покрытий со специальными свойствами», «Свойства поверхности в проблеме износостойкости машин».*

*Как видно из этого перечисления, серия «Физика, химия и механика поверхности» охватит практически все важнейшие фундаментальные и прикладные вопросы исследования поверхности и, несомненно, представит интерес для читателей.*

Академик  
Е. П. ВЕЛИХОВ

---

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящее время рентгеноэлектронная спектроскопия и масс-спектрометрия вторичных ионов стали одними из основных методов исследования поверхности твердых тел и строения вещества, хотя еще в 60-х годах они использовались только в нескольких лабораториях. Эти методы в значительной степени дополняют друг друга, и многие спектрометры обычно содержат комбинацию этих двух методов. Именно это обстоятельство побудило нас объединить описание этих методов в рамках одной монографии.

Рентгеноэлектронная спектроскопия и масс-спектрометрия вторичных ионов позволяют исследовать все элементы, проводить количественный анализ поверхности твердых тел, в том числе и монослоев. Оба метода широко используются при изучении процессов окисления, адсорбции, катализа, коррозии, диффузии, исследовании тонких пленок и покрытий. Рентгеноэлектронная спектроскопия позволяет, кроме того, определять функциональные группы, степень окисления исследуемого элемента и оценивать его эффективный заряд. Масс-спектрометрия вторичных ионов дает возможность изучать изотопный состав, весьма эффективна при исследовании малых примесей.

При написании монографии преследовались две цели. Во-первых, имелись в виду интересы как уже работающих, так и еще только начинающих работать в этих областях специалистов. В соответствии с этим в главах 1—3 и 6, 7 дано систематическое изложение физических основ методов, причем не предполагалось ранее знакомство читателей с методами. Вследствие этого эти главы можно использовать в качестве учебного пособия для специалистов, желающих глубоко и профессионально овладеть методами рентгеноэлектронной спектроскопии и масс-спектрометрии вторичных ионов.

Во-вторых, учитывались также интересы тех работников научно-исследовательских и промышленных организаций, которые хотели бы ознакомиться с возможностями методов, с результатами, полученными в той или иной конкретной области применения. С этой целью в главах 4, 5 и 8—10 изложены некоторые основные результаты, полученные при изучении катализаторов, коррозии и окислении твердых тел, имплантационных профилей, поверхностных соединений на минералах при флотации, адгезии и т. д. (см. содержание).

Первая часть тома «Рентгеноэлектронные исследования поверхности твердых тел» написана доктором химических наук В. И. Нефедовым, вторая часть «Исследование поверхности методом масс-спектрометрии вторичных ионов» — членом-корреспондентом АН УССР доктором физико-математических наук В. Т. Черепиным.

В. И. НЕФЕДОВ  
В. Т. ЧЕРЕПИН

---

Часть первая

# РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

---

Глава первая

## ЭНЕРГИЯ СВЯЗИ ВНУТРЕННИХ ЭЛЕКТРОНОВ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

### 1.1. Физические основы метода рентгеноэлектронной спектроскопии и экспериментальная техника

Теоретические основы метода были заложены еще в 1905 г., когда А. Эйнштейн вывел свое известное уравнение для фотоэффекта:

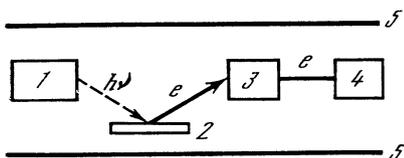
$$h\nu = E_{\text{св}} + E_{\text{кин}}, \quad (1.1)$$

где  $h\nu$  — энергия кванта;  $E_{\text{св}}$  — энергия связи электрона в веществе;  $E_{\text{кин}}$  — кинетическая энергия электрона после фотоионизации. Суть метода рентгеноэлектронной спектроскопии [1—16] — измерение кинетической энергии  $E_{\text{кин}}$  внутреннего или валентного электрона, выбитого квантом известной энергии  $h\nu$ . По этим величинам легко рассчитать  $E_{\text{св}}$  — энергию ионизации, которая является чувствительной характеристикой химической связи в соединении.

С помощью рентгеноэлектронного метода можно исследовать все элементы, кроме водорода. В качестве образцов могут быть использованы твердые тела, замороженные жидкости и газы. Так как эксперимент проще проводить для твердых тел в виде порошков или пластинок, то обычно предпочитают малолетучие образцы. Для исследования легколетучих образцов прибегают к замораживанию. Минимальное количество элемента в образце, которое можно исследовать,  $10^{-5}$  г. (Для обнаружения элемента достаточно  $10^{-7}$  г и даже  $10^{-9}$  г.) Обычная масса образца 10—100 мг. Образцы можно охлаждать до температуры жидкого азота или нагревать на несколько сотен градусов Цельсия. Однако в литературе [12] есть также указания на эксперименты, в которых образцы охлаждались до температуры жидкого азота и нагревались на несколько тысяч градусов. Основные ограничения для образцов сводятся к двум требованиям: 1) вещество не должно разлагаться в вакууме<sup>1</sup>; 2) вещество не должно заметно разлагаться под действием

---

<sup>1</sup> Вакуум не хуже  $10^{-3}$  Па, обычно  $10^{-4}$ — $10^{-9}$  Па.

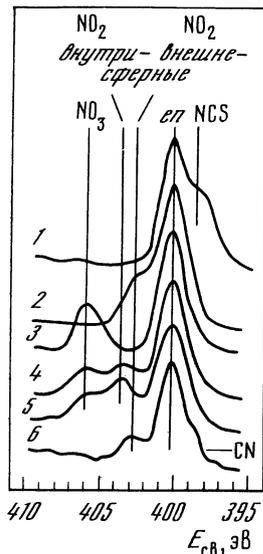


**Рис. 1.1.** Схема рентгеноэлектронного спектрометра

1 — рентгеновая трубка; 2 — образец;  
3 — электронный спектрометр; 4 — детектор;  
5 — защита от магнитного поля

**Рис. 1.2.** Линии N 1s[4]

1 —  $[\text{Iren}_3](\text{NCS})_3$ ; 2 —  $[\text{Iren}_3](\text{NO}_2)_3$ ;  
3 —  $[\text{Iren}_3](\text{NO}_3)_3$ ; 4 —  $[\text{Iren}_2\text{ClNO}_2](\text{NO}_3)$ ;  
5 —  $[\text{Iren}_2(\text{NO}_2)_2](\text{NO}_3)$ ;  
6 —  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{CN}](\text{NO}_2)_2$



рентгеновского излучения. Подавляющее большинство химических веществ удовлетворяют этим требованиям.

Обычно глубина выхода выбитых электронов из образца не больше  $50 \text{ \AA}^2$ , поэтому при изучении вещества необходимо быть уверенным, что поверхностный слой  $50 \text{ \AA}$  правильно характеризует весь объем вещества. С другой стороны, это обстоятельство открывает возможности для изучения поверхности. Если исследуемый слой и подложка химически неэквивалентны, то можно изучать даже мономолекулярные слои (в том числе адсорбированные молекулы).

Принципиальная схема экспериментальной установки приведена на рис. 1.1. Рентгеновское излучение из трубки попадает на образец, помещенный вблизи входной щели спектрометра, и выбивает электроны из внутренних и валентных уровней. Выбитые электроны попадают в электронный спектрометр высокого разрешения для определения их кинетической энергии. Сфокусированный монохроматичный пучок электронов поступает в детектор электронов. Вид спектров показан на рис. 1.2, который демонстрирует одновременно ряд их важных свойств: площадь под кривой пропорциональна числу выбитых электронов, т. е. числу атомов данного сорта в молекуле, а положение максимума специфично для каждой функциональной группы. Спектры обозначаются следующим образом: сначала приводится химический символ элемента, а затем оболочки, из которой удален электрон, например  $\text{Pt } 4f_{7/2}$ ,  $\text{N } 1s$  и т. д. Иногда для простоты значение квантового числа  $j$  опускается — в этом случае под величиной, например

<sup>2</sup> См. подробнее гл. 2, подразд. 2.2.

Pt  $4f$ , понимается или весь спин-дублет Pt  $4f_{7/2}$  и Pt  $4f_{5/2}$ , или более интенсивная линия Pt  $4f_{7/2}$ .

Для ознакомления с рядом особенностей и возможностей метода рассмотрим кратко основные узлы аппаратуры и условия получения спектров. В настоящее время рентгеноэлектронные спектрометры выпускаются в нашей стране и рядом зарубежных фирм, например, «Вакуум-Дженерейторс» (Vacuum-Generators), «Хьюлетт-Паккард» (Hewlett-Packard), «Мак-Ферсон» (McPherson), АЕИ и др. Информация об этих приборах содержится в специальных фирменных выпусках, а также в работе [13].

**Источники рентгеновского излучения.** Источниками рентгеновского излучения служат обычные рентгеновские трубки. В различных типах описанных спектрометров трубки работают при режиме приблизительно  $V = 8 \div 15$  кВ,  $I = 20 \div 200$  мА. Используются также трубки с вращающимся анодом для уменьшения локального перегрева анода. В качестве материала анода обычно применяют Al, Mg. Энергии  $K_{\alpha}$ -линий этих металлов равны соответственно 1486,6 и 1253,6 эВ. Используются также  $K_{\alpha}$ -линии F, Si, Cu, Sr и  $M_{\xi}$ -линии Y и Zr. Рентгеновская линия и образец разделены тонкой пленкой, через которую проходит рентгеновское излучение. Разделение объемов трубки и образца необходимо для предотвращения попадания рассеянных электронов из рентгеновской трубки в камеру образца.

Для улучшения разрешающей силы прибора (см. ниже) существенно использовать монохроматическое рентгеновское излучение для выбивания электронов из образца. С этой целью иногда используются тонкие фильтры между трубкой и образцом. В одном из шведских приборов и в спектрометре фирмы «Хьюлетт-Паккард» для этой цели применяются изогнутые кристаллы. Монохроматизация рентгеновского излучения полезна также для упрощения картины рентгеноэлектронного спектра. Вблизи  $K_{\alpha_{1,2}}$ -линии на расстоянии примерно 10 эВ для Mg и Al расположены сателлиты  $\alpha_{3,4}$ , которые повторяют весь спектр, полученный от  $K_{\alpha_{1,2}}$ -линии. Интенсивность этих побочных линий составляет 8 и 4% от основной линии рентгеноэлектронного спектра<sup>3</sup>.

Особый интерес представляет следующий способ [19] возбуждения рентгеноэлектронных спектров, который в принципе позволяет сканировать образцы с пространственным разрешением около 20 мкм. На тонкую пленку Al (толщиной около 6 мкм) наносится тонкий слой образца (около 0,1—1 мкм). Эта пленка облучается с обратной стороны сфокусированным пучком электронов, которые возбуждают линию Al  $K_{\alpha}$ . Поскольку интенсивность

<sup>3</sup> Для изучения валентных уровней газов и твердых тел используют также излучение линий He(I) и He(II) с энергиями 21,2 и 40,8 эВ. Такие спектры называют фотоэлектронными. Разделение электронных спектров на рентгено- и фотоэлектронные в зависимости от энергии возбуждения является условным и отражает лишь историю развития метода.

<sup>4</sup> Детальное изучение энергетического положения и относительной интенсивности  $K_{\alpha}$ -сателлитов линий Al  $K_{\alpha}$  и Mg  $K_{\alpha}$  дано в работах [17, 18].

рентгеновского облучения быстро затухает с ростом угла между нормалью к поверхности пленки и потоком фотонов, то фотоэлектроны в образце возбуждаются в основном лишь в малой области образца, близком к размеру фокусного пятна электронов на обратной стороне алюминиевой пленки. В качестве источника непрерывного (и поляризованного) рентгеновского излучения с энергией обычно до 350 эВ (а в ряде случаев и выше) можно использовать излучение синхротрона. Использование этого излучения особенно эффективно при изучении валентных уровней.

Наряду с рентгеновским излучением для выбивания электронов можно использовать электронные пушки. Преимущество последнего типа возбуждения заключается в легкости фокусировки электронного пучка и в возможности непрерывно менять энергию возбуждения. Следует, однако, учесть два существенных недостатка электронного возбуждения: 1) заметное рассеяние падающих электронов существенно повышает фон, особенно в случае твердых тел; 2) большинство веществ, представляющих интерес для химических исследований, разлагается в результате электронной бомбардировки.

**Защита от магнитного поля Земли.** Так как ход электронных пучков в спектрометре (монохроматоре) зависит от магнитных полей и необходимо, чтобы траектории электронов зависели только от поля (магнитного или электростатического) монохроматора, то магнитное поле Земли вблизи спектрометра должно быть практически сведено к нулю. Способы компенсации магнитного поля Земли зависят от энергии электронов и типа монохроматора, но они обычно сводятся к одному или к комбинации из следующих способов: 1) набор катушек Гельмгольца; 2) парамагнитный экран из мю-металла. В настоящее время в основном применяется второй метод. Использование мю-металла недопустимо в случае магнитных монохроматоров, так как парамагнитный экран не только обрезает поле Земли, но и вносит возмущение в поле спектрометра, что уменьшает его разрешающую способность.

**Вакуумная система.** Вакуум в камере спектрометра в зависимости от типа прибора составляет от  $10^{-4}$  до  $10^{-9}$  Па (обычно  $10^{-6}$ — $10^{-8}$  Па). Необходимо подчеркнуть, что при исследовании адсорбции на чистых поверхностях металлов или при исследовании поверхностных электронных состояний необходим вакуум около  $10^{-8}$  Па, поскольку в противном случае поверхность будет загрязнена остаточными газами. Оценки показывают [12], что при вакууме  $10^{-7}$  Па молекулы  $O_2$  при коэффициенте прилипания к твердой поверхности, равном единице, покрывают поверхность мономолекулярным слоем за 50 мин. Поскольку это время обратно пропорционально давлению, то при вакууме  $10^{-6}$  Па мономолекулярный слой образуется уже за 5 мин, что сопоставимо с временем записи спектра.

При исследовании обычной поверхности образцов, т. е. поверхности, образовавшейся в результате каких-либо реакций на поверхности в обычных условиях, требования к вакууму значи-

тельно менее жесткие, поскольку адсорбция остаточных газов спектрометра не изменяет существенным образом состав поверхностной пленки образца, находившегося на воздухе. (Возможна лишь добавочная адсорбция слоя углеводов.) Вследствие этого исследование поверхности реальных объектов можно проводить уже в вакууме около  $10^{-4}$  Па. Если, однако, при этом применяется ионное травление (см. гл. 3), то вакуум в большинстве случаев должен быть также достаточно высоким. Высокий вакуум в спектрометре создается диффузионными насосами в приборах фирм AEI и VG, ионными насосами в приборах СКБ АП АН СССР и фирм «Дю-Понт» (Du Pont), «Вариан», «Хьюлетт-Паккард», турбомолекулярными насосами в приборах фирмы «МакФерсон» и некоторых приборах фирмы «Вариан». Форвакуум обычно создается механическими насосами. Применение адсорбционных насосов может способствовать уменьшению загрязнения образца парами рабочих жидкостей насосов.

**Монохроматоры.** В рентгеноэлектронной спектроскопии применяются различные типы монохроматоров для фокусировки электронов [14—16].

**Магнитные монохроматоры.** В монохроматорах этого типа для фокусировки электронов используется магнитное поле. Теория двойной фокусировки и первые приборы на этом принципе разработаны группой К. Зигбана [2, 3]. В приборах такого типа не используется железо — их обычно изготавливают из алюминия или бронзы. Для большинства химических исследований достаточноны спектрометры с радиусом 30 см. Двойная фокусировка обеспечивается неоднородным магнитным полем, создаваемым набором из четырех цилиндрических катушек. Группа К. Зигбана использовала также постоянный магнит для фокусировки электронов [2].

**Электростатические монохроматоры.** Монохроматоры такого типа широко применяются в серийных спектрометрах. Рассмотрим схему, которая используется в серийной продукции фирмы «Вариан» (рис. 1.3). Монохроматор состоит из сферического конденсатора, который фокусирует электроны определенной энергии на выходной щели. Электроны попадают в монохроматор не сразу от источника — между спектрометром и источником приложено замедляющее поле  $E_{\text{зам}}$ , уменьшающее энергию электронов примерно с 1000 до 10—100 эВ. Это позволяет использовать меньший по размеру монохроматор и, кроме того, увеличить интенсивность сигнала. Энергетическая развертка спектра осуществляется с помощью замедляющего поля, которое управляется компьютером. Кинетическая энергия электронов, поступающих в монохроматор (анализатор)  $E_{\text{ан}}$ , не изменяется в процессе съемки. Так как величины  $E_{\text{св}}$  и  $E_{\text{ан}}$  связаны уравнением

$$E_{\text{св}} = h\nu - E_{\text{ан}} - E_{\text{зам}}, \quad (1.2)$$

то задание величины  $E_{\text{зам}}$  полностью определяет величину  $E_{\text{св}}$  для электронов, попадающих в детектор.

Для некоторых сферических анализаторов такого типа, при которых энергия электронов, поступающих в анализатор, является величиной постоянной, величина аппаратного уширения линий остается постоянной. Такие анализаторы используются в отечественных приборах, разработанных СКБ АП АН СССР, а также в приборах фирм «Вакуум генераторс», «Хьюлетт-Паккард».

В секторных сферических анализаторах развертку спектра можно осуществлять и другим способом: путем изменения поля на электродах конденсатора можно последовательно подавать на входную щель электроны разных энергий. В этом случае величина аппаратного уширения линий будет меняться: чем выше энергия электронов  $E_{ан}$  в анализаторе, тем шире пик, поскольку величина аппаратного уширения приблизительно пропорциональна величине  $E_{ан}^{3/2}$ . Такие анализаторы поставлены на спектрометрах фирмы «Мак-Ферсон».

На приборах фирмы АЕI развертку спектра можно проводить обоими описанными способами.

Анализатор типа «цилиндрические зеркала» применяется в приборах фирмы РНИ. В таких анализаторах имеются два коаксиальных цилиндра, причем внутренний заряжен отрицательно. Образец и детектор находятся на оси цилиндров. Электроны попадают в анализатор после прохождения замедляющего поля. Развертка спектра осуществляется путем изменения потенциала

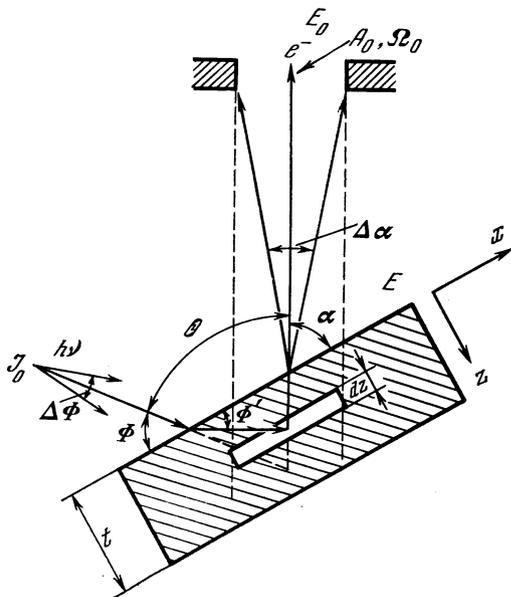
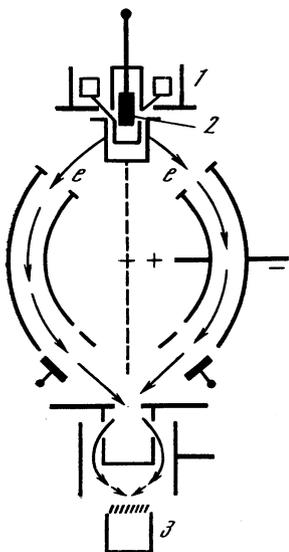


Рис. 1.3. Схема спектрометра YEE-15 «Вариан»

1 — рентгеновская трубка; 2 — образец; 3 — ФЭУ

Рис. 1.4. Схема рентгеноэлектронного спектрометра

на внешнем цилиндре или в результате изменения тормозящего поля. Все описанные выше анализаторы называются отклоняющими, или дисперсионными.

В приборе фирмы «Дю-Понт» применяется анализатор, совмещающий в себе дисперсный и бездисперсный принципы. Сначала выделяется полоса энергий электронов в анализаторе дисперсионного типа низкого разрешения. Далее эти электроны проходят фильтр низких скоростей, который отражает только электроны, энергия которых меньше определенной величины. Эти отраженные электроны фокусируются и направляются на фильтр высоких скоростей электронов, который пропускает к детектору только электроны с энергией выше номинальной энергии фильтра. В результате выделяются электроны в узком диапазоне энергий.

Рассмотрим теперь вопрос, крайне важный для анализа состава образца на основе интенсивностей рентгеноэлектронных спектров, о зависимости эффективности  $T$  различных анализаторов от кинетической энергии  $E_{кин}$  фотоэлектронов. Отметим прежде всего, что в анализаторах с замедляющим полем можно достичь большей интенсивности при одинаковых разрешениях, чем в анализаторах без замедляющего поля [12, 20]. Действительно,

$$T \sim BA\Omega, \quad (1.3)$$

где  $B$  — светимость электронного источника на единицу площади и единицу телесного угла;  $A$  — площадь источника электронов;  $\Omega$  — телесный угол выхода электрона от источника в анализатор (рис. 1.4).

Если обозначить  $\Delta E_{кин}$  разрешение анализатора, то в случае применения замедленного поля

$$B_0 = B (E_{ан}/E_{кин}), \quad A_0 \sim (\Delta E_{кин}/E_{ан})^{3/2}, \\ \Omega_0 \sim (\Delta E_{кин}/E_{ан})^{1/2}, \quad (1.4)$$

а без замедляющего поля

$$A \sim (\Delta E_{кин}/E_{кин})^{3/2}, \quad \Omega \sim (\Delta E_{кин}/E_{кин})^{1/2}. \quad (1.5)$$

Следовательно,

$$T_0/T = E_{кин}/E_0, \quad (1.6)$$

т. е.  $T_0 > T$ . Поскольку величины  $A_0$  и  $\Omega_0$  в спектрометрах с замедляющим полем фиксируются конструкцией прибора, то в таких анализаторах

$$T_0 \sim E_{ан}/E_{кин}, \quad (1.7)$$

т. е. интенсивность уменьшается при уменьшении  $E_{ан}$  и выше для линии с меньшим значением  $E_{кин}$ . При уменьшении  $E_{ан}$  в соответствии с (1.4) уменьшается  $E_{кин}$ , т. е. улучшается разрешение, однако отношение сигнал/фон уменьшается (см. табл. 1.1 для анализатора фирмы «Вариан»).

Отметим, что теоретическое выражение (1.7) часто не выполняется и показатель степени  $n$  при  $E_{кин}$  часто около  $-1/2$ . Это

имеет место, например, в спектрометрах «Хьюлетт-Паккард» и «Вакуум-Дженерейторс» [21].

В спектрометрах, где энергия электронов в анализаторе не является постоянной,

$$T \sim E_{\text{кин}}, \quad (1.8)$$

т. е. интенсивность линий растет с величиной  $E_{\text{кин}}$ .

**Детекторы.** В качестве детекторов для счета электронов обычно служат каналные электронные умножители. Наиболее прогрессивный метод регистрации — применение многоканальных миниатюрных умножителей (фирма «Хьюлетт-Паккард»). В этом случае счет электронов проводится по многим каналам, соответствующим различным значениям  $E_{\text{св}}$ . Так как интенсивность спектрального участка измеряется обычно примерно в 100 точках, то применение многоканального умножителя при прочих равных условиях уменьшает время регистрации спектра в 100 раз.

**Разрешающая способность.** Одной из важнейших характеристик прибора является разрешающая способность. Ее величина зависит от значения ширины  $E_{\text{л}}$  линии рентгеноэлектронного спектра. Величина  $E_{\text{л}}$ , измеряемая на половине интенсивности линии, равна

$$E_{\text{л}} = E_{\text{ур}} + E_{\text{ап}} + E_{\text{л.р}} + E_{\text{н.з}}, \quad (1.9)$$

где  $E_{\text{ур}}$  — ширина изучаемого уровня;  $E_{\text{ап}}$  — аппаратное уширение, связанное с невозможностью осуществления идеальной фокусировки электронов;  $E_{\text{л.р}}$  — ширина рентгеновской линии, с помощью которой выбиваются электроны из образца;  $E_{\text{н.з}}$  — расширение, связанное с неравномерной зарядкой<sup>5</sup> частиц порошка (для непроводящих порошкообразных веществ). Отметим условный характер уравнения (1.9). Полуширина результирующей линии является суммой полуширин различных составляющих, если для последних справедливы лоренцевые распределения.

Величина  $E_{\text{ур}}$  изменяется в широких пределах — от десятков до десятых долей электронвольта. Так как ширина внутренних электронных уровней растет при переходе от периферийных оболочек к более глубоким, то обычно изучают внутренние уровни с главным квантовым числом на одну-две единицы меньше, чем у валентных электронов, например  $1s$ -электроны для первого периода,  $2p$ -электроны для второго и третьего периодов,  $3d$ -электроны для элементов группы Pd и т. д. В этом случае обычно  $E_{\text{ур}} \sim 1$  эВ.

Величина  $E_{\text{ап}}$  в различных приборах в зависимости от условий съемки спектра колеблется от 0,3 до 2 эВ и составляет около 1% от  $E_{\text{ан}}$  (табл. 1.1).

Величина  $E_{\text{л.р}}$  равна 0,6—0,8 эВ для Mg  $K_{\alpha}$ - и Al  $K_{\alpha}$ -линий. Для  $K_{\alpha}$ -линий Sr и Cu величина  $E_{\text{л.р}}$  растет в 2—3 раза. Величина  $E_{\text{л.р}}$  составляет около 40% от величины  $E_{\text{л}}$  даже при использовании Al  $K_{\alpha}$ - и Mg  $K_{\alpha}$ -линий. Поэтому разработан метод ком-

<sup>5</sup> Эффекты зарядки образца рассмотрены в следующем подразделе.

Таблица 1.1. Зависимость интенсивности в максимуме линии  $I_{\max}$ , интенсивности фона  $I_{\text{фон}}$  и ширины  $E_{\text{л}}$  линии  $C 1s$  от величины  $E_{\text{ан}}$

$E_{\text{ан}}, \text{эВ}$	$E_{\text{л}}, \text{эВ}$	$I_{\max}, \text{имп/с}$	$I_{\text{фон}}, \text{имп/с}$	$I_{\max}/I_{\text{фон}}$	$(I_{\max} - I_{\text{фон}})/I_{\text{фон}}$
100	1,85	7500	1250	6	5
50	1,30	3100	600	5	4
20	1,05	1150	950	1,2	0,2

бинированной фокусировки (рис. 1.5) [2], позволяющий с помощью кристалла-монокроматора рентгеновского излучения и магнитного (или электростатического) поля исключить вклад естественной ширины  $E_{\text{л.р}}$  рентгеновской линии возбуждения в значение  $E_{\text{л}}$ . Образец в этом случае наклонен под таким углом  $\alpha$  к падающему рентгеновскому монохроматизированному пучку, что фотоэлектроны, испускаемые различными участками образца и имеющие разную кинетическую энергию, фокусируются в одной точке, поскольку путь для электронов, возбужденных высокоэнергетическим краем рентгеновской линии и имеющих энергию  $E + E_{\text{л.р}}/2$ , больше, чем для электронов, возбужденных другим краем линии с энергией  $E - E_{\text{л.р}}/2$  (рис. 1.5). Этот метод эффективен только для образцов с достаточно гладкой поверхностью.

Величина  $E_{\text{н.э}}$  может достигь нескольких десятых электронвольта. Для уменьшения значения  $E_{\text{н.э}}$  рекомендуется добиваться по возможности гладких и однородных пленок изучаемого порошка на поверхности образца или облучать образец потоком медленных электронов.

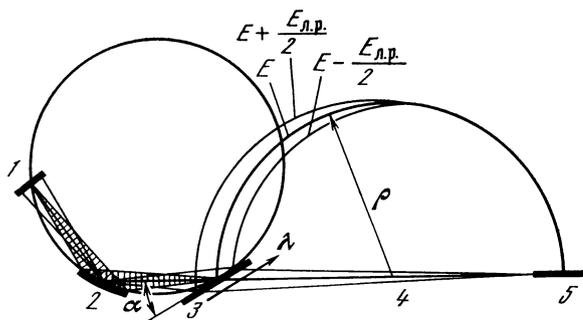
Таким образом, величина  $E_{\text{л}}$  в среднем составляет 2—3 эВ при  $E_{\text{ан}} = 100$  эВ для приборов без комбинированной фокусировки. Результаты испытаний различных типов спектрометров показывают, что применение монокроматоров рентгеновских линий в случае порошкообразных образцов уменьшает величину  $E_{\text{л}}$  примерно на 0,3—0,5 эВ [22]. Разрешающая способность современного спектрометра обычно достаточна, чтобы отличить атомы одного и того же элемента с разными степенями окисления в одном соединении (см. рис. 1.2).

## 1.2. Учет зарядки образцов и калибровка спектров

Если изучаемый образец является проводником, то между образцом и материалом спектрометра устанавливается электрическое равновесие (уровни Ферми выравниваются). Для таких образцов естественно было взять уровень Ферми материала спектрометра за ноль отсчета кинетической энергии выбитого электрона, т. е. определять величину  $E_{\text{св}}$  из выражения

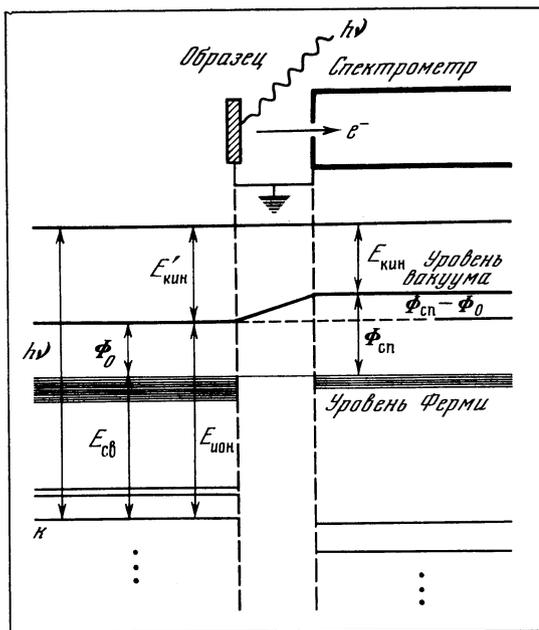
$$E_{\text{св}} = h\nu - E_{\text{кин}} - \Phi_{\text{сп}}, \quad (1.10)$$

где  $\Phi_{\text{сп}}$  — работа выхода материала спектрометра.

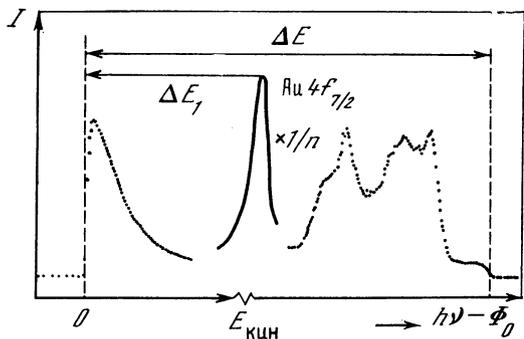


**Рис. 1.5.** Принцип комбинированной фокусировки

- 1 — рентгеновский источник;
- 2 — кристалл-монокристалл рентгеновского излучения;
- 3 — образец;
- 4 — электронный спектрометр;
- 5 — детектор



**Рис. 1.6.** Взаимосвязь энергетических характеристик проводящего образца и спектрометра



**Рис. 1.7.** К определению абсолютных величин  $E_{\text{ион}}$

Взаимосвязь различных энергетических характеристик изображена на рис. 1.6 [12], где  $\Phi_0$  — работа выхода для проводящего образца. Когда два проводника (металлы) контактируют, то наблюдается переход электронов из металла, имеющего меньшую величину  $\Phi$ , в другой металл, пока уровни Ферми обоих металлов не выравняются. Между металлом-образцом и спектрометром устанавливается разность потенциалов  $\Phi_0 - \Phi_{\text{сп}}$ , которая увеличивает или уменьшает измеряемую величину  $E_{\text{кин}}$  фотоэлектронов образца. Иными словами, уровни вакуума различны для образца и спектрометра, поэтому для получения энергий ионизации  $E_{\text{ион}}$  относительно уровня вакуума к величине  $E_{\text{св}}$  нужно прибавить  $\Phi_0$ :

$$E_{\text{ион}} = E_{\text{св}} + \Phi_0. \quad (1.11)$$

В спектрометре измеряется величина  $E_{\text{кин}}$ , поэтому для получения величины  $E_{\text{ион}}$  достаточно знать величину  $\Phi_0 - \Phi_{\text{сп}}$ :

$$E_{\text{ион}} = h\nu - E_{\text{кин}} + (\Phi_0 - \Phi_{\text{сп}}). \quad (1.12)$$

Обычно величину  $\Phi_{\text{сп}}$  считают известной и дело сводится к определению  $\Phi_0$ . В принципе значение  $\Phi_0$  или  $E_{\text{ион}}$  можно прямо определить по рентгеноэлектронным спектрам [23—25]. Идея такого определения заключается в следующем.

Если измерить весь спектр фотоэлектронов образца-металла (см. в качестве примера спектр Au на рис. 1.7), то уровень Ферми можно определить по положению полосы с максимальной кинетической энергией. Каждый фотоэлектронный спектр сопровождается полосой вторичных электронов, полученных в результате каскада взаимодействий первичных фотоэлектронов как с образцом, так и с материалом спектрометра. Левый конец этой полосы (рис. 1.7) соответствует нулевой кинетической энергии вторичных электронов. Если  $\Phi_0 < \Phi_{\text{сп}}$ , то спектрометр заряжен отрицательно по сравнению с образцом и нулевую кинетическую энергию края полосы имеют вторичные электроны, получаемые при взаимодействии с материалом спектрометра. (Кинетическая энергия вторичных электронов от образца при прочих равных условиях на величину  $e(\Phi_{\text{сп}} - \Phi_0)$  меньше, чем у вторичных электронов от спектрометра, поэтому именно последние еще могут достигнуть анализатора, в то время как вторичные электроны от материала образца уже будут иметь нулевую энергию.)

Таким образом, при  $\Phi_0 < \Phi_{\text{сп}}$  левый конец полосы вторичных электронов соответствует нулю кинетических энергий электронов спектрометра, а при  $\Phi_0 > \Phi_{\text{сп}}$  — нулю  $E_{\text{кин}}$  электронов образца. Последний результат можно всегда получить, если образец заряжен отрицательно относительно спектрометра, т. е. приложить к образцу и спектрометру разность потенциалов  $V$ . В этом случае для работы выхода и  $E_{\text{ион}}$  уровня Au  $4f_{7/2}$  справедливы (рис. 1.7) выражения:

$$\Phi_0 = h\nu - \Delta E, \quad E_{\text{ион}} = h\nu - \Delta E_1. \quad (1.13)$$

В работе [25] пояснено, что при определении величин типа  $\Delta E_1$  следует добиваться их максимального значения, что достигается при скользких углах падения излучения на образец.

Если образец является полупроводником (или изолятором), то уровень Ферми спектрометра находится между последним заполненным уровнем и зоной проводимости (или уровнем вакуума образца), что существенно затрудняет расчет  $E_{\text{ион}}$  (см. ниже). Дополнительная трудность связана с возможностью наличия разности электрических потенциалов между образцом и материалом спектрометра, хотя в принципе можно ожидать также выравнивание потенциалов поверхностного слоя изучаемого изолятора, нанесенного на проводящую подложку, и материала спектрометра, если слой изолятора достаточно тонок [2]. Такое положение, однако, является в известной мере лишь граничным случаем, довольно редко достигаемым на практике. Известно, что положительный электрический заряд, накапливаемый на образце в процессе облучения вследствие вылета электронов, может сдвинуть уровни атомов на несколько электронвольт. Уравнение для  $E_{\text{св}}$  в общем случае имеет вид

$$E_{\text{св}} = h\nu - E_{\text{кин}} - \Phi_{\text{сш}} \pm E_{\text{зар}}. \quad (1.14)$$

где  $E_{\text{зар}}$  — разность потенциалов поверхностного слоя вещества и материала спектрометра. В общем случае поверхностный слой вещества может заряжаться как положительно, так и отрицательно по отношению к спектрометру. Отрицательный заряд может, в частности, возникнуть при наличии большого числа различных вторичных электронов вблизи поверхности образца.

В работах [26—31] и цитируемой там литературе рассмотрены различные факторы, влияющие на величину  $E_{\text{зар}}$ : напряжение и ток в рентгеновской трубке, угол между образцом и потоком рентгеновского излучения, ток вторичных электронов и ток между образцом и держателем. В этих же работах предложены некоторые методы измерения или оценки величины  $E_{\text{зар}}$ . Однако в настоящее время для оценки величины  $E_{\text{зар}}$  используются, как правило, методы различных стандартов.

**Внутренний стандарт.** Если в изучаемом ряду соединений есть какой-нибудь атом, величина  $E_{\text{св}}$  для которого не должна существенно изменяться в этом ряду, то достаточно нормировать все измеряемые значения  $E_{\text{св}}$  к одной и той же величине  $E_{\text{св}}$  для этого атома, чтобы определить изменение  $E_{\text{св}}$  в изучаемом ряду. Например, при изучении ряда соединений  $(\text{PPh}_3)_2\text{PtX}_2$ , где X — различные ацидолиганды, в качестве стандартных значений принимают величину  $\text{C } 1s$  в фенильных группах, которая при отсутствии заряда принимается равной 285,0 эВ. Если измеряемая величина  $\text{C } 1s$  согласно (1.10) оказывается равной 284,0 эВ, то для получения правильных значений  $\text{Pt } 4f$  к измеренным величинам  $\text{Pt } 4f$  достаточно прибавить 1,0 эВ. В качестве внутреннего стандарта можно применять также энергию связи атома субстрата при изучении различных поверхностных соединений или адсорбиро-

ванных молекул, если есть уверенность, что субстрат не модифицируется существенным образом в изучаемых образцах.

**Внешний стандарт на поверхности.** В общем случае необходимо прибегать к внешним стандартам. Самым распространенным внешним стандартом в настоящее время является величина  $C 1s$  (285,0 эВ) от слоя углеводородов, оседающих на образце в результате проникновения в объем спектрометра паров диффузионного масла, дегазации органических прокладок и т. д. Более подробно механизм образования слоя углеводородов рассмотрен в работе [32]. Ряд фактов свидетельствует о том, что зарядка слоя углеводородов и образца одинаковая, т. е. имеется электрическое равновесие между слоем углеводородов и образцом. Во-первых, измеряемые значения  $E_{св}$  (без учета  $E_{зар}$ ) согласно (1.10) могут в зависимости от условий проведения эксперимента изменяться в пределах  $\pm 1$  эВ, однако при учете измеряемой величины  $C 1s$  получается хорошая воспроизводимость результатов (см., например, [33, 34]). Хорошая воспроизводимость результатов наблюдается также для различных типов приборов [22, 33]. В качестве примера в табл. 1.2 [33] приведены некоторые данные для соединений  $Na_2SiF_6$  и  $ZnO$ .

Таблица 1.2. Энергии связи, полученные на приборах различных типов и приведенные к значению  $C 1s = 285$  эВ

Тип прибора	Вещество	$Na_2SiF_6$			$ZnO$	
VIEE-15	$Mg K\alpha + Al K\alpha$	1072,3	104,5	686,8	1021,9	530,8
VIEE-15	$Al K\alpha$	1072,0	104,7	686,3	1021,6	530,8
H — P	$Al K\alpha$	1072,4	104,0	686,6	1021,9	530,3
ES-100	$Al K\alpha$	1072,5	104,5	686,5	1021,5	530,5
ESCA-3	$Al K\alpha$	1072,3	104,5	686,9	1021,5	530,6

Во-вторых, результаты, получаемые с помощью этого стандарта, не зависят от величины разности потенциалов между образцом и спектрометром; они не зависят от того, наносится ли вещества на изоляционную ленту или втираются в проводящую сетку, хотя при нанесении вещества на органическую непроводящую пленку зарядка образца повышает измеряемые энергии связи на величину 1 эВ.

Этот метод внешнего стандарта не свободен от недостатков. Наличие органических загрязнений или атомов углерода в самом веществе искажает линию  $C 1s$ . Не исключено также, что в некоторых случаях происходит поляризация слоя углеводородов, осевших на веществе [35].

В качестве внешнего стандарта на поверхности можно применять также напыленные пленки металлов (см., например, [36]). В работе [37] показано, что использование линий  $Au 4f_{7/2}$  и  $Pd 3d_{5/2}$  от тонких пленок  $Au$  и  $Pd$  на  $BaSO_4$ , полученных напылением в ва-

кууме, приводило после учета поправок к практически одинаковым значениям для линии  $Ba\ 4f_{7/2}$ . Интересно отметить, что авторы наблюдали два максимума  $Au\ 4f_{7/2}$ -линии, один из которых соответствовал золоту, находящемуся в контакте со спектрометром, а другой — золоту в контакте с  $BaSO_4$ . При наложении добавочной разности потенциалов в  $\pm 1,6$  эВ максимум, соответствующий золоту в контакте со спектрометром, сдвигался на эту же величину. Сдвиг второго максимума был иным.

Уже этот результат указывает на необходимость определенной осторожности при работе с этим стандартом. В работе [38] показано, что количество напыленного металла влияет на контакт металла с изучаемым соединением. Если металла напылено слишком много, то электрический контакт между изолятором и напыленным металлом может отсутствовать, а если напылено слишком мало, то напыленный металл образует на образце островки, которые не находятся в электрическом контакте с материалом спектрометра. В работе [39] показано, кроме того, что в ряде случаев можно ожидать реакцию напыленного металла с изучаемым веществом.

В работах [33, 40] проведено сопоставление использования линий  $C\ 1s$  от слоя углеводородов и линии  $Au\ 4f$  от слоя напыленного золота для широкого круга различных химических соединений. Полученные в [33] данные приведены в табл. 1.3. В большинстве

**Таблица 1.3. Сравнение энергий связи различных спектрометров при использовании разных стандартов (эВ)**

Соединение	VIEE-15 ( $C\ 1s = 285,0$ )	ESCA-3 ( $C\ 1s = 285,0$ )	ESCA-3	
			$C\ 1s = 285,0$	$Au\ 4f = 83,8$
	До напыления Au		После напыления Au	
KCl	293,2; 198,5	293,0; 198,6	293,4; 198,9	293,4; 198,9
$Al_2O_3$	74,5; 531,4	74,1; 530,9	74,3; 531,0	74,1; 530,8
$SiO_2$	103,5; 532,7	103,5; 532,8	103,5; 532,9	103,2; 532,6
$V_2O_5$	517,6; 530,6	517,5; 530,7	517,7; 530,6	517,3; 530,2
$WO_3$	36,3; 531,0	36,0; 530,7	35,7; 530,2	35,6; 530,1
$Fe_2O_3$	710,7; 530,0	710,5; 529,7	710,5; 529,8	710,3; 529,6
$NiSO_4$	857,0; 532,4; 169,3	857,1; 532,1; 169,4	857,2; 532,4; 169,9	857,0; 532,2; 169,7
NaF	1071,4; 684,6	1071,6; 684,8	1072,4; 685,6	1072,8; 686,0
$CdF_2$	405,9; 684,4	405,6; 684,5	405,8; 684,7	405,5; 684,4
$CuF_2$	347,9; 685,0	348,1; 685,1	348,5; 685,3	347,9; 684,7
$NiF_2 \cdot 4H_2O$	857,7; 684,9; 533,2	857,7; 684,9; 532,8	857,9; 685,1; 533,1	857,8; 685,0; 533,0
$KNO_3$	293,2; 407,4; 533,0	293,0; 407,5; 532,8	293,1; 407,7; 533,1	293,1; 407,7; 533,1
NaCl	1071,8; 198,4	1072,3; 199,1	—	—
$Na_2MoO_4$	1071,9; 232,6; 530,7	1072,1; 232,4; 530,0	—	—

случаев оба спектрометра дают близкие результаты при использовании линии  $C\ 1s$  до и после напыления Au. После напыления Au в ряде случаев ( $NaF$ ,  $WO_3$ ) наблюдается совпадение в полученных значениях энергий связи при стандартизации по линиям  $C\ 1s$  и  $Au\ 4f$ , однако эти значения отличаются от тех, которые имелись до напыления Au при использовании линии  $C\ 1s$  в качестве стандарта. Это объясняется, по-видимому, тем, что  $C\ 1s$ -линия наблюдается от слоя углеводородов на поверхности слоя Au, который не находится в контакте с исследуемым веществом.

**Внешний стандарт, полученный смешиванием.** В работе [41] в качестве внешнего стандарта предложено применять линию  $F\ 1s$  от  $LiF$ , который добавляется к веществу. О некоторых попытках использовать линии твердых веществ, добавляемых к изучаемому, сообщается также в работах [35, 42, 43; и др.]. По-видимому, добиться хорошего контакта между изоляторами или изучаемым изолятором и проводником (в случае добавки графита) не всегда удается даже при тщательном растирании [44]. В частности, исследование [45] спектров различных смесей веществ—изоляторов показало, что положение рентгеноэлектронных линий веществ в смеси остается тем же, что и для чистого вещества. Например, в смеси  $Al(OH)_3$  и  $Na_3AlF_6$  наблюдаются две линии  $Al\ 2p$  и две линии  $C\ 1s$  от слоя углеводородов на том самом месте, где они были в чистых веществах. Отсюда можно сделать вывод, что применение изоляторов в качестве стандартов для устранения эффекта зарядки представляется весьма сомнительным, хотя при особых способах подготовки проб и удачном выборе вещества такой вариант внешнего стандарта в отдельных случаях полностью не исключен.

В работе [46] предложен способ установления электрического равновесия между изучаемой непроводящей поверхностью и спектрометром с помощью специального эмиттера электронов (сила тока  $10^{-8}$ — $10^{-7}$  А). Этот метод получил определенное распространение, однако как детальное исследование этого вопроса в работе [30], так и прямые проверки полученных таким образом результатов [22] показали, что этот метод ненадежен. Отмечено [22], в частности, что этот метод в различных лабораториях дает большой разброс в энергиях связи для идентичных соединений, причем полученные значения заметно отличаются от величин, измеренных при помощи других методов учета зарядки образца.

Учет зарядки вещества является центральной методической проблемой рентгеноэлектронной спектроскопии. Эта проблема, по-видимому, еще далека от окончательного решения. Для изоляторов в настоящее время можно рекомендовать использование линии  $C\ 1s$  от слоя углеводородов. Если эта линия отсутствует, то в случае исследования проводников целесообразно вести измерение относительно уровня Ферми. Можно рекомендовать использование уровня Ферми никеля [47], поскольку его энергетическое положение легко определить экспериментально.

С проблемой зарядки образца тесно связан также вопрос о том,

какому положению в запрещенной зоне полупроводника соответствует уровень Ферми материала спектрометра при электрическом равновесии и от каких факторов зависит это положение. Эти вопросы рассматривались в большом числе работ (см. [48—52] и цитируемую там литературу). Остановимся на результатах, полученных в работе [50], где изучена Si 2*p*-линия в кремнии *n*- и *p*-типов. Концентрация атомов Р и В составляла соответственно  $2 \cdot 10^{19}$  и  $4 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>. Так как положение уровня Ферми в запрещенной зоне зависит от характера и концентраций атомов примеси, то следует ожидать изменений в положении Si 2*p*-линий для кремния *n*- и *p*-типов относительно уровня Ферми спектрометра. Для кремния *p*-типа при указанных концентрациях атомов В уровень Ферми находится на вершине валентной зоны, а для кремния *n*-типа — на дне зоны проводимости. Ширина запрещенной зоны Si равна 1,1 эВ. В соответствии с этим обнаружено, что величина Si 2*p* в кремнии *n*-типа на 1 эВ больше, чем в кремнии *p*-типа. Подчеркнем, что разница энергий связи отражает только различие в зарядке образцов кремния, т. е. различие контактной разности потенциалов между спектрометром и *n*- или *p*-кремнием. Если прибавить к  $E_{св}$  величину  $\Phi$  (см. уравнение (1.11)), то получится практически одинаковое значение энергии  $E_{ион}$  для Si 2*p*, что отражает практическую эквивалентность атомов Si в *n*- и *p*-кремнии. В настоящее время сдвиг энергий связи широко используется для определения положения уровня Ферми (см., например, [52]).

В работе [51] изучено 11 полупроводников типа  $A^2B^6$  и  $A^3B^5$ . Обнаружено, что уровень Ферми тонкой напыленной пленки золота находится в середине запрещенной зоны в шести полупроводниках, в двух случаях — наверху и в трех — внизу запрещенной зоны. В работе [48] для шести полупроводников  $A^3B^5$  показано, что уровень Ферми золота отстоит на 0,4 эВ в сторону больших энергий связи от валентных поверхностных состояний в запрещенной зоне.

В случае углеводородных загрязнений уровень Ферми спектрометра лежит приблизительно в середине между последним занятым уровнем углеводородов (около 13 эВ) и уровнем вакуума, поскольку энергия связи C 1*s* равна около 285 эВ, а энергия ионизации C 1*s* газообразных углеводородов — около 290—291 эВ. Если предположить, что уровни вакуума слоя углеводородов и образца близки, то для оценки  $E_{ион}$  образца достаточно прибавить 5—6 эВ к величине  $E_{св}$ . Получаемая таким образом величина, по-видимому, отличается от истинной величины  $E_{ион}$  не более чем на 1—2 эВ. Относительная точность использования значений  $E_{св}$  вместо  $E_{ион}$  для различных соединений, видимо, значительно выше при применении линии C 1*s* в качестве стандарта. Действительно, исследуемые химические соединения покрыты обычно пленкой углеводородов толщиной в несколько монослоев. (Эта пленка сохраняется в основном даже в сверхвысоком вакууме, если не предпринять специальной очистки поверхности.) Если считать, что эти пленки не изменяют работы выхода поверхности исследуе-

Таблица 1.4. Энергии связи (эВ)

Линия	$E_{\text{med}}$	Диапазон	Среднеквадратичное отклонение
Au $4f_{7/2}$	84,0	83,2—85,4*	0,35*
Au $4d_{5/2}$	335,2	334,1—336,5**	0,44**
Au $4p_{3/2}$	546,4	545,1—547,8	0,43
Cu $2p_{3/2}$	932,6	931,3—933,9	0,51
Cu $3p_{3/2}$	75,1	74,2—75,7	0,30
C $1s$ (NaAu и Cu)	284,7	283,8—285,6***	0,40***
CuL <sub>3</sub> VV****	918,7	917,8—919,7	0,42

\* Рассчитано без учета одного измеренного значения 82,0 эВ.

\*\* То же, 340,3 эВ.

\*\*\* То же, без двух измеренных значений — 286,7 и 283,0 эВ.

\*\*\*\* Кинетическая энергия.

мого образца, то разность  $\Delta E_{\text{ион}} - \Delta E_{\text{св}}$ , где  $\Delta E_{\text{ион}} = E_{\text{ион}}(1) - E_{\text{ион}}(2)$ ,  $\Delta E_{\text{св}} = E_{\text{св}}(1) - E_{\text{св}}(2)$ , равна  $\Phi_0(1) - \Phi_0(2)$ . Если считать, что работа выхода полностью определяется пленкой, то  $\Delta E_{\text{св}} = \Delta E_{\text{ион}}$ . По-видимому, последнее равенство выполняется с точностью порядка 0,5 эВ.

В большинстве работ для изоляторов приводятся данные по  $E_{\text{св}}$ , измеренные относительно уровня Ферми спектрометра при  $C 1s = 285$  эВ. Следует подчеркнуть, что в отличие от образцов-проводников такой ноль отсчета является формальным, поскольку ток между спектрометром и поверхностью образца отсутствует (см. подробнее [53]), точнее, при измерении кинетических энергий электрона в спектрометре разность потенциалов между образцом и спектрометром полностью (или почти полностью) определяется зарядкой образца вследствие различных факторов, не связанных с работой выхода спектрометра.

В настоящее время в литературе легко обнаружить большой разброс в энергиях связи для одних и тех же соединений. Сложность учета зарядки образца создавала впечатление, что этот разброс в первую очередь определен именно этим эффектом. Накопленный к настоящему времени материал трех проверок [22, 33, 47] различных приборов и разных способов учета зарядки образца показывает, что довольно часто разброс значений связан с отсутствием правильной калибровки спектрометра. В статье [47] приведены результаты сопоставления данных 38 различных спектрометров восьми различных конструкций. Измерялись энергии связи чистых металлов после ионной очистки. Условия проведения съемки исключали наличие сильных эффектов зарядки, и при правильно работающих спектрометрах следовало ожидать совпадения в пределах  $\pm 0,3$  эВ.

Полученные средние значения энергий и диапазон измеренных значений приведены в табл. 1.4. Средние значения  $E_{\text{med}}$  хорошо

Таблица 1.5. Энергии связи (эВ) согласно литературным данным

Линия	[54]	[55]	[44]	[56]	[57]
Au $4f_{7/2}$	84,07	84,0	83,8	84,0	84,0
Pd $3d_{5/2}$	335,20	335,2	335,2	335,2	335,2
Ag $3d_{5/2}$	368,24		368,2	368,2	368,0
Fe $2p_{3/2}$	706,82				
Pt $4f_{7/2}$			71,0		71,3
Cu $2p_{3/2}$	932,53	932,7	932,8	932,2	
Cu $3p$		75,25		75,2	
Cu $3s$		122,55	122,9	122,4	
CuL <sub>3</sub> $M_{4,5}M_{4,5}^*$	918,65	918,35	918,3	919,0	

\* Кинетическая энергия.

согласуются [47] с данными специальных измерений  $E_{св}$  после тщательной калибровки спектрометра (табл. 1.5), и их можно использовать для проверки калибровки спектрометров. Для этих же целей можно взять энергии связей соединений в табл. 1.2 и 1.3. Величины  $E_{св}$ , приведенные в первом столбце табл. 1.3, получены на спектрометре, на котором в рамках проведенной проверки спектрометров [47] были получены значения  $E_{св}$ , практически совпадающие с величинами  $E_{мед}$ .

### 1.3. Закономерности в величинах $E_{св}$ и идентификация химических соединений

Основная экспериментальная величина, определяемая рентгено-электронным методом, — это энергия связи<sup>6</sup> электронов  $E_{св}$ , которая, по определению, равна энергии, необходимой для перевода электрона с некоторого электронного уровня изучаемого вещества на уровень поверхности Ферми материала спектрометра (см. уравнение (1.10)). Основным интерес в большинстве случаев представляет не абсолютное значение  $E_{св}$ , а ее изменение  $\Delta E_{св}$  для электронного уровня одного и того же элемента в разных соединениях. Эта величина — сдвиг энергии уровня — обычно измеряется относительно свободного элемента (химический сдвиг). Величина  $E_{св}$  применяется лишь для твердых тел, а для газов приводят всегда величину  $E_{ион}$ . Средняя точность экспериментальных значений  $E_{св(ион)} \pm (0,1 \div 0,2)$  эВ для твердых тел и около

<sup>6</sup> В атоме имеется ряд внутренних уровней. Все эти уровни в соединении сдвигаются в одну и ту же сторону приблизительно на одинаковую величину (различия в величинах сдвига порядка 10%). Вследствие этого достаточно изучить какой-нибудь один уровень.

Таблица 1.6. Корреляция энергий связи Pt  $4f_{7/2}$  (эВ) и степени окисления Pt(N) (L = PPh<sub>3</sub>)

Соединение	Pt $4f_{7/2}$	N	Соединение	Pt $4f_{7/2}$	N
Pt (металл)	71,3	0	Pt (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	73,9	2
L <sub>3</sub> Pt	71,6	0	Pt (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	73,9	2
L <sub>2</sub> Pt (PhC <sub>2</sub> Ph)	72,3	0	[Pt (CH <sub>3</sub> CONH) <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> ] <sub>x</sub>	75,2	3
L <sub>2</sub> Pt (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	72,4	0	[Pt (CH <sub>3</sub> CONH) <sub>2</sub> Cl] <sub>x</sub>	75,0	3
[LPt (SPPPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	72,0	1	K <sub>2</sub> PtF <sub>6</sub>	77,8	4
K <sub>2</sub> Pt (NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	74,3	2	K <sub>2</sub> Pt (NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	76,1	4
K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	73,1	2	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	75,7	4
K <sub>2</sub> Pt (SCN) <sub>4</sub>	72,8	2	K <sub>2</sub> PtBr <sub>6</sub>	74,8	4
K <sub>2</sub> PtBr <sub>4</sub>	72,8	2	K <sub>2</sub> PtI <sub>6</sub>	73,6	4
[Pt (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]Cl <sub>2</sub>	73,6	2	(Et <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	76,1	4

$\pm 0,04$  эВ для газов <sup>7</sup>. Величины энергий  $E_{св}$  можно использовать для определения качественного состава, поскольку величины  $E_{св}$  для разных элементов существенно отличаются друг от друга. Приблизительные значения  $E_{св}$  для различных оболочек элементов приведены в монографиях [2, 10, 11]. Подборка наиболее точных значений  $E_{св}$  в элементах дана в приложении.

С целью определения характера химического соединения рассмотрим основные экспериментальные закономерности в величинах  $E_{св}$ . Как будет объяснено далее, сдвиг  $\Delta E_{св}$  симбатно (приблизительно линейно) изменяется с эффективным зарядом изучаемого атома. Это позволяет легко объяснить большинство перечисляемых ниже закономерностей.

**Зависимость от степени окисления.** Уже в первых работах (см. [2, 4]) было установлено, что при одинаковых ближайших соседях атома А сдвиг внутренних уровней атома А в соединении по сравнению с элементом в сторону больших значений  $E_{св}$  тем больше, чем выше положительная степень окисления элемента в соединении. При отрицательных степенях окисления сдвиг направлен в сторону меньших значений  $E_{св}$  (отрицательный сдвиг). Это положение широко иллюстрируется результатами работ [4, 58]. В качестве примера в табл. 1.6 приведены данные для соединений платины [59, 60]. Необходимо отметить, что требование одинакового характера ближайших соседей для рассматриваемого атома является существенным. Например, для одинаковых ближайших соседей сдвиг внутренних уровней переходного металла в комплексных соединениях растет на 1 эВ на каждую единицу степени окисления [4, 58], однако сдвиг линии Pt  $4f_{7/2}$ , в K<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> выше, чем в K<sub>2</sub>PtBr<sub>6</sub>. Это объясняется тем, что сдвиг зависит в конечном сче-

<sup>7</sup> Для фотоэлектронных спектров валентных уровней в твердых телах и газах точность заметно выше и может достигать  $\pm 0,01$  эВ.

Таблица 1.7. Энергии связи Ni 2p (эВ)

Ni	NiO	$\Delta E$	Тип прибора	Нормировка	Литературная ссылка
853,0	854,6	1,6	VIEE	C 1s (285,0)	[62—64]
852,8	856,2*	3,4	VIEE	Au 4f (83,0)	[65]
852,5	854,0	1,5	McPherson	Au 4f (84,0)	[66]
852,9	854,5	1,6	HP5950A	Au 4f (84,0)	[67]
853,3	854,9	1,6	AEI ES300		[68]

\* По-видимому, значение следует отнести к Ni(OH)<sub>2</sub>; Ni 2p<sub>3/2</sub> в Ni(OH)<sub>2</sub> примерно на 1,5 эВ выше, чем NiO,

те от заряда атома платины. Положительные заряды атомов заметно растут с увеличением степени их окисления [61], однако заряд зависит также от электроотрицательного характера соседних атомов. Хотя области сдвигов различных степеней окисления в зависимости от характера ближайших атомов могут незначительно перекрываться (см. табл. 1.6), тем не менее рентгеноэлектронная спектроскопия является в настоящее время самым надежным способом определения степени окисления. Необходимо все же иметь в виду, что понятие степени окисления является формальным и в ряде случаев постановка вопроса о степени окисления имеет лишь весьма ограниченный условный смысл.

При изучении поверхности металлов и сплавов весьма часто возникает вопрос: является ли поверхность окисленной и какой именно компонент сплава окислен? Рентгеноэлектронные спектры в большинстве случаев могут решить этот вопрос, поскольку энергия связи металла обычно на несколько электронвольт меньше, чем в окисле, причем с увеличением степени окисления обычно также растет положительный сдвиг  $E_{св}$ . В гидроокисях  $E_{св}$  также выше, чем в окислах. К сожалению, как пояснено ранее, в настоящее время не представляется возможным рекомендовать в качестве стандартных значений энергий связи во всех металлах и окислах, несмотря на исключительно большой объем имеющегося экспериментального материала. Дело в том, что разброс опубликованных данных обычно сравнительно велик. В качестве примера в табл. 1.7 приведен далеко не полный список опубликованных данных для энергии Ni 2p<sub>3/2</sub> в металлическом никеле и NiO.

Величина  $\Delta E_{св}$  между металлом и окислом не зависит от калибровки спектрометра и обычно хорошо воспроизводится в различных работах. Для ориентировки в величинах  $\Delta E_{св}$  при переходе металл—окисел в табл. 1.8 приведены данные по энергиям связи в металлах и окислах. Отметим, что значения в таблице получены авторами цитированных работ при различных способах градуировки энергий, поэтому абсолютные значения энергий могут быть неточны. Наиболее полный подбор сравнительно точных абсолютных значений дан в работах [11, 69] и приложении.

Таблица 1.8. Энергии связи (эВ) в некоторых металлах и окислах

Соединение	Линия	$E_{св}$	Литературная ссылка	Соединение	Линия	$E_{св}$	Литературная ссылка
Li	1s	48,7	[70]	Zn	2p <sub>3/2</sub>	1022,1	[82]
Li <sub>2</sub> O	1s	50,4	[70]	ZnO	2p <sub>3/2</sub>	1022,5	[82]
Be	1s	~111,4	[2]	Ga	3d	18,2	[40]
BeO	1s	~114,2	[2]	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3d	20,4	[40]
B	1s	187,3	[71]	As	3d	41,6	[40]
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1s	191,3	[71]	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3d	44,6	[40]
Na	1s	1071,8	[72]	Ge	2p <sub>3/2</sub>	1117,6	[83]
	2s	63,55	[72]	GeO <sub>2</sub>	2p <sub>3/2</sub>	1120,5	[83]
Na <sub>2</sub> O	1s	1072,5	[72]	Se	3p <sub>3/2</sub>	159,9	[84]
	2s	64,0	[72]	SeO <sub>2</sub>	3p <sub>3/2</sub>	163,8	[84]
Mg—MgO	1s	~1	[73]	Rb	3d <sub>5/2</sub>	112,0	[85]
Al	2p	72,6	[74]	Rb <sub>7</sub> Cs <sub>11</sub> O <sub>3</sub>	3d <sub>5/2</sub>	111,9	[85]
	2s	117,7	[74]	Sr	3d <sub>5/2</sub>	134,2	[76]
Al	2p	75,3	[74]	SrO	3d <sub>5/2</sub>	135,1	[76]
	2s	120,1	[74]	Zr	3d <sub>5/2</sub>	178,5	[77]
Si	2p	99,5	[50]	ZrO <sub>2</sub>	3d <sub>5/2</sub>	182,6	[77]
SiO <sub>2</sub>	2p	103,7	[50]	Nb	3d <sub>5/2</sub>	202,4	[77]
K	2p <sub>3/2</sub>	294,7	[75]	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3d <sub>5/2</sub>	207,1	[77]
K <sub>2</sub> O	2p <sub>3/2</sub>	294,9	[75]	Mo	3d <sub>5/2</sub>		[86]
Ca	2p <sub>3/2</sub>	345,7	[76]	MoO <sub>2</sub>	3d <sub>5/2</sub>		[87]
CaO	2p <sub>3/2</sub>	350,5	[76]	MoO <sub>3</sub>	3d <sub>5/2</sub>		
Ti	2p <sub>3/2</sub>	454,0	[77]	Ru	3d <sub>5/2</sub>	279,9	[88]
TiO <sub>2</sub>	2p <sub>3/2</sub>	458,8	[77]	RuO <sub>2</sub>	3d <sub>5/2</sub>	282,1	[88]
V	2p <sub>3/2</sub>	512,6	[78]	Rh	3d <sub>5/2</sub>	307,1	[89]
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2p <sub>3/2</sub>	515,5	[78]		3d <sub>5/2</sub>	307,3	[90]
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2p <sub>3/2</sub>	517,6	[78]	Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3d <sub>5/2</sub>	308,7	[89]
Cr	2p <sub>3/2</sub>	573,1	[79]		3d <sub>5/2</sub>	308,5	[90]
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2p <sub>3/2</sub>	575,6	[79]	Pd	3d <sub>5/2</sub>	335,3	[91]
Fe	2p <sub>3/2</sub>	706,8	[80]	PdO	3d <sub>5/2</sub>	337,6	[91]
	3p	52,9	[80]	Ag	3d <sub>5/2</sub>	368,2	[82]
Fe(OH)O	2p <sub>3/2</sub>	711,3	[80]	Ag <sub>2</sub> O	3d <sub>5/2</sub>	367,8	[82]
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2p <sub>3/2</sub>	711,0	[80]	Cd	3d <sub>5/2</sub>	404,9	[82]
	3p	55,8	[80]	CdO	3d <sub>5/2</sub>	404,2	[82]
Co	2p <sub>3/2</sub>	778,2	[81]	In	3d <sub>5/2</sub>	444,2	[92]
CoO	2p <sub>3/2</sub>	780,5	[81]	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3d <sub>5/2</sub>	445,1	[92]
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2p <sub>3/2</sub>	779,6	[81]	Sn	3d <sub>5/2</sub>	484,5	[93]
Ni	2p <sub>3/2</sub>	853,0	[62—64]	SnO	3d <sub>5/2</sub>	486,5	[93]
NiO	2p <sub>3/2</sub>	854,6	[62—64]	SnO <sub>2</sub>	3d <sub>5/2</sub>	486,7	[93]
Cu	2p <sub>3/2</sub>	932,6	[82]	Sb	3d <sub>5/2</sub>	537,8	[93]
Cu <sub>2</sub> O	2p <sub>3/2</sub>	932,4	[82]	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3d <sub>5/2</sub>	539,3	[93]
CuO	2p <sub>3/2</sub>	933,6	[82]	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3d <sub>5/2</sub>	540,3	[93]

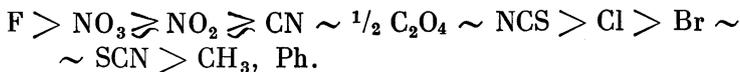
Таблица 1.8 (окончание)

Соединение	Линия	$E_{св}$	Литературная ссылка	Соединение	Линия	$E_{св}$	Литературная ссылка
Te	$3d_{5/2}$	572,9	[84]	ReO <sub>2</sub>	$4f_{7/2}$	42,5	[96]
TeO <sub>3</sub>	$3d_{5/2}$	576,8	[84]	ReO <sub>3</sub>	$4f_{7/2}$	44,5	[96]
Cs	$3d_{5/2}$	726,3	[85]	Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	$4f_{7/2}$	46,9	[96]
Cs <sub>2</sub> O	$3d_{5/2}$	725,1	[85]	Os	$4f_{7/2}$	50,6	[88]
Ba	$3d_{5/2}$	779,1	[76]	OsO <sub>2</sub>	$4f_{7/2}$	52,7	[88]
BaO	$3d_{5/2}$	778,9	[76]	Pt	$4f_{7/2}$	70,7	[97]
Ta	$4d_{5/2}$	226,9	[94]	PtO	$4f_{7/2}$	73,3	[97]
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	$4d_{5/2}$	230,8	[94]	Pt	$4f_{7/2}$	71,0	[90]
W	$4d_{5/2}$	244,2	[94]	PtO	$4f_{7/2}$	72,3	[90]
WO <sub>3</sub>	$4d_{5/2}$	248,3	[94]	Pb	$4f_{7/2}$	137	[98]
W	$4f_{7/2}$	31,5	[95]	PbO	$4f_{7/2}$	137,9	[98]
WO <sub>2</sub>	$4f_{7/2}$	34,6	[95]	PbO <sub>2</sub>	$4f_{7/2}$	137,5	[98]
WO <sub>3</sub>	$4f_{7/2}$	36,1	[95]	U	$4f_{7/2}$	377,0	[99]
Re	$4f_{7/2}$	40,7	[96]	UO <sub>2</sub>	$4f_{7/2}$	380,3	[99]

В ряде случаев данные по  $E_{св}$  для металла и окисла близки. В таких случаях рекомендуется измерять сдвиги оже-линий. Отметим, что рентгеноэлектронный спектрометр всегда позволяет получить оже-спектры, возбужденные рентгеновскими квантами. Для определения степени окисления металла можно также использовать значения  $E_{св}$  окислов, определенные в работах [62, 63] при калибровке спектров с помощью линий C 1s (285,0 эВ) (табл. 1.9).

**Зависимость от ближайших атомов и аддитивный характер величины  $E_{св}$ .** При одинаковых степенях окисления положительный сдвиг  $E_{св}$  изучаемого атома увеличивается с ростом электроотрицательности ближайших атомов. Это было установлено еще в первых работах по рентгеноэлектронной спектроскопии [2, 3] и хорошо подтвердилось позднейшим экспериментальным материалом [4].

Остановимся несколько подробнее на зависимости  $E_{св}$  от характера ближайшего окружения. Анализ обширного экспериментального материала показывает [4, 100], что для переходных элементов способность ацидолигандов к повышению  $E_{св}$  атома переходного элемента передается рядом



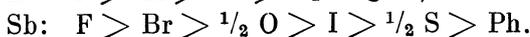
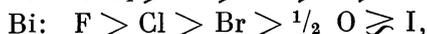
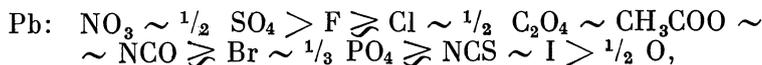
Для непереходных элементов установлены следующие ряды, полезные для идентификации характера исследуемого химического

Таблица 1.9. Энергии связи (эВ)

Оксид	O 1s	M n1	k	Оксид	O 1s	M n1	k
H <sub>2</sub> O	533,5			ZrO <sub>2</sub>	530,4	182,4	1,26
BeO	531,8	113,9	1,35	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	530,8	207,8	1,28
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	533,2	193,5	1,32	MoO <sub>3</sub>	531,1	233,3	1,10
MgO	530,2	88,3	1,32	CdO	529,4	404,4	1,71
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	531,8	75,0	1,53	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	530,0	444,5	1,20
SiO <sub>2</sub> (a)	533,1	103,8	1,58	SnO <sub>2</sub>	530,9	486,9	1,30
SiO <sub>2</sub> (b)	533,1	104,0	1,31	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	529,0	101,5	
	532,4			Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	529,4	882,4	—
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		135,4		Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	529,4	121,5	
	533,8			Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	529,2	131,6	—
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	530,3	402,1	1,55	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	529,2	135,1	—
TiO <sub>2</sub> (a)	530,8	459,2	1,46	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	529,3	141,6	—
TiO <sub>2</sub> (b)	531,3	459,1	1,23	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	529,4	156,0	—
TiO <sub>2</sub> (c)	531,0	459,1	1,78	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	529,4	161,5	—
TiO <sub>2</sub> (d)	529,4	458,8	1,90	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	529,5	168,4	—
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	530,8	517,9	1,20	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	529,6	176,0	—
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	530,7	576,1	1,05	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	529,5	184,5	—
CrO <sub>3</sub>	530,8	579,7	0,85	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	529,7	196,2	—
MnO <sub>2</sub>	530,2	642,8	—	HfO <sub>2</sub>	530,6	213,5	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	530,3	711,0	1,66	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	530,8	27,1	—
CoO	530,4	780,6	1,16	WO <sub>3</sub>	530,8	36,2	1,09
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	530,4	780,5	1,15	PbO (?)	529,1	137,9	—
NiO	529,9	854,6	1,13	PbO <sub>2</sub> (?)	529,7	137,9	—
Cu <sub>2</sub> O (?)	530,9	932,8	—	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	530,0	159,0	—
CuO	530,9	934,3	—	ThO <sub>2</sub>	530,2	86,0	—
ZnO	530,4	1021,7	—				
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	530,9	105,8	—				
GeO <sub>2</sub>	532,4	125,4	—				
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	529,5	157,1	—				

Примечание. M n1 — наиболее интенсивная линия металла; k — индекс в стехиометрических формулах типа SiO<sub>2k</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3k</sub>, определенных на основе рентгеноэлектронного анализа.

соединения [101]:



Анализ данных показывает, что в принципе экспериментальные величины  $\Delta E_{\text{св}}$  атома А можно представить с достаточной точностью в виде суммы величин  $\sum (j) \Delta E (A-B_j)$ , где  $\Delta E (A-B_j)$  — вклад связи А—В<sub>j</sub> в общую величину сдвига. Ограничен-

Таблица 1.10. Величина  $\Delta E(C-V_j)$  для C 1s-линии (эВ)

$V_j$	$\Delta E$	$V_j$	$\Delta E$	$V_j$	$\Delta E$
H *	0	=O	3,0	$-\text{CH}_k\text{F}_m$	0,3m
$\text{CH}_n\text{R}_m^{**}$	-0,1	$-\text{NH}_2$	0,8	$-\text{CH}_k(\text{NH}_2)_m$	0,0
$-\text{O}^-$ или OM ***	0,6	-Br	1,1	$-\text{CH}_k(\text{OR})_m$	0,2m
-OR	1,6	-Cl	1,5	$-\text{CH}_k\text{Cl}_m$	0,2m
$-\text{OC}(\text{O})\text{Y}^{****}$	2,3	-F	2,7	$\text{CH}_k[\text{OC}(\text{O})\text{Y}]_m$	0,6m
=S	1,1	—	—	$\text{CH}_k[\text{C}(\text{O})\text{Y}]_m$	0,3m

\* По определению. \*\* R — углеводородный радикал или H. \*\*\* M — металл.

\*\*\*\* Y = Cl, CF<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, OR.

ный характер применимости различных аддитивных схем хорошо известен. В этом случае составление аддитивной схемы оправдывается, во-первых, возможностью оценки сдвига энергии внутреннего уровня атома в различных окружениях, что представляет интерес для интерпретации спектров соединений, содержащих несколько неэквивалентных атомов данного элемента, и, во-вторых, возможностью более детального, количественного изучения ряда закономерностей.

Аддитивные схемы сдвигов в настоящее время составлены для соединений многих элементов: C [102, 103], N [104], Si [105], P [104—106], S [102], Pt, Pd, Ir, Rh, Co [4, 100].

В качестве примера приведем данные для расчета энергии C 1s (табл. 1.10 [102]). Данные табл. 1.10 позволяют рассчитать величину сдвига C 1s практически в любом алифатическом соединении. Нулевое значение  $E_0$  равно 285 эВ, поэтому легко получить также и абсолютные значения. Степень соответствия рассчитанных и экспериментальных величин довольно высока. Например, в соединении  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$  сдвиги рассчитанных энергий C 1s относительно величины  $E_0 = 285$  эВ для атомов углерода слева направо равны 0,6; 2,2; 4,5 и 0,3 эВ, а экспериментальные значения —0,6; 2,4; 4,4 и 0,6 эВ; в соединении  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$  эти величины равны соответственно 0,3; 3,8; 8,4 и 0,4; 3,7; 7,8 эВ. Таким образом, аддитивные схемы весьма полезны для идентификации химических соединений.

Несколько более сложная аддитивная схема расчета  $\Delta E$  предложена в работе [107]. Величина  $\Delta E$  представлена в виде  $\Delta E = aF + R$ , где  $a$  и  $b$  зависят от типа молекулы и рассматриваемого атома, а  $F$  и  $R$  отражают  $\sigma$ - и  $\pi$ -электроотрицательности заместителей.

Постоянство  $E_{\text{св}}$  в функциональных группах. Величина  $E_{\text{св}}$  в функциональных группах мало зависит от химического соединения, куда входит эта функциональная группа. В качестве примера на рис. 1.8 [108] приведены данные для линии S 2p в различ-

Таблица 1.11. Энергии связи (эВ)

Группа	C 1s	Группа	N 1s	Группа	A 2p
—C(O)OR	289,5	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	408—407	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	169—170
—COOM	289,0	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	404,6—403,6	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	167—168
R <sub>3</sub> COH	286,7	RNO <sub>2</sub>	406,0	Сульфиды	162—163
R <sub>2</sub> CO	288,0	NR <sub>4</sub> <sup>+</sup>	401—402	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	133
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	289—290	NH <sub>3</sub>	400,4	Фосфиды	128—130
Карбиды	282—283	NCS <sup>-</sup>	398,5	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	208—209
Силициды (Si 2p)	99—100	CN <sup>-</sup>	399,0	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	206—207
Бориды (B 1s)	188—189	Нитриды	397—398	Хлориды	198—200

ных соединениях. В тех случаях, когда имеется несколько соединений с данной функциональной группой, величины S 2p обычно не отличаются более чем на 1 эВ. Аналогичный вывод можно сделать также для линии N 1s (см. рис. 1.2).

В табл. 1.11 приведены типичные значения энергий связи в некоторых важнейших функциональных группах (C 1s = 285 эВ).

Внутри данной функциональной группы энергия связи закономерно изменяется от структурных особенностей соединения.

1. В случае анионов энергия связи его внутренних электронов растет с увеличением электроотрицательности катиона, причем наиболее сильный скачок происходит при переходе к протону. Например, S 2p = 168,9; 169,4; 169,8 эВ в K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KHSO<sub>4</sub>; C 1s = 289,3; 289,9; 290,0; 290,2 в K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KHCO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub> [109].

2. Энергия связи внутренних электронов аниона, который непосредственно связан с металлом, обычно выше, чем у анионов, находящихся во внешней сфере соединения. Например, энергия N 1s группы NO<sub>3</sub> равна 407,5 и 407,3 эВ в K<sub>3</sub>Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> и Rh(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, а в [Rh(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>X]NO<sub>3</sub> равна 407,1 эВ [4].

Эти результаты справедливы и для простых анионов типа F, Cl, O и т. д. В частности, энергия связи F 1s закономерно изменяется в зависимости от положения катиона в периодической таблице (табл. 1.12) [110]. Подробное изучение различных факторов, влияющих на энергии связи Cl 2p, Br 3d и F 1s, содержится в обзоре [111].

Значения энергии O 1s в различных окислах приведены в табл. 1.9 [62, 63] (см. также [112]). Отметим, что в окислах переходных элементов O 1s часто сопровождается наплывом, имеющим более высокую энергию (примерно на 2 эВ). Этот наплыв относится к атомам O в группах OH<sup>-</sup> или молекулах H<sub>2</sub>O на поверхности окислов. Значения O 1s в окислах непереходных элементов высшей степени окисления закономерно зависят от положения металла в периодической системе. Наличие групп OH<sup>-</sup> адсорбированных молекул H<sub>2</sub>O и O<sub>2</sub> на поверхности окислов приводит обычно к из-

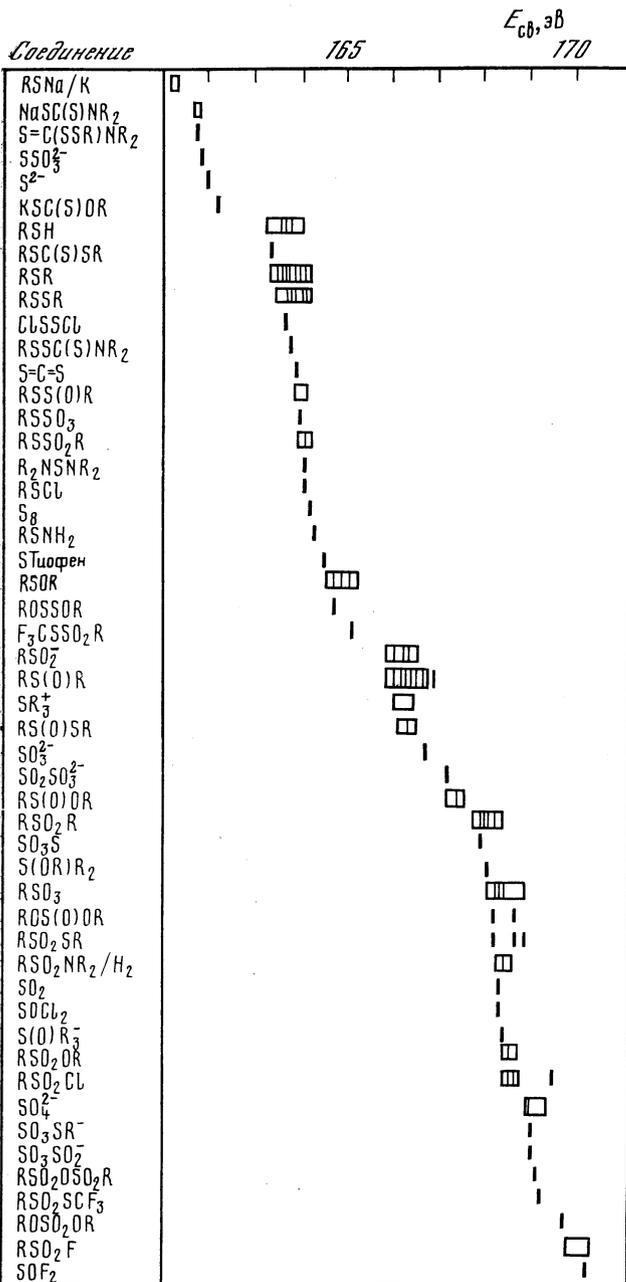


Рис. 1.8. Энергия связи S 2p

R — алифатический или ароматический радикал, связанный через атом углерода с атомом серы

Таблица 1.12. Энергии связи F 1s (эВ)

Период	Группа		
	I	II	III
2	LiF 685,2	BeF <sub>2</sub> 686,1	
3	NaF 684,7	MgF <sub>2</sub> 685,9	AlF <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O 686,5
4	KF 684,1	CaF <sub>2</sub> 685,1	
5	RbF 683,1	ZnF <sub>2</sub> 685,3	GaF <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O 685,4
6		CdF <sub>2</sub> 685,0	InF <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O 685,5
		BaF <sub>2</sub> 684,5	

Период	Группа	
	IV	V
3		K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> 686,8
4	K <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> 685,1	K <sub>2</sub> GeF <sub>6</sub> 685,4
5	K <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub> 684,8	K <sub>2</sub> NbF <sub>7</sub> 685,4
6		K <sub>2</sub> SnF <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O 685,3
		K <sub>2</sub> TaF 685,3

бтыку атомов кислорода на поверхности по сравнению с объемом. Коэффициент  $k$  в табл. 1.9 указывает на отношение числа атомов кислорода на поверхности к стехиометрическому в изученных образцах. Это отношение заметно зависит от предыстории образца и его обработки (см. различные результаты для SiO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub>). Величина  $k$  определена рентгеноэлектронным методом (см. гл. 2).

Наличие групп OH<sup>-</sup> и молекул H<sub>2</sub>O на поверхности окислов в принципе может приводить к трем максимумам O 1s. Для ориентации в относительном их расположении приведем данные по энергиям в системе Cu + O<sub>2</sub> [113]: энергии O 1s, равные 530,0; 531,5; 533,5 эВ, относятся к окислу, группам OH<sup>-</sup> и адсорбированной воде.

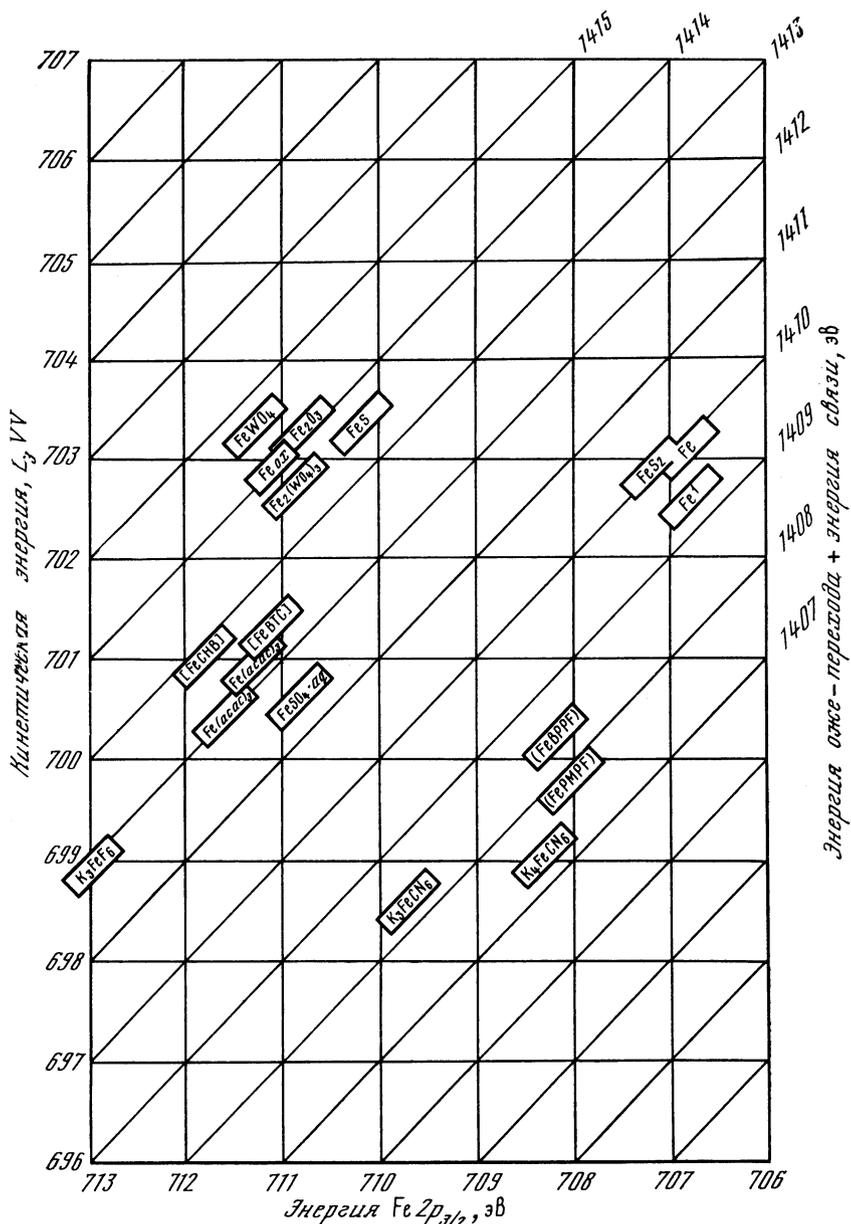


Рис. 1.9. Двумерное представление рентгеноэлектронных и оже-данных для идентификации химических соединений для соединений железа

Подборка данных  $E_{св}$ , измеренных в нашей лаборатории ( $C\ 1s = 285$  эВ) в различных сульфидах, приведена в табл. 1.13 (данные для сульфидов Zr, Nb, Mo взяты из работы [114]). В элементарной сере  $S_8$  энергия  $S\ 2p$  равна 164,2 эВ. На поверхности сульфидов в результате поверхностного окисления часто обнаруживают

Таблица 1.13. Энергии связи (эВ)

Соединение	$M\ n l$	$S\ 2p$	Соединение	$M\ n l$	$S\ 2p$
FeS <sub>1,1</sub>	711,3	162,1	ZrS <sub>2</sub>	183,0	161,4
	708,2		NbS <sub>1,6</sub>	203,9	162,1
FeS <sub>2</sub>	707,6	163,1	MoS <sub>2</sub>	229,6	1' 2,8
Cu <sub>2</sub> S	932,6	162,3	Au <sub>2</sub> S		163,3
CuS	935,4	162,1	Ag <sub>2</sub> S		162,7
	932,7		CdS		162,0
SnS	1022,0	162,1	Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>		162,4
PbS	137,9	161,1	In <sub>2</sub> S <sub>3</sub>		162,2
HgS	101,0	162,2			

следы окислов (по увеличению энергий  $M\ n l$  см. данные для FeS) и  $SO_4^{2-}$  (по максимуму  $S\ 2p$  вблизи 168—169 эВ). Большая группа боридов исследована в работе [115]. Значения  $M\ n l$  в боридах сравнительно мало отличаются от соответствующих значений в металлах. На поверхности боридов обычно присутствует окисленная форма В.

Идентификация химических соединений на основе химических сдвигов рентгеноэлектронных линий может быть существенно облегчена с помощью процедуры, предложенной в работе [116]. В этой работе рассматриваются двумерные карты (рис. 1.9), где по оси ординат слева отложены кинетические энергии оже-линий, справа — сумма кинетической энергии оже-линий и энергий связи, а по оси координат — энергия связи внутреннего электрона. Поскольку между рассматриваемыми величинами в общем случае нет простых соотношений, то близость значений рентгеноэлектронных параметров для двух рассматриваемых соединений (по оси координат) не обязательно связана с близостью параметров для оже-спектров этих соединений (по оси координат). Следовательно, появляются дополнительные возможности для идентификации химического соединения. Карты подобного типа составлены для соединений 24 элементов [116].

Экспериментальные данные по сдвигам рентгеноэлектронных линий имеются в работах [2—4, 8, 10, 111, 116]. Библиография рентгеноэлектронных работ систематически публикуется в журнале «Anal. Chemistry» [117—121]. Эти данные целесообразно использовать для ориентации в экспериментальных значениях  $E_{св}$ . Учитывая сравнительно невысокую точность абсолютных значений  $E_{св}$ , что отражается в большом разбросе значений, полученных различными авторами, при идентификации химических соединений на основе  $E_{св}$  или  $\Delta E_{св}$  целесообразно исследовать используемые стандартные соединения в тех же самых экспериментальных условиях, что и исследуемое вещество. Использование

литературных данных допустимо лишь после тщательного анализа идентичности получаемых результатов на рассматриваемых спектрометрах.

#### 1.4. Связь величины $E_{св}$ с эффективным зарядом атома и другими характеристиками

**Заряд атома.** Рассмотрим, от каких величин зависит энергия ионизации  $E$  внутреннего уровня в соединении. Рассмотрение удобно вести в рамках метода МО ЛКАО.

Представим энергию  $E_i(A)$  внутреннего электрона  $i$  в свободном атоме  $A$  в виде суммы взаимодействия этого электрона с ядром  $A$   $E_{iA}$ , кинетической энергией  $E_{i\text{кин}}$ , энергии взаимодействия с другими внутренними электронами  $\sum (i') E_{ii'}$  и валентными электронами  $\sum (v) E_{iv}$ :

$$E_i(A) = E_{iA} + E_{i\text{кин}} + \sum (i'_A) E_{ii'_A} + \sum (v_A) E_{iv}. \quad (1.15)$$

Для соединения  $M$ , куда входит атом  $A$ , можно записать аналогичное выражение для  $E_i(M)$ . Это выражение для энергии внутреннего уровня  $E_i(M)$  разобьем на две части. К первой части отнесем энергию взаимодействия внутреннего электрона с ядром своего атома, другими внутренними электронами своего атома и с той частью электронов валентных МО, волновая функция которых описывается орбиталями рассматриваемого атома, а также кинетическую энергию данного электрона. В частности, взаимодействие электрона  $i$  с молекулярной орбиталью  $\varphi_{MO} = \sum (v) (C_{vA} \varphi_{vA} + C_{vX} \varphi_{vX})$  разбивается на две части:

$$\langle \psi_i^2 | e^2/r_{iMO} | \psi_{MO}^2 \rangle \approx \langle \psi_i^2 | e^2/r_{i,vA} | C_{vA}^2 \varphi_{vA}^2 \rangle + \langle \psi_i^2 | e^2/r_{i,vX} | C_{vX}^2 \varphi_{vX}^2 \rangle, \quad (1.16)$$

причем только первое слагаемое учитывается в члене  $\sum v_{A(M)} E_{iv}$  в выражении (1.17).

Ко второй части выражения для энергии внутреннего электрона отнесем члены, передающие взаимодействие рассматриваемого внутреннего электрона со всеми остальными электронами и ядрами, кроме электронов и ядра атома  $A$ .

Обозначим эту часть как энергию Маделунга  $E_{\text{Mad}}$ :

$$E_i(M) = [E_{iA(M)} + E_{i\text{кин}(M)} + \sum (i'_{A(M)}) E_{i, i'_{A(M)}} + \sum (v_{A(M)}) E_{i, v} + E_{\text{Mad}}]. \quad (1.17)$$

Так как волновая функция внутреннего электрона отлична от нуля лишь в непосредственной близости своего ядра и перекрывание с функциями электронов других атомов крайне мало, то функция внутреннего электрона атома  $A$  практически не изменяется при переходе от атома к соединению. Вследствие этого

$$E_{iA} \approx E_{iA(M)}, \quad E_{i\text{кин}(M)} \approx E_{i\text{кин}}, \quad E_{i, i'_{A(M)}} \approx E_{i, i'_A}. \quad (1.18)$$

С учетом (1.15) — (1.18) имеем

$$\Delta E_{св} = E_i(M) - E_i(A) = \sum (v_{A(M)}) E_{i, v} - \sum (v_A) E_{iv} + E_{\text{Mad}}. \quad (1.19)$$

Выражение  $\Sigma(v_A)E_{iv}$  имеет вид

$$\Sigma(v_A)E_{iv} = -n_{vA} \langle \psi_i^2 | e^2/r_{i,vA} | \psi_{vA}^2 \rangle \approx -n_{vA} e^2 \langle 1/r_{vA} \rangle, \quad (1.20)$$

где  $n_{vA}$  — число валентных электронов в атоме А;  $\langle 1/r_{vA} \rangle$  — среднее значение обратной величины радиусом  $r_{vA}$ .

Последнее равенство в (1.20) связано с тем фактом, что  $\psi_i$  отлично от нуля лишь вблизи ядра атома А, и поэтому

$$\langle \psi_i^2 | e^2/r_{i,vA} | \psi_{vA}^2 \rangle \approx \langle e^2/r_{A,vA} \cdot \psi_{vA}^2 \rangle \equiv e^2 \langle 1/r_{vA} \rangle. \quad (1.21)$$

Если учесть, что  $\Sigma(v_{A(M)})C_{vA}^2 = n_{vA}(M)$ , где  $n_{vA}(M)$  — число валентных электронов атома А в соединении М, то с учетом (1.16), (1.19), (1.20) имеем

$$\Delta E_{св} = q_{A(M)} \langle \bar{e}/r_{vA} \rangle + E_{Mad}, \quad (1.22)$$

где  $q_{A(M)} = n_{vA} - n_{vA}(M)$  — эффективный заряд атома А в М.

По аналогии с (1.21) взаимодействие электрона  $i$  атома А с ядрами и электронами атомов Х, входящих в молекулу М, можно представить в виде  $E_{Mad} = q_X/r_{A,X}$ , где  $q_X$  — эффективный заряд атома Х. Окончательно имеем

$$\Delta E_{св} = kq_A + \Sigma(X)q_X/r_{A,X}. \quad (1.23)$$

Отметим, что  $q_A$  и  $q_X$  обычно имеют различные знаки, поэтому  $\Delta E_{св}$  представляет собой малую разность больших величин.

Выражение (1.23) можно также вывести на основе качественных модельных представлений [2]. Энергия связи внутреннего электрона зависит от потенциала, создаваемого всеми электронами. Так как при переходе от свободного атома к атому в соединении существенно изменяются волновые функции только валентных электронов, то достаточно ограничиться только ими. Пусть среднее значение потенциала, создаваемого валентным электроном, равно  $1/r$ , где  $r$  — расстояние от электрона до ядра рассматриваемого атома. Если в соединении этот электрон полностью перейдет к другим атомам и среднее расстояние от этой электронной плотности до ядра  $R_{AX}$ , то изменение потенциала будет равно  $1/r - \Sigma(X)1/R_{AX}$ . Для эффективного заряда  $q_A$  на рассматриваемом атоме А получаем

$\Delta E_{св} = q_A (1/r) + \Sigma(X)q_X/R_{AX}$ , что эквивалентно (1.23).

Выражение типа (1.23) получено или использовано в работах [2, 3, 122, 123; и др.] на основе аргументов, близких к приведенным выше.

В многочисленных работах (см. литературу в [4]) показано, что  $\Delta E_{св}$  коррелирует с эффективным зарядом данного атома. Заряд

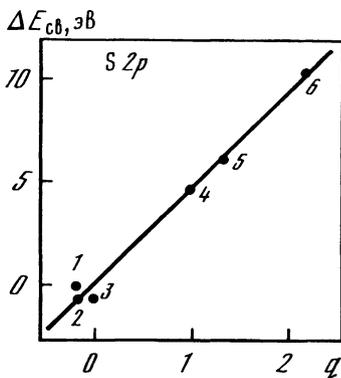


Рис. 1.10. Зависимость сдвига линии S 2p от заряда атома серы q

1 — H<sub>2</sub>S; 2 — CS<sub>2</sub>; 3 — C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>S;  
4 — SO<sub>2</sub>; 5 — SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>; 6 — SF<sub>6</sub>

Таблица 1.14. Величины  $k$  и  $l$ 

Линия	$k$	$l$	Линия	$k$	$l$
C 1s	29,89	8,04	P 2p	19,28	139,37
N 1s	30,23	5,22	S 2p	18,88	172,35
O 1s	26,61	2,61	Cl 2p	18,27	208,34
F 1s	28,68	91,98	Ge 3p	15,87	130,89
Si 2p	17,29	110,07	Br 3d	13,40	76,96

атома рассчитывался с помощью электроотрицательностей Поллинга, обобщенного метода Хюккеля, методом МО в приближении ППДП (полное пренебрежение дифференциальным перекрытием) и методом МО самосогласованного поля (ССП). Зависимость  $E_{св}$  от  $q$  обычно близка к линейной (рис. 1.10 [124]).

Отметим, что наличие корреляции  $q$  и  $\Delta E_{св}$  не является тривиальным фактом. Величина  $E_{Маd}$  в (1.23) для свободных молекул и кристаллов, как показывают расчеты, обычно в несколько раз больше, чем  $\Delta E_{св}$ , поскольку последняя представляет собой малую разность двух больших величин. Обычно корреляция  $\Delta E_{св}$  с рассчитанной величиной  $k_q + E_{Маd}$  заметно выше, чем с величиной  $q$  (см. литературу в [4]). Корреляцию  $\Delta E_{св}$  и  $q$ , рассчитанную различными методами, очевидно, можно использовать для оценки  $q$  (в рамках данного метода). Последняя оговорка весьма существенна. Например,  $\Delta E_{св}$  1s-электрона углерода коррелирует и с зарядами  $q_p$  по Поллингу [125], и с зарядами, полученными обобщенным методом Хюккеля  $q_h$  [125] и методом ППДП,  $q_c$  [3,103], хотя сами величины зарядов заметно отличаются в различных методах. Например, заряды атома С в  $CF_4$  равны:  $q_p = 1,72$ ;  $q_h = 2,83$ ;  $q_c = 0,85$ . Оценки  $q_A$  на основе  $\Delta E_{св}$  рассматриваются в работах [4, 126—128].

Симбатный ход эффективного заряда и  $\Delta E_{св}$  всегда наблюдается лишь в случае больших различий в  $\Delta E_{св}$  (или  $q$ ). Вполне возможно, что отступления от симбатности при малых различиях в  $q$  связаны с неточностью определения (расчета) эффективного заряда. Однако с учетом существенного влияния величин  $E_{Маd}$  и  $E_{рел}$  (см. ниже) на сдвиг отсутствие корреляции в некоторых случаях не представляется странным.

Описанный выше подход к взаимосвязи  $\Delta E_{св}$  и  $q$  называется электростатической моделью химического сдвига, или моделью потенциала основного состояния. Обычно для анализа используют выражение (1.23) в виде

$$E_{св} = kq + E_{Ма1} + l. \quad (1.24)$$

Величина  $l$  вводится для учета начала отсчета  $\Delta E_{св}$ , а также релаксационных поправок (см. ниже). Величины  $k$  и  $l$  определялись в различных работах (они зависят от способа определения  $q$ ). В табл. 1.14 [129] приведены значения  $k$  и  $l$  для некоторых рентгеноэлектронных линий, причем в случае линий C 1s, N 1s и O 1s

рассчитывается величина  $\Delta E_{\text{св}}$ , а для остальных линий определяется абсолютная величина  $E_{\text{св}}$ .

В большинстве случаев изменение знака величины  $\Delta E_{\text{св}}$  при переходе от одного химического соединения к другому определяется знаком  $q$ , хотя в ряде случаев определяющую роль играет изменение  $E_{\text{Мад}}$ . Известны также случаи (см., например, [130, 131]), когда основную роль играет изменение энергии релаксации  $E_{\text{рел}}$ . Энергия релаксации — это энергия, связанная с изменением волновых функций при удалении электрона из атома в результате фотоионизации. Если рассчитать энергию ионизации  $\varepsilon$  без учета релаксации волновых функций<sup>8</sup> и с учетом этой релаксации, то

$$E_{\text{рел}} = \varepsilon_{\text{рел}} - \varepsilon. \quad (1.25)$$

Наглядно релаксацию можно представить как перераспределение электронной плотности внутри рассматриваемого атома (внутренняя релаксация) и между атомами (межатомная релаксация). Внутриатомные релаксации могут достигать десятков электрон-вольт, а межатомная энергия релаксации — до 10 эВ [132—135]. Однако для данного атома  $E_{\text{рел}}$  мало изменяется от соединения к соединению, поэтому существенную роль играет обычно член  $kq$ , а  $l$  полагается постоянной в выражении (1.24). Энергия релаксации для определения величины  $\Delta E_{\text{св}}$  играет большую роль при рассмотрении различий между  $E_{\text{св}}$  при переходе атомарный газ  $\rightarrow$  твердое тело [133—135] (поскольку в этом случае  $\Delta q = 0$ ), а также при рассмотрении различий между  $E_{\text{св}}$  и  $E_{\text{ион}}$  адсорбированной и свободной молекулы (см. [135, 136] и гл. 4).

В работах [137, 138] была рассмотрена модель, учитывающая энергию релаксации, но в основных чертах близкая к модели потенциала основного состояния (1.24). Путем рассмотрения переходного состояния  $T$ , соответствующего электрону, наполовину удаленному из рассматриваемого уровня  $i$  атома  $A$ , получена формула, совпадающая с (1.24), но в которой величины  $k$ ,  $q$ ,  $E_{\text{Мад}}$  и  $l$  относятся не к основному, а к переходному состоянию. Эта модель называется электростатической моделью переходного состояния.

Подчеркнем, что наиболее последовательный подход к расчету величины  $\Delta E_{\text{св}}$  предполагает рассмотрение начального (неионизированного) и конечного (ионизированного) состояний соединений:

$$E_{\text{св}} = E_{\text{нач}} - E_{\text{кон}}, \quad (1.26)$$

где  $E_{\text{кон}}$  и  $E_{\text{нач}}$  — полные энергии соответствующих состояний.

При записи  $E_{\text{св}}$  в виде (1.26) величины  $E_{\text{св}}$ , а также энергии состояний являются положительными величинами, как это было принято выше. Соответственно

$$\Delta E_{\text{св}} = \Delta E_{\text{нач}} - \Delta E_{\text{кон}}. \quad (1.27)$$

Выше было пояснено (см. (1.23)):

$$\Delta E_{\text{нач}} = k\Delta q + \Delta E_{\text{Мад}} \approx \Delta V.$$

Это — изменение потенциала  $\Delta V$  вблизи ядра изучаемого атома

<sup>8</sup> Это приближение основано на теории Купменса (см. подробнее [5, 12]).

Таблица 1.15. Величины  $\Delta E_{\text{св}}$ ,  $\Delta V$  и  $\Delta E$  (эВ)

Соедине- ни:	$\Delta R$	$\Delta V$	$\Delta E$	Соедине- ни:	$\Delta R$	$\Delta V$	$\Delta E$
$i\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$	0,63	-0,25	-0,88	$\text{CHCl}_3$	0,81	1,41	0,60
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$	0,36	-0,08	-0,44	$\text{CCl}_4$	0,99	1,77	0,78
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	0,31	-0,03	-0,34	$\text{HCl}$	-0,71	0,41	1,12
$\text{CH}_3\text{Cl}$	0	0	0	$\text{Cl}_2$	0,39	1,95	1,56
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	0,50	0,86	0,36	$\text{ClF}$	-0,43	2,49	2,93

для начальных состояний исследуемого и стандартного соединений. В работах [139, 140] было показано, что часто  $\Delta V \approx \Delta E_{\text{св}}$ .

Величина  $\Delta E_{\text{кон}}$  включает разность энергий релаксаций и возможных геометрических изменений в ионизированном состоянии по сравнению с начальным состоянием. Положим  $\Delta E_{\text{кон}} = \Delta R$ .

Таким образом,  $\Delta E_{\text{св}}$  можно представить в виде разности двух членов  $\Delta V$  и  $\Delta R$ , где  $\Delta V$  отвечает изменению электростатического потенциала вблизи ядра для начального состояния молекулы, а  $\Delta R$  — изменению энергии релаксации, или, более точно, изменению электростатического потенциала вблизи ядра для конечного состояния:

$$\Delta E_{\text{св}} = \Delta V - \Delta R. \quad (1.28)$$

Используя близкие аргументы, величину сдвига  $\Delta K$  для кинетических энергий оже-перехода можно представить в виде (см. литературу в [141])

$$\Delta K = -\Delta V + 3\Delta R. \quad (1.29)$$

Отсюда

$$\Delta K + \Delta E_{\text{св}} = 2\Delta R. \quad (1.30)$$

Соотношение (1.30) можно использовать для экспериментальной оценки вкладов  $\Delta V$  и  $\Delta R$  в величину  $\Delta E_{\text{св}}$ . Такие оценки проведены в работе [141] для некоторых соединений Cl, Ge и P. В табл. 1.15 приведены данные для ряда соединений Cl. За ноль отсчета приняты значения для  $\text{CH}_3\text{Cl}$ .

**Термодинамические характеристики.** Джолли [142, 143] установил весьма интересную взаимосвязь сдвигов рентгеноэлектронных линий и энергий некоторых реакций.

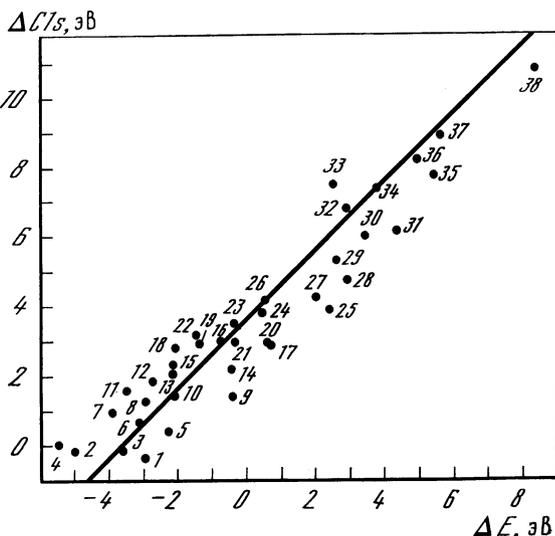
Величина  $E_{\text{св(ион)}}$  — это энергия процессов



где M — молекула, а величина  $1s$  в скобках подчеркивает, что удален, например,  $1s$ -электрон одного из атомов молекулы. Джолли предположил, что вследствие релаксации электронов молекула  $\text{M}^+(1s)$  переходит в другую молекулу, где атом (порядковый номер Z) с удаленным  $1s$ -электроном замещается атомом  $Z + 1$ , например  $\text{CH}_4^+(1s) \rightarrow \text{NH}_4^+$ . Отметим, что это предположение хо-

**Рис. 1.11.** Взаимосвязь сдвига линии С 1s и энергии реакции  $\Delta E$

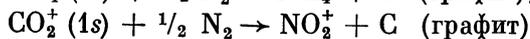
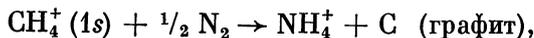
Обозначения веществ (цифры у прямой) см. в работе [143]



рошо подтверждается рентгеновскими спектрами поглощения [61], а также расчетом молекулы  $O_2^+(1s)$  [144], выполненным уже после работ Джолли. Расчет [144] показал, что заселенность валентных орбиталей  $O_2^+(1s)$  действительно близка к заселенности орбиталей  $FO^+$ . Вследствие этого можно ожидать, что энергия  $E$  перехода, например  $CH_4 \rightarrow NH_4^+$ , приблизительно равна величине С 1s в  $CH_4$ . Более точным, однако, будет соотношение

$$\Delta E = \Delta E_{св}, \quad (1.32)$$

где  $\Delta E$  и  $\Delta E_{св}$  — соответствующие разности для двух аналогичных процессов, например  $CH_4 \rightarrow NH_4^+$  и  $CO_2 \rightarrow NO_2^+$ . Для справедливости соотношения (1.32) достаточно предположить, что энергия всех реакций типа



приблизительно одинакова. Справедливость соотношения (1.32) подтверждена на обширном материале (рис. 1.11 [143]). В настоящее время [145] установлена связь термодинамических величин со сдвигами линий С 1s, В 1s, N 1s, O 1s, Р 2p, S 2p. Изложенный выше подход известен в литературе как метод эквивалентных остовов. Взаимосвязь этой модели с электростатической моделью рассмотрена в работе [146]. Метод эквивалентных остовов полезен также и для оценки сдвигов линий при адсорбции атомов и молекул на поверхности твердого тела [135]. Рассмотрим это несколько подробнее.

Запишем полную энергию  $E_{MZ}$  системы, состоящей из матрицы

М и адсорбированных атомов <sup>9</sup> А с порядковым номером Z:

$$E_{MZ} = E_M + E_Z + E_{(MZ)}, \quad (1.33)$$

где  $E_M$  и  $E_Z$  — энергии свободных М и А;  $E_{(MZ)}$  — энергия взаимодействия.

Пусть у атома А удален внутренний электрон. Энергию системы можно записать аналогичным образом, где знак плюс указывает на удаление электрона:

$$E_{MZ^+} = E_M + E_{Z^+} + E_{(MZ^+)}. \quad (1.34)$$

Вычитая (1.33) из (1.34), имеем

$$E_{MZ^+} - E_{MZ} = E_{Z^+} + E_{(MZ^+)} - E_Z - E_{(MZ)}. \quad (1.35)$$

Обозначая через  $I_{MZ}$  и  $I_Z$  потенциалы ионизации адсорбированного и свободного атома А, получаем

$$I_{MZ} = I_Z + E_{(MZ^+)} - E_{(MZ)}. \quad (1.36)$$

Величина  $I_Z - I_{MZ}$  представляет собой  $\Delta E_{\text{св}}$  для адсорбированного и свободного атома А, следовательно,

$$\Delta E_{\text{св}} = E_{(MZ)} - E_{(MZ^+)}. \quad (1.37)$$

С учетом метода эквивалентных остовов заменим  $E_{(MZ^+)}$  величиной  $E_{(M(Z+1))}^{\text{ион}}$ , которая соответствует взаимодействию атома А с порядковым номером  $Z + 1$  без одного валентного электрона с матрицей М. Величину  $E_{(M(Z+1))}^{\text{ион}}$  можно приближенно представить в виде

$$E_{(M(Z+1))}^{\text{ион}} = E_{M(Z+1)} - I_{Z+1} + \varphi, \quad (1.38)$$

где  $\varphi$  — работа выхода матрицы М. Соотношение (1.38) учитывает, что переход от  $E_{(M(Z+1))}$  к  $E_{(M(Z+1))}^{\text{ион}}$  требует затраты энергии на ионизацию атома А, которая частично компенсируется за счет работы выхода матрицы М.

С учетом (1.37) и (1.38) имеем

$$\Delta E_{\text{св}} = E_{(MZ)} + I_{(Z+1)} - \varphi - E_{(M(Z+1))}. \quad (1.39)$$

Уравнение (1.39) можно применить для расчета  $\Delta E_{\text{св}}$  адсорбированных и свободных атомов и молекул. Например, в случае атома N для линии N 1s  $E_{(MZ)}$  и  $E_{(M(Z+1))}$  соответствуют теплоте адсорбции атомов N и O, в случае молекулы CO при расчете  $\Delta E_{\text{св}}$  для линий C 1s  $E_{(MZ)}$  и  $E_{(M(Z+1))}$  — теплоте адсорбции CO и NO, а  $I_{Z+1}$  — потенциал ионизации молекулы NO. В табл. 1.16 [135] приведены интересующие нас величины и проведено сравнение рассчитанных и экспериментальных значений  $\Delta E_{\text{св}}$ .

**Межатомные расстояния** <sup>10</sup>. Рассмотрим изменения парамет-

<sup>9</sup> Если рассматривается адсорбированная молекула, то атом А соответствует изучаемому атому в молекуле.

<sup>10</sup> Взаимосвязь  $E_{\text{св}}$  с потенциалом вблизи ядра изучаемого атома, характеристиками спектров ЯМР, ЯКР и ЯГР см. в работах [4, 139, 140, 148, 149]. Связь величины  $E_{\text{св}}$  с основностью в газовой фазе или средством к протону рассмотрена в работах [150—152].

Таблица 1.16. Параметры уравнения (1.39) (эВ)

Система	$E_{(M(Z+1))}$	$E_{MZ}$	$I_{(Z+1)}$	$\varphi$	$\Delta E_{св}$ (эксп.)	$\Delta E_{св}^*$ (1.39)
C/W	6,0	10,3	14,5	4,6	8,2	5,6
N/W	5,2	6,0	13,6	4,6	7,6	8,2
O/W	3,5	5,2	17,4	4,6	9,9	11,1
CO/W	0	0	9,3	4,6	5,9	4,7
CO/Ni (100)	1,1	1,3	9,3	5	5,1	4,1
CO/Ni (111)	1,1	1,1	9,3	5	5,5	4,3
CO/Cu	1	1	9,3	4,5	5,1	4,8
CO/Pt (100)	1,2	1,4	9,3	5,8	4,7	3,3
CO/Pt	1,2	1,4	9,3	5,6	4,0	3,5
O/графит (C001)	7,1	13,6	17,4	5	8	6,0

\* Для линий C, N и O 1s в свободных атомах и линии C 1s в CO.

ров  $q$ ,  $E_{Mad}$  и  $l$  в уравнении (1.24) для отрицательно заряженного атома А в зависимости от расстояния от атома А до соседних атомов. Член  $k_q$  тем больше (по абсолютной величине), чем больше  $q$ , т. е. чем меньше электроотрицательность металла или металлоида В, с которым связан отрицательно заряженный атом А. В первом приближении электроотрицательность обратно пропорциональна размерам атома В. Член  $\Sigma(V) \psi_B/R_{AB}$  тем меньше, чем больше  $R_{AB}$ . Энергия релаксации (член  $l$ ) способствует уменьшению величины энергии связи внутренних уровней элемента А, причем можно предположить, что количество электронной плотности, перешедшей от атома В к атому А при фотоионизации атома А, пропорционально поляризуемости В, т. е. его размеру.

Таким образом, все три составляющие, от которых зависит сдвиг  $\Delta E_{св}$  согласно соотношению (1.24), способствуют уменьшению величины энергии связи внутренних электронов отрицательно заряженного атома А в соединении при увеличении среднего расстояния А—В:

$$E \sim 1/R_{AB}. \quad (1.40)$$

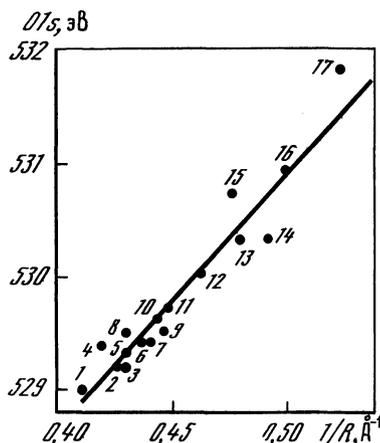


Рис. 1.12. Корреляция между энергией O 1s и параметром  $1/R$  в оксидах  $M_2O_3$

1 — La; 2 — Sm; 3 — Eu; 4 — Nd;  
5 — Gd; 6 — Dy; 7 — Ho; 8 — I;  
9 — Y; 10 — Tm; 11 — Ca; 12 — In;  
13 — Sc; 14 — Fe; 15 — Cr;  
16 — Ga; 17 — Al

Действительно, показано [62, 63, 147], что энергии  $O\ 1s$ ,  $F\ 1s$  и  $Si\ 2p$  приблизительно линейно зависят от  $1/R$ , где  $R$  — среднее расстояние до ближайших атомов. В качестве примера на рис. 1.12 приведены данные для линии  $O\ 1s$  в окислах  $M_2O_3$ .

Корреляция величин  $\Delta E(A)$  и  $1/R_{AB}$ , как следует из приведенного выше анализа, должна иметь место лишь для отрицательно заряженных атомов  $A$  (отрицательные сдвиги  $\Delta E_{св}$ ). Для положительных сдвигов атомов  $B$  наличие этой корреляции не представляется возможным, так как при увеличении размера анионов  $A$  уменьшаются оба члена  $k_{qB}$  и  $\Sigma(A)q_A/R_{AB}$ , причем основную роль при определении знака  $\Delta E_{св}(B)$  играет член  $k_q$ . Следовательно, производная  $\partial(\Delta E)/\partial(1/R)$  для положительных сдвигов имеет другой знак, чем для отрицательных (с учетом различия знаков  $\Delta E$ ).

## Глава вторая

# ИНТЕНСИВНОСТЬ ЛИНИЙ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

### 2.1. Зависимость интенсивности рентгеноэлектронных линий от различных факторов

Интенсивность  $I$  (число электронов, попадающих в детектор за единицу времени) рентгеноэлектронных линий можно использовать для количественного анализа поверхности твердых тел. Рассмотрим зависимость  $I$  от различных факторов. Этот вопрос подробно рассматривался в работах [1—5].

Интенсивность  $I$  рентгеноэлектронной линии можно представить как произведение трех факторов: аппаратурного  $A$ , процесса фотоионизации  $B$  и характеристик образца  $C$ :

$$I = A B C. \quad (2.1)$$

**Аппаратурный фактор.** Интенсивность рентгеновского излучения в слое  $dz$  на глубине  $z$  (см. рис. 1.4) определяется формулой

$$I_z = I_0 \exp(-z/\lambda_x \sin \Phi') \approx I_0, \quad (2.2)$$

где  $\lambda_x$  — линейный коэффициент поглощения рентгеновских лучей. Поскольку  $\lambda_x \gg \lambda_e$ , где  $\lambda_e$  — длина свободного пробега в твердом теле, а глубина  $z$  образца, с которой фотоэлектроны еще могут достигнуть поверхности порядка  $\lambda_e$ , то величина  $z/\lambda_x$  мала, и справедливо второе равенство в (2.2). Отметим, что плотность излучения на единицу поверхности образца при фиксированном  $I_0$  пропорциональна  $\sin \Phi$ , однако путь рентгеновского излучения в слое  $dz$  обратно пропорционален  $\sin \Phi$ , поэтому вероятность фотоионизации в слое  $dz$  не зависит от угла  $\Phi$ . Исключение составляет лишь область предельно малых значений  $\Phi \leq 1^\circ$ , при

которых эффекты рефракции и отражения могут увеличить относительную интенсивность рентгеновского потока в самой верхней поверхностной пленке [2, 5].

Эффективная площадь образца  $S$  определяется несколькими факторами: углом  $\alpha$ , площадью входной щели анализатора  $A_0$  и площадью рентгеновского пятна  $S_0$ . Если площадь рентгеновского пятна не является лимитирующим фактором, то

$$S = A_0 / \sin \alpha \quad (2.3)$$

при  $\alpha > \alpha_{\min}$ , а при  $\alpha < \alpha_{\min}$

$$S = A_0 / \sin \alpha_{\min}, \quad (2.4)$$

где  $\alpha_{\min}$  — тот наименьший угол, при котором щель спектрометра еще «закрыта» полностью образцом. Если лимитирующим фактором является площадь рентгеновского пятна, то

$$S = S_0 / \sin \Phi. \quad (2.5)$$

Пропускная способность спектрометра  $T$  (см. (1.3), (1.7) и (1.8)) пропорциональна телесному углу  $\Omega_0$  и в зависимости от характера анализатора прямо или обратно пропорциональна  $E_{\text{кин}}$ :

$$T \sim \Omega_0 E_{\text{кин}} \text{ или } T \sim \Omega_0 / E_{\text{кин}}. \quad (2.6)$$

Таким образом, обычно имеем

$$A = I_0 (A_0 / \sin \alpha) [\Omega_0 (E_{\text{кин}}) F (E_{\text{кин}})], \quad (2.7)$$

где  $F$  — эффективность детектора электронов.

Отметим, что зависимость  $A$  от  $\alpha$  выведена в некоторых упрощающих предположениях<sup>1</sup>, в частности не учтена зависимость  $I_0$  и  $\Omega_0$  от  $\alpha$ . Более детальный анализ [7] показывает, что и в этом случае отношение интенсивностей двух линий практически не зависит от функции  $R(\alpha)$ , которая определяется следующим образом:

$$R(\alpha) \equiv \sin \alpha \iint I(\alpha, x, y) \Omega(\alpha, x, y) dx dy \quad (2.8)$$

(интегрирование проводится по площади образца).

**Сечение фотоионизации.** В настоящем пункте мы остановимся на некоторых основных результатах расчетов сечений фотоионизации, представляющих интерес для рентгеноэлектронной спектроскопии (см. обзор в [8]). Напомним, что сечение фотоионизации атомного уровня  $\sigma_{nl}$  имеет размерность  $\text{см}^2$  и дает вероятность ионизации оболочки  $nl$  атома  $A$  при падении одного фотона на единицу поверхности за единицу времени. Если интенсивность потока фотонов равна  $I$ ,  $m$  — число атомов  $A$  на единице площади, то число  $N$  фотоэлектронов из оболочки  $Anl$ , испускаемых

<sup>1</sup> Использовано равенство (2.3), основанное на предположении равномерного рентгеновского облучения площади всего образца при любых углах  $\alpha$ . Если это условие не выполняется, зависимость  $A$  от  $\alpha$  может иметь сложный характер [6, 7].

единицей облученной поверхности, равно

$$N = I m \sigma_{nl}. \quad (2.9)$$

Дифференциальное сечение фотоионизации  $d\sigma/d\Omega$ , характеризующее поток фотоэлектронов за единицу времени в пространственный угол  $\Omega$  в результате перехода из начального состояния  $N$ -электронной системы  $\psi^i(N)$  в конечное состояние системы  $\psi^f(N)$  под воздействием фотона  $h\nu$ , можно представить соотношением

$$d\sigma/d\Omega = (c/h\nu) \sum_{i,f} |e \langle \psi^f(N_k) | \sum(k) \bar{v}_k | \psi^i(N_k) \rangle|^2, \quad (2.10)$$

где  $c$  — комбинация фундаментальных констант;  $e$  — единичный вектор, параллельный вектору электрического поля  $E$ ;  $k$  — индекс электрона. Матричный элемент вероятности перехода  $i \rightarrow f$  в (2.10) можно представить в следующих трех формах:

$$\begin{aligned} i/\hbar \langle \psi^f(N) | \sum(k) \bar{p}_k | \psi^i(N) \rangle &= (m h \nu | \hbar^2) \langle \psi^f(N) / \sum(k) \bar{r}_k | \psi^i(N) \rangle = \\ &= 1/h\nu \langle \psi^f(N) | \sum(k) \bar{v}_k V | \psi^i(N) \rangle, \end{aligned} \quad (2.11)$$

где  $V(\bar{r}_k)$  — потенциал электрон-электронного и электрон-ядерного взаимодействий.

Эти формы записи эквивалентны, если используются точные волновые функции. Первая форма носит название формулы «скорости», вторая — «длины» и третья — «ускорения» в соответствии с операторами матричных элементов. Использование различных форм проанализировано в работе [9].

Матричные элементы (2.10) и (2.11) рассчитываются в различных приближениях. Наиболее простое и часто применяемое приближение предполагает, что фотоэмиссия затрагивает только один электрон (для определенности обозначен (1)), точнее, изменяется только одна одноэлектронная функция, что соответствует переходу из начального связанного состояния  $\psi^i(1)$  в состояние непрерывного спектра  $\psi^f(1)$ . В соответствии с этим  $\psi^i(N)$  и  $\psi^f(N)$  равны:

$$\psi^i(N) = |\psi^i(1) \psi^i(N-1)|, \quad \psi^f(N) = |\psi^f(1) \psi^f(N-1)|. \quad (2.12)$$

В формуле (2.12) предполагается запись функций  $\psi^i$  и  $\psi^f$  в виде детерминантов.

Если предположить, что функции  $(N-1)$ -электронов не изменяются для начального и конечного состояний («заморожены»), то для матричных элементов имеем

$$\langle \psi^f(N) | \sum(k) \bar{t}_k | \psi^i(N) \rangle = \langle \psi^f(1) | \bar{t}_k | \psi^i(1) \rangle. \quad (2.13)$$

Более точная форма записи, учитывающая различие функций <sup>2</sup>

<sup>2</sup> В этом случае  $\psi^i(N-1)$  соответствует основному состоянию (в приближении внезапного возбуждения), а  $\psi^f(N-1)$  — состоянию с одним удаленным электроном.

$\psi^i(N-1)$  и  $\psi^f(N-1)$ , имеет вид

$$\langle \psi^f(N) | \sum(k) \bar{t}_k | \psi^i(N) \rangle = \langle \varphi^f(1) | \bar{t}_1 | \varphi^i(1) \rangle \langle \psi^f(N-1) | \varphi^i(N-1) \rangle. \quad (2.14)$$

Под интегралом перекрывания в (2.14) следует понимать детерминант из интегралов перекрывания функций  $(N-1)$ -электронов. В работе [10] показано, что выражение (2.14) с большой степенью точности можно представить в виде

$$\langle \varphi^f(N) | \sum(k) \bar{t}_k | \psi^i(N) \rangle = \langle \varphi^f(1) | \bar{t}_1 | \varphi^i(1) \rangle \prod(k, k \neq 1) \langle \varphi_k^i | \varphi_k^f \rangle, \quad (2.15)$$

где  $\prod(k, k \neq 1) \langle \varphi_k^i | \varphi_k^f \rangle$  — произведение диагональных элементов детерминанта перекрывания  $\langle \psi^f(N-1) | \psi^i(N-1) \rangle$ . Выражения (2.14) и (2.15) описывают вероятность фотоионизации в приближении «внезапного возмущения». Они показывают, что возможно несколько конечных состояний  $\psi^f(N-1)$  при фотоионизации  $\varphi^i(1) \rightarrow \varphi^f(1)$ . Необходимое условие проявления конечного состояния сводится к отличию от нуля детерминанта перекрывания (2.14) или произведения интегралов перекрывания (2.15). Это условие может быть выполнено не только в случае, когда для любого  $k$ -го электрона  $\varphi^i(k)$  равно  $\varphi^f(k)$ , но и в случае выполнения монополярных правил отбора для одного или нескольких электронов  $(N-1)$ . Следовательно, наряду с основным фотоэлектронным максимумом, который соответствует соотношениям  $\varphi^i(1) \rightarrow \varphi^f(1)$  и  $\varphi^i(k) \approx \varphi^f(k)$ ,  $k \neq 1$ , имеется набор дополнительных спутников монополярного возбуждения, причем интенсивность этих максимумов пропорциональна  $\langle \psi^f(N-1), m | \psi^i(N-1) \rangle^2$  (см. (2.10) и (2.14), где  $m$  означает различные конечные состояния  $\psi^f(N-1)$ ).

В работе [11] показано выполнение следующего важного правила сохранения:

$$I_{\text{общ}} = \sum(m) I_m, \quad I_{\text{общ}} = c |\langle \varphi^f(1) | \bar{t}_1 | \varphi^i(1) \rangle|^2, \quad (2.16)$$

$$I_m = c \sum(m) |\langle \varphi^f(1) | \bar{t}_1 | \varphi^i(1) \rangle|^2 |\langle \psi^f(N-1), m | \psi^i(N-1) \rangle|^2,$$

согласно которому общая интенсивность рентгеноэлектронного перехода  $\varphi^i(1) \rightarrow \varphi^f(1)$  при «замороженных» функциях других электронов (2.13) распределяется по всем спутникам монополярного возбуждения и основному максимуму.

Более общий механизм возникновения спутников связан с взаимодействием конфигураций [12]. В данном случае также наблюдается уменьшение интенсивности основного максимума за счет интенсивности спутников.

Для перехода  $\varphi^i(1) \rightarrow \varphi^f(1)$  выполняются хорошо известные дипольные правила отбора:

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta m_l = 0, \quad \pm 1, \quad \Delta m_s = 0. \quad (2.17)$$

Полное сечение фотоионизации атомной оболочки  $nl$  в случае

неполяризованного излучения имеет вид (см. (2.10) и (2.13);  $\bar{i} = \bar{r}$ )

$$\sigma_{nl} = [(4\pi\alpha a^2/3)(h\nu)] [lR_{l-1}^2 + (l+1)R_{l+1}^2], \quad (2.18)$$

где  $a$  — радиус Бора;  $\alpha$  — постоянная тонкой структуры;  $R_{l\pm 1} = \int R_{nl}(r) R_{l\pm 1}(r) r^2 dr$ ;  $R_{nl}(r)$  — радиальная часть функции  $\varphi^i(nl)$ ;  $R_{l\pm 1}(r)$  — функции фотоэлектрона  $\varphi^f$  с энергией  $E_{кин} = h\nu - E_{св}(nl)$ . Обычно  $R_{l+1}^2 \gg R_{l-1}^2$ .

Дифференциальное сечение равно

$$\frac{d\sigma_{nl}}{d\Omega} = \frac{\sigma_{nl}}{4\pi} [1 + \frac{1}{2}\beta(\frac{3}{2}\sin^2\theta - 1)], \quad (2.19)$$

где  $\theta$  — угол между направлениями хода фотонов  $h\nu$  и фотоэлектронов;  $\beta$  — параметр асимметрии, являющийся функцией  $R_{l\pm 1}$  и фаз  $\delta_{l+1}$ , характеризующих осциллирующий характер  $R_{l\pm 1}(r)$ . Величина  $\beta = 2$  для  $l = 0$  и  $-1 \leq \beta < 2$  для других  $l$ . При  $\beta = 2$  величина  $\sigma_{nl}$  имеет максимум при  $\theta = 90^\circ$  и равна нулю при  $\theta = 0$  и  $180^\circ$ . При  $\beta = -1$  величина  $\sigma_{nl}$  имеет минимум при  $\theta = 90^\circ$  и имеет максимум при  $\theta = 0$  и  $180^\circ$ .

В настоящее время опубликованы следующие сводные расчеты  $\sigma_{nl}$ : для линий Al  $K_\alpha$  и Mg  $K_\alpha$  для элементов  $Z \leq 20$  в работе [13], для  $Z \leq 54$  в [14], для  $Z \leq 92$  в [15], для линий Al  $K_\alpha$ , Mg  $K_\alpha$ , Y  $M_\xi$ , Zr  $M_\xi$ , В  $K_\alpha$ , С  $K_\alpha$ , N  $K_\alpha$ , O  $K_\alpha$ , F  $K_\alpha$ , Со  $L_\alpha$ , Ni  $l_\alpha$ , Cu  $l_\alpha$ , Na  $K_\alpha$ , Ti  $K_\alpha$  для  $Z \leq 100$  в [16], для линий Y  $M_\xi$  и Zr  $M_\xi$  для  $Z \leq 36$  в [17, 18], для линий F  $K_\alpha$  при  $Z \leq 36$  в [18, 19], а для линий Au  $M_\alpha$  и Ag  $L_\alpha$  при  $Z \leq 36$  в [20].

В табл. 2.1 даны относительные значения  $\sigma_{nl}$  (линия  $K2p$  принята за единицу) для наиболее интенсивных линий для  $Z \leq 92$ .

Сводные расчеты величины  $\beta$  опубликованы в [21] (табл. 2.2). В цитированных выше работах [13—21] функции  $\varphi^i(nl)$  и  $\varphi^f$  рассчитывались релятивистским методом Хартри — Фока — Слейтера или методом Хартри—Фока. Использование плоской или ортогонализированной плоской волны в качестве  $\varphi^f$  приводит к искажению как величины  $\sigma_{nl}$ , так и зависимости  $d\sigma_{nl}/d\Omega$  от  $\theta$  [17, 22]. В ряде случаев (обычно при малых значениях  $E_{кин}$ ) величина  $\sigma_{nl}$  существенно зависит от взаимодействия конфигураций [23].

Таким образом, величина  $B$  в формуле (2.1) равна

$$B = K\sigma_{nl}/4\pi [1 + \frac{1}{2}\beta(\frac{3}{2}\sin^2\theta - 1)], \quad (2.20)$$

где  $K$  (см. (2.14) и (2.15)) учитывает потери интенсивности основного максимума линии  $Anl$  за счет сателлитов. Обычно  $K = 0,8 \div 0,9$ , однако имеются также случаи, когда  $K \sim 0,5$ .

**Влияние свойств образца на интенсивность.** Рассмотрим  $N$  фотоэлектронов, направляющихся к поверхности образца. Будем учитывать только неупругие взаимодействия (учет упругих взаимодействий см. в подразд. 2.2 настоящей главы). Пусть  $dN$  — число фотоэлектронов, испытавших неупругое взаимодействие при

Таблица 2.1. Относительные сечения фотоионизации  $\sigma$  и интенсивность рентгеноэлектронных линий (значения для K 2p приняты за единицу)

Уровень, эл.м.нт	Теория		Эксперим.нт		Теория		Эксперимент	
	[16]	[59]	[56]	[54]	[16]	[59]	[54]	
	Mg $K_{\alpha}$				Al $K_{\alpha}$			
1s								
3Li	0,0147	0,0167	0,0257	—	0,0143	0,0148	—	
4 Be	0,0493	0,0257	—	—	0,0470	0,0333	—	
5 B	0,122	0,100	0,120	0,102	0,122	0,0955	0,106	
6 C	0,247	0,157	0,125	—	0,252	0,192	0,215	
7 N	0,440	0,300	0,254	0,366	0,456	0,348	0,368	
8 O	0,710	0,463	0,276	0,563	0,742	0,523	0,599	
9 P	1,06	0,657	0,328	—	1,13	0,803	—	
2s								
11 Na	0,0971	0,103	0,145	0,115	0,107	0,117	0,117	
12 Mg	0,131	0,123	0,181	—	0,146	0,142	0,142	
13 Al	0,170	—	0,189	0,0983	0,191	0,159	0,141	
14 Si	0,213	—	0,210	0,117	0,243	0,182	0,167	
2p								
11 Na	0,0525	—	0,0828	—	0,0489	0,0614	—	
12 Mg	0,0892	—	0,119	—	0,0842	0,0909	—	
13 Al	0,141	0,15	0,134	—	0,135	0,114	—	
14 Si	0,214	0,25	0,263	—	0,205	0,177	—	
15 P	0,309	0,33	—	—	0,300	0,264	0,256	
16 S	0,431	0,41	0,472	0,442	0,421	0,418	0,375	
17 Cl	0,586	0,53	0,581	0,513	0,579	0,582	0,550	
19 K	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	
20 Ca	1,26	1,13	0,950	0,884	1,27	1,18	1,02	
21 Se	1,58	1,20	—	—	1,60	—	1,28	
22 Ti	1,94	1,15	0,888	—	1,99	1,09	—	
23 V	2,36	1,33	0,723	—	2,42	1,45	—	
24 Cr	2,86	1,40	0,894	—	2,95	1,68	—	
25 Mn	3,35	1,55	—	—	3,49	2,32	—	
26 Fe	3,93	1,81	0,782	—	4,12	2,77	—	
27 Co	4,55	2,37	—	—	4,81	3,18	—	
28 Ni	5,22	2,30	0,772	—	5,57	3,77	—	
3p								
24 Cr	0,277	—	0,234	0,215	0,296	—	0,172	
25 Mn	0,331	—	0,256	0,141	0,358	—	0,161	
26 Fe	0,387	—	0,315	0,200	0,419	—	0,222	
27 Co	0,445	—	0,446	0,198	0,485	—	0,256	
28 Ni	0,508	—	0,521	0,278	0,558	—	0,345	
29 Cu	0,568	0,28	0,472	—	0,629	—	—	

Таблица 2.1 (продолжение)

Уровень, элемент	Теория	Эксперимент			Теория	Эксперимент	
	[16]	[59]	[56]	[54]	[16]	[59]	[54]
30 Zn	0,642	0,46	0,591	—	0,716	—	0,488
31 Ga	0,723	0,92	—	—	0,813	—	—
32 Ge	0,811	—	—	—	0,917	—	—
33 As	0,903	—	—	—	1,03	—	—
34 Se	1,00	—	—	—	1,15	—	0,882
35 Br	1,10	—	0,894	—	1,28	—	0,876
3d							
33 As	0,485	0,550	—	—	0,456	—	0,345
34 Se	0,608	0,567	—	0,878	0,577	0,500	0,571
35 Br	0,751	0,700	0,865	0,639	0,716	0,606	—
37 Rb	1,10	—	1,33	—	1,06	—	—
38 Sr	1,30	1,33	—	—	1,27	—	—
39 Y	1,54	—	—	—	1,50	—	—
40 Zr	1,79	1,62	—	2,05	1,76	1,36	1,79
41 Nb	2,09	1,75	—	1,92	2,07	1,67	1,74
42 Mo	2,41	2,10	—	—	2,39	2,27	1,71
43 Te	2,73	—	—	—	2,74	—	—
44 Ru	3,12	1,75	—	—	3,14	—	—
45 Rh	3,53	2,67	—	—	3,57	2,88	—
46 Pd	4,00	3,08	—	—	4,05	3,33	—
47 Ag	4,45	—	3,41	—	4,55	—	—
48 Cd	4,96	5,11	3,82	—	5,08	4,70	—
49 In	5,50	5,43	—	—	5,66	5,15	—
50 Sn	6,09	5,67	3,33	—	6,31	5,91	—
51 Sb	6,73	6,33	—	—	6,98	6,29	—
52 Te	7,38	—	—	—	7,70	—	—
53 I	8,09	6,67	3,06	—	8,68	6,82	—
54 Xe	8,83	—	—	—	19,29	—	—
55 Cs	9,54	—	—	—	10,11	—	—
56 Ba	10,29	7,83	—	—	10,98	9,33	—
4d							
50 Sn	0,633	—	0,960	—	0,677	—	—
51 Sb	0,735	—	—	—	0,792	—	1,04
52 Te	0,843	—	—	—	0,913	—	0,815
53 I	0,958	—	1,11	0,885	1,04	—	—
54 Xe	1,08	—	—	—	1,18	—	—
55 Cs	1,20	—	1,86	—	1,32	—	1,67
56 Ba	1,33	—	2,20	—	1,47	—	1,64
4f							
73 Ta	2,23	—	—	2,17	2,16	—	1,96
74 W	2,52	1,95	2,93	2,18	2,46	—	1,91

Таблица 2.1 (окончание)

Уровень, элемент	Теория	Эксперимент			Теория	Эксперимент	
	[16]	[59]	[56]	[54]	[16]	[59]	[54]
75 Re	2,83	2,43	—	2,53	2,77	—	—
76 Os	3,15	2,43	—	—	3,11	—	—
77 Ir	3,50	—	—	—	3,48	—	4,58
78 Pt	3,88	3,13	—	3,31	3,88	—	2,90
79 Au	4,30	—	4,72	—	4,30	—	—
80 Hg	4,72	4,53	4,43	—	4,73	—	—
81 Tl	5,18	4,67	5,57	—	5,23	—	—
82 Pb	5,65	5,37	5,36	4,93	5,73	—	5,29
83 Bi	6,15	—	—	$4d_{5/2}$ 1,72	6,27	—	5,47
84 Po	6,66	—	—	—	6,63	—	—
85 At	7,24	—	—	—	7,42	—	—
86 Rh	7,81	—	—	—	8,05	—	—
87 Fr	8,37	—	—	—	8,68	—	—
88 Ra	8,97	—	—	—	9,33	—	—
89 At	9,56	—	—	—	10,00	—	—
90 Th	10,17	—	8,43	—	10,69	—	—
91 Pa	10,92	—	—	—	11,52	—	—
92 U	11,61	—	5,41	—	12,30	—	—

прохождении пути  $dl$  в твердом теле. В случае однородного образца величина  $dN$  должна быть пропорциональна  $Ndl$  и обратно пропорциональна средней величине  $\lambda$  свободного пробега фотоэлектрона в данном твердом теле без неупругих столкновений:

$$dN = -Ndl/\lambda = -Ndz/\lambda \sin \alpha. \quad (2.21)$$

Знак минус взят для учета убыли  $dN$  электронов от общего числа  $N$ -электронов, имевших первоначальную энергию  $E_{кин}$ , соответствующую ионизации оболочки  $nl$  атома  $A$ . В результате интегрирования (2.21) имеем

$$N_z = N_0 \exp(-z/\lambda \sin \alpha), \quad (2.22)$$

где  $N_z/N_0$  — доля фотоэлектронов, вышедших из образца (см. рис. 1.4) после прохождения пути  $l = z/\sin \alpha$ .

Поскольку ослабление рентгеновских лучей при прохождении пути порядка  $\lambda$  ничтожно мало, то можно считать, что вся область образца, из которой выходят фотоэлектроны, находится под одинаковым воздействием рентгеновского облучения интенсивности  $I_0$  (см. выше). Следовательно, можно считать, что в объеме  $Sdz$ , находящемся на расстоянии  $z$  от поверхности, при любом  $z$  порядка  $\lambda$  в результате фотоионизации оболочки  $\sigma_{nl}$  имеем  $dN_0$  фотоэлектронов с кинетической энергией  $E_{кин}$ , испускаемых в объем-

Таблица 2.2. Значения  $\beta$

Уровень	z	$\beta^*$	$\beta^{**}$	Линия	z	$\beta^*$	$\beta^{**}$	Линия	z	$\beta^*$	$\beta^{**}$
2p	5	0,19	0,38	4p	35	1,62	1,59	4f	60	1,05	1,02
	10	0,77	0,69		40	1,65	1,63		65	1,06	1,04
	15	1,17	1,09		45	1,68	1,67		70	1,05	1,05
	20	1,39	1,35		50	1,69	1,69		75	1,03	1,04
	25	1,46	1,46		55	1,70	1,70		80	1,00	1,03
	30	1,26	1,40		60	1,69	1,70		85	0,95	1,00
3p	15	1,13	1,05		65	1,67	1,69		90	0,88	0,95
	20	1,35	1,28		70	1,65	1,68		95	0,75	0,89
	25	1,49	1,43		75	1,61	1,65		100	0,66	0,81
	30	1,56	1,52		80	1,55	1,62		5p	65	1,73
	35	1,60	1,58		85	1,46	1,56	70		1,72	1,73
	40	1,61	1,61		90	1,28	1,47	75		1,72	1,73
	45	1,59	1,61		95	0,93	1,33	80		1,71	1,72
	50	1,52	1,58		4d	40	1,22	1,16		85	1,70
	55	1,30	1,44	45		1,27	1,23	90		1,69	1,71
	60	—	1,19	50		1,31	1,28	95	1,67	1,70	
3d	25	0,90	0,83	55		1,33	1,32	100	1,65	1,69	
	30	1,04	0,98	60		1,33	1,33	5d	75	1,34	1,35
	35	1,14	1,10	65		1,31	1,33		80	1,33	1,35
	40	1,19	1,16	70	1,27	1,31	85		1,31	1,35	
	45	1,21	1,20	75	1,24	1,27	90		1,29	1,34	
	50	1,17	1,20	80	1,15	1,23	95		1,26	1,32	
	55	1,04	1,14	85	1,04	1,16	100		1,23	1,31	
	60	0,72	0,97	90	0,87	1,06	6p	85	1,72	1,74	
	65	—	0,62	95	0,63	0,91		90	1,72	1,74	
	4d	40	1,22	1,16	100	0,24		0,69	95	1,72	1,74
45		1,27	1,23	5d	75	1,34		1,35	100	1,72	1,73
50		1,31	1,28		80	1,33	1,35				
55		1,33	1,32		85	1,31	1,35				
60		1,33	1,33		90	1,29	1,34				
65		1,31	1,33		95	1,26	1,32				
70	1,27	1,31	100		1,23	1,31					

\* Для линии Mg K $\alpha$ . \*\* Для линии Al K $\alpha$ .

ный угол  $\Omega_0$  за единицу времени:

$$dN_0 = \mathcal{Y} (d\sigma_{nl}/d\Omega) \Omega_0 n S dl, \quad (2.23)$$

где  $n$  — число атомов А в единице объема;  $\mathcal{Y}$  — число фотонов, падающих в секунду на единицу площади.

Согласно (2.22) поверхности образца из общего числа  $dN_0$  фотоэлектронов достигает лишь  $dN_z$  электронов без неупругих столкновений:

$$dN_z = D \exp(-z/\lambda \sin \alpha) dz, \quad (2.24)$$

где  $D = \mathcal{Y} (d\sigma_{nl}/d\Omega) \Omega_0 n S$ .

Рассмотрим следующие случаи:

а) полубесконечный образец. Число электронов  $N$ , вышедших из образца, можно получить интегрированием (2.24) по  $z$  от нуля до бесконечности:

$$N = D\lambda \sin \alpha; \quad (2.25)$$

б) слой толщиной  $t$ . Интегрирование (2.24) ведется по  $z/\sin \alpha$  от нуля до  $t/\sin \alpha$ :

$$N = D [1 - \exp(-t/\lambda \sin \alpha)] \sin \alpha; \quad (2.26)$$

в) полубесконечный образец под сплошным слоем толщиной  $t$ . На основе (2.25) и (2.22) для фотоэлектронов от образца имеем

$$N = D\lambda_1 \exp(-t/\lambda_2 \sin \alpha) \sin \alpha, \quad (2.27)$$

где  $\lambda_{1(2)}$  — длина свободного пробега фотоэлектрона в образце (слое);

г) полубесконечный образец, частично покрытый слоем толщиной  $t$ . Для этого образца имеем

$$N = D\lambda_1 [1 - k + k \exp(-t/\lambda_2 \sin \alpha)] \sin \alpha, \quad (2.28)$$

где  $k$  — часть поверхности образца, покрытая поверхностным слоем.

Для слоя

$$N = D(1 - k)[1 - \exp(-t/\lambda_2 \sin \alpha)] \sin \alpha; \quad (2.29)$$

д) наличие градиента концентраций. До сих пор в формуле (2.23) полагалось  $n = \text{const}$ . В качестве примера рассмотрим случай  $n = n_0 - bz$ , причем  $n = 0$  при  $z = s\lambda$ , т. е.  $n = n_0(1 - z/s\lambda)$ . Если  $\lambda$  не зависит от  $z$ , то для образца (интегрируя (2.24) от нуля до  $s\lambda$ ) имеем

$$N = D/n n_0 \lambda \sin \alpha \{1 + \sin \alpha / s [\exp(-s/\sin \alpha) - 1]\}, \quad (2.30)$$

$$N \rightarrow 0 \text{ при } s \rightarrow 0 \text{ и } N \rightarrow D/n n_0 \lambda \text{ при } s \rightarrow \infty.$$

В принципе легко рассчитать  $N$  и для других видов  $n = f(z)$  (см., например, [24]). Итак,

$$C = (N/D) n. \quad (2.31)$$

С учетом (2.1), (2.7), (2.20), (2.31) легко получить формулы для интенсивности рентгеноэлектронных линий. Например, для полубесконечного образца

$$I_1 = \mathcal{Y}_0 A_0 \Omega_0 f(E_{\text{кин}}) F(E_{\text{кин}}) \times \\ \times K \frac{\sigma_{\text{нл}}}{4\pi} [1 + \frac{1}{2}\beta (\frac{2}{3} \sin^2 \theta - 1)] n \lambda (\alpha \geq \alpha_{\text{min}}), \quad (2.32)$$

$$I'_1 = I_1 \sin \alpha / \sin \alpha_{\text{min}} \quad (\alpha \leq \alpha_{\text{min}}).$$

Для пленки толщиной  $t$

$$I_2 = I_1 [1 - \exp(-t/\lambda_2 \sin \alpha)] \quad (\alpha \geq \alpha_{\text{min}}), \\ I'_2 = I_2 \sin \alpha / \sin \alpha_{\text{min}} \quad (\alpha \leq \alpha_{\text{min}}). \quad (2.33)$$

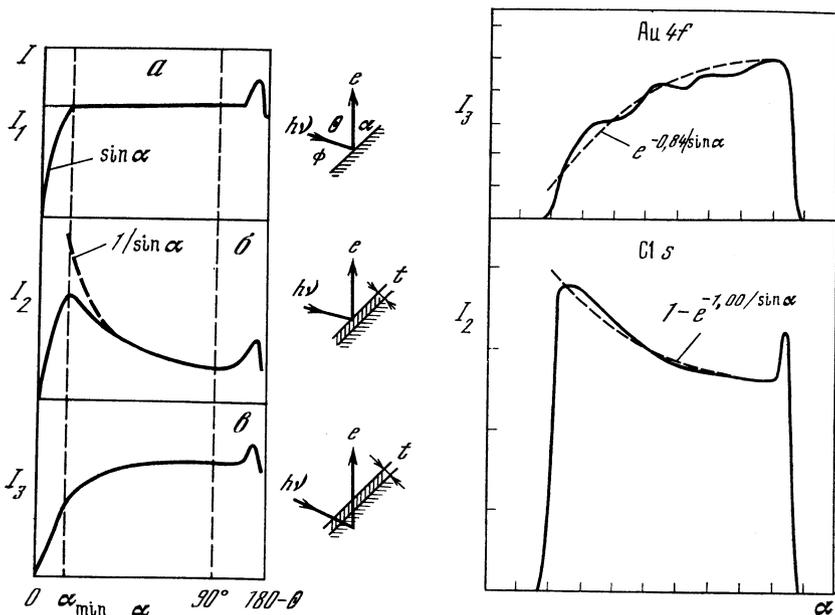


Рис. 2.1. Теоретическая зависимость  $I_i$  от угла  $\alpha$

Рис. 2.2. Зависимость экспериментальных интенсивностей линий Au 4f и C 1s (сплошная линия) от угла  $\alpha$  для монокристалла Au, покрытого углеродсодержащей пленкой

Штриховая кривая — представление экспериментальных данных в виде (2.34) для Au 4f и в виде (2.33) для C 1s

Для полубесконечного образца, покрытого сплошной пленкой толщиной  $t$ :

$$\begin{aligned}
 I_3 &= I_1 \exp(-t/\lambda_2 \sin \alpha) & (\alpha \geq \alpha_{\min}), \\
 I_3' &= I_3 \sin \alpha / \sin \alpha_{\min} & (\alpha \leq \alpha_{\min}).
 \end{aligned}
 \tag{2.34}$$

Зависимость  $I$  от  $\alpha$  согласно теоретическим предсказаниям представлена на рис. 2.1 [1]. В случае сплошного образца (рис. 2.1, а) при  $\alpha < \alpha_{\min}$  эффективная площадь постоянна (2.4) и в соответствии с (2.25) и (2.32)  $I$  растет как  $\sin \alpha$ . При  $\alpha > \alpha_{\min}$  величина  $I$  не зависит от  $\alpha$  (за исключением области малых углов  $\Phi$ , см. выше). Поверхностный слой толщиной  $t$  (рис. 2.1, б) и сплошной образец под слоем толщиной  $t$  (рис. 2.1, в) при  $\alpha > \alpha_{\min}$  дают интенсивности, сумма которых приблизительно постоянна и слабо зависит от  $\alpha$ . Экспериментальные данные качественно согласуются с этими результатами (рис. 2.2 [1]), однако более детальный анализ показывает, что теоретические формулы выведены при ряде предположений (например, абсолютно гладкая поверхность, отсутствие упругого рассеяния и др.), которые трудно выполнить практически. Кроме того, сравнительно

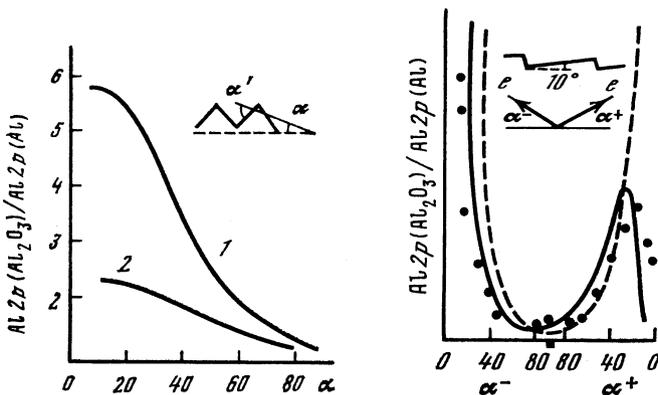


Рис. 2.3. Теоретическая зависимость интенсивностей линии Al 2p от металла и окисной пленки от угла  $\alpha$  при вылете фотоэлектронов перпендикулярно (2) и параллельно (1) направлению борозд на поверхности

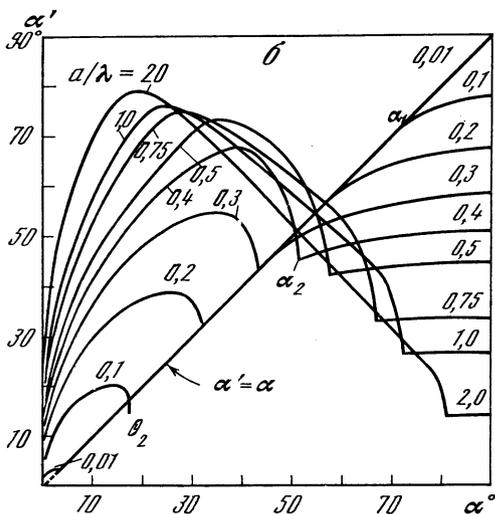
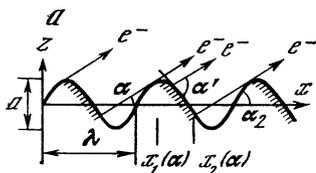
Рис. 2.4. Зависимость интенсивностей линии Al 2p от металла и окисной пленки от углов  $\alpha^-$  и  $\alpha^+$

Сплошная линия — теория для профильного образца, штриховая — теория для гладкого образца. Точки — экспериментальные данные для профильного образца

невысокая точность экспериментальных данных позволяет аппроксимировать экспериментальные данные различными наборами  $t/\alpha$  в зависимости от используемой формулы (2.33), (2.34) или их отношения [24] (см. следующий подраздел).

В заключение кратко остановимся на влиянии шероховатости образца на интенсивность рентгеноэлектронных линий. Для сплошного образца без слоя загрязнений интенсивность от шероховатости не зависит, поскольку проекция любой поверхности на щель спектрометра равна  $A_0/\sin \alpha$  при  $\alpha > \alpha_{\min}$ . Если, однако,

Рис. 2.5. Зависимость профиля поверхности (а) и взаимосвязи  $\alpha$  и  $\alpha'$  (б) от  $a/\lambda$



рассматривать отношения интенсивностей от субстрата, покрытого пленкой адсорбата, к интенсивности сигнала адсорбата, то отношение наряду с зависимостью от  $\alpha$  должно быть чувствительно к профилю поверхности [4]. Рассмотрим простейший пример образца, который представляет собой металлический алюминий, покрытый пленкой  $Al_2O_3$ . Образец полировался таким образом, что на нем возникли микрорвы в определенном направлении. Измерялось отношение интенсивностей  $Al\ 2p$  (окисел)/ $Al\ 2p$  (металл) для двух направлений: параллельно «рвам» (1) и перпендикулярно их направлению (2) в зависимости от угла  $\alpha$  между поверхностью и выходом фотоэлектрона (рис. 2.3) [4]. Оказалось, что в первом случае измеряемое отношение интенсивностей заметно выше, чем во втором. Объясняется это тем, что во втором случае угол выхода фотоэлектронов  $\alpha'$  на боках «рвов» заметно больше угла  $\alpha$  между средней поверхностью и выходом фотоэлектронов, что способствует усилению сигнала  $Al\ 2p$  (металл) (см. (2.34)). Теоретические результаты хорошо согласуются с экспериментальными.

Рассмотрим еще один пример (рис. 2.4) [4]. В этом случае также изучалось отношение интенсивностей  $Al\ 2p$  (окисел)/ $Al\ 2p$  (металл) для образца с профилем, указанным на рис. 2.4. Измерялись интенсивности фотоэлектронов в двух направлениях отсчета  $\alpha^-$  и  $\alpha^+$  (см. рис. 2.4). При выходе электрона в направлении  $\alpha^-$  измеряемое отношение должно вести себя качественно близко к случаю идеального гладкого образца, т. е. увеличиваться при уменьшении  $\alpha^-$ . При уменьшении  $\alpha^+$  должно наблюдаться два процесса: с одной стороны, рост измеряемого отношения согласно (2.34), с другой стороны, при углах, близких к  $10^\circ$ , излучение может идти только от боковых стенок решетки, что соответствует углу  $\alpha' \sim 90^\circ$  и увеличивает интенсивность линии металла (см. (2.34)). Вследствие этого измеряемое отношение имеет в области  $\alpha^+$  максимум. Экспериментальные данные хорошо согласуются с расчетом [4].

Необходимо также отметить, что в случае макроскопических шероховатостей на поверхности необходимо также учитывать и экранировку рентгеновского излучения. При малых шероховатостях достаточно ограничиться учетом изменения среднего угла выхода вследствие экранировки фотоэлектронов. В качестве примера [1] рассмотрим синусоидальную поверхность (рис. 2.5, а) с периодом  $\lambda$  и амплитудой  $a$ . В зависимости от отношения  $a/\lambda$  и угла  $\alpha$  средний угол выхода фотоэлектрона  $\alpha'$  может быть как больше, так и меньше угла  $\alpha$ . Вследствие этого эффективная толщина выхода фотоэлектрона в исследуемом образце ( $\lambda \sin \alpha'$ ) может быть заметно больше, чем для гладкого образца ( $\lambda \sin \alpha$ ) при малых значениях  $\alpha$  (рис. 2.5, б). При обычных углах выхода фотоэлектронов ( $\alpha \sim 45^\circ$ ) отношение  $\sin \alpha' / \sin \alpha$  близко к единице, следовательно, обычная оценка глубины выхода  $\lambda \sin \alpha$  достаточно точна.

## 2.2. Длина свободного пробега фотоэлектрона в твердом теле

При прохождении фотоэлектрона через твердое тело он может испытывать упругие и неупругие взаимодействия, связанные с ионизацией или возбуждением валентных и внутренних электронов, а также с возбуждением объемных и поверхностных плазмонов. Если обозначить сечение неупругого и упругого рассеяния электрона атомом через  $\sigma_n$  и  $\sigma_e$  и пренебречь эффектом взаимодействия атомов в твердом теле, то длины свободного пробега  $\lambda_n$  и  $\lambda_e$  равны

$$\lambda_n = M / (\sum (i) \delta_n^i) \rho N, \quad \lambda_e = M / (\sum (i) \sigma_e^i) \rho N, \quad (2.35)$$

где  $M$  — молекулярная или атомная масса;  $\sigma^i$  — соответствующие сечения атомов, входящих в молекулу (твердое тело);  $\rho$  — плотность;  $N$  — число Авогадро.

Величины  $\lambda$  можно выразить также в единице монослоев  $\lambda_m$  или в единицах  $\text{мг}/\text{м}^3$  ( $\lambda_d$ ) [25]:

$$\lambda_m = \lambda/a, \quad \lambda_d = 10^{-3} \rho \lambda. \quad (2.36)$$

Здесь  $a^3 = (M/\rho n N) \cdot 10^{24}$ , причем  $\lambda$  выражено в  $10^{-7}$  см,  $\rho$  — в  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $n$  — число атомов в молекуле.

Общая длина свободного пробега  $\lambda_t$  равна

$$1/\lambda_t = 1/\lambda_n + 1/\lambda_e. \quad (2.37)$$

Рассмотрим сначала величины  $\alpha_n$ . Поскольку эффекты упругого рассеяния до последнего времени [26—29] при изучении рентгеноэлектронных спектров не учитывались, то величины  $\lambda$ , фигурирующие в формулах предыдущего подраздела, отождествляются с  $\lambda_n$ . В настоящее время в основном применяются следующие три метода определения  $\lambda_n$ . Некоторые менее распространенные методы описаны в обзоре [30].

Метод изменения толщины пленки [31] основан на нанесении пленки на субстрат; толщина пленки  $t$  определяется, например, по увеличению массы (с помощью кварцевого резонатора). Согласно формуле (2.34) имеем

$$\lambda = t/\sin \alpha \ln (I_\infty/I_3), \quad (2.38)$$

где  $I_\infty = I_1$  — интенсивность субстрата без пленки (см. (2.34)). Определение отношения  $I_\infty/I_2$  при различных  $t$  также позволяет найти  $\lambda$ ; в частности, на основе (2.33) имеем

$$\lambda = t/\sin \alpha (\ln I_\infty/I_2 - 1). \quad (2.39)$$

Метод угловой зависимости также основан на формулах (2.38) и (2.39), но в этом случае толщина пленки  $t$  остается постоянной, а изменяется  $\alpha$ . Обычно  $\lambda$  с помощью формул (2.38) и (2.39) находят графически или методом наименьших квадратов [24].

Третий метод [32] основан на измерении относительных интенсивностей рентгеноэлектронных линий от двух сплошных образ-

Таблица 2.3. Значения  $a$  и  $b$  в формуле (2.41)

$Z$	$a$	$-b$	$Z$	$a$	$-b$	$Z$	$a$	$-b$	$Z$	$a$	$-b$
3	4,97	1,23	25	19,7	2,87	41	14,2	2,37	57	9,47	1,60
4	11,7	2,32	26	21,1	3,00	42	16,9	2,56	72	11,4	2,14
5	10,8	2,70	27	22,8	3,14	43	18,5	2,72	73	13,8	2,40
6	18,3	2,95	28	23,7	3,21	44	19,9	2,85	74	16,2	2,58
7	4,66	1,05	29	23,6	3,21	45	20,6	2,94	75	18,3	2,71
11	4,84	1,25	30	21,1	3,10	46	20,6	2,98	76	19,1	2,86
12	7,74	1,77	31	17,3	2,00	47	19,5	2,95	77	19,4	2,95
13	10,2	2,16	32	14,0	2,22	48	17,4	2,81	78	19,4	2,96
14	10,7	2,19	33	13,7	1,69	49	14,0	1,80	79	19,6	2,95
19	3,55	0,820	34	11,9	2,25	50	12,9	2,04	80	16,6	2,71
20	6,67	1,48	35	9,58	2,46	51	12,4	2,18	81	13,4	1,62
21	9,92	1,94	37	3,51	0,71	52	12,0	2,22	82	13,2	1,97
22	13,2	2,28	38	5,55	1,24	53	10,0	2,08	83	12,0	2,02
23	16,5	2,54	39	8,52	1,71	55	3,20	0,57			
24	19,0	2,74	40	11,5	2,16	56	5,59	1,15			

Примечание.  $Z$  — порядковый номер элемента.

цов. На основе формулы (2.32), если пренебречь некоторыми менее существенными множителями, для отношения интенсивностей от двух образцов (1 и 2) имеем

$$I(1)/I(2) = \lambda_1 \sigma_1 f_1(E_{\text{кин}}) / \lambda_2 \sigma_2 f_2(E_{\text{кин}}). \quad (2.40)$$

Из этого выражения можно найти  $\lambda_1$ , если воспользоваться теоретическими или эмпирическими оценками  $\sigma_1/\sigma_2$  и если известно  $\lambda_2$ .

Прежде чем перейти к анализу экспериментальных значений, кратко остановимся на теоретических расчетах  $\lambda_n$ . Простейший вариант расчета  $\sigma_n$  заключается в пренебрежении взаимодействием атомов в твердом теле и использовании значений  $\sigma_i$  для свободных атомов (см. формулу (2.35)). Обширные расчеты величин  $\sigma_n$  в борновском приближении практически для всех свободных атомов приведены в работах [33—35]. В этих работах рассматривается также взаимосвязь сечений фотоионизации оболочек  $A_{nl}$  с сечением неупругого рассеяния электронов. Рассчитанные значения  $\sigma_n$  обычно сравнительно хорошо согласуются с экспериментальными данными для свободных атомов. Отметим также, что расчеты  $\sigma_n$  можно проводить по полуэмпирической формуле, предложенной в работе [36].

В работах [30, 37—40] рассчитывались значения  $\lambda_n$  с учетом специфики электронного строения твердого тела. Правда, как правило, валентные электроны рассматривались в приближении свободного электронного газа. Наиболее полные таблицы значений

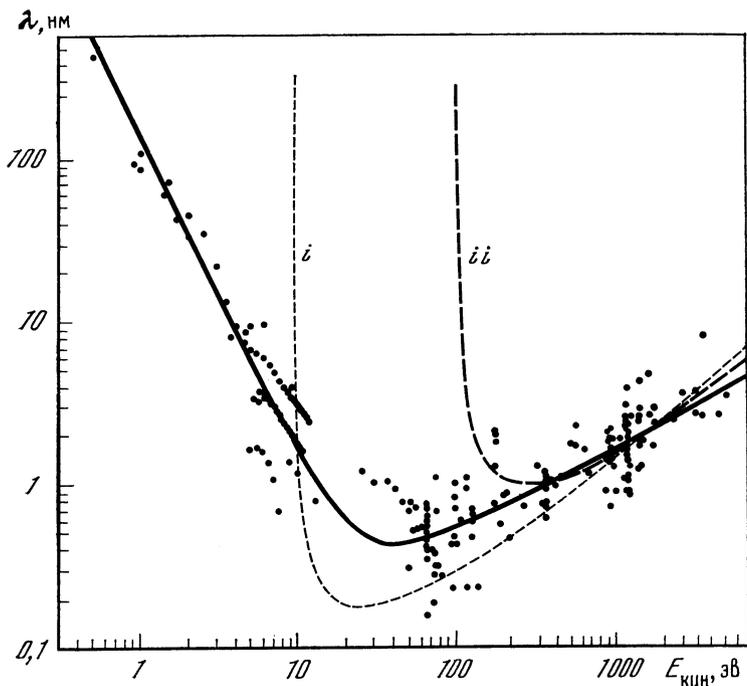


Рис. 2.6. Зависимость  $\lambda$  от  $E_{\text{кин}}$

Точки — экспериментальные данные для различных элементов. Сплошная линия — среднестатистическая «универсальная» кривая. Линия *i* соответствует средним значениям  $a$  и  $b$  в соотношении (2.41) а линия *ii* — значениям  $a$  и  $b$  в (2.41), дающим лучшее согласие с экспериментом при  $E_{\text{кин}} > 150$  эВ

для  $\lambda$  приведены в работе [38], в которой получена формула

$$\lambda = E_{\text{кин}}/a (\ln E_{\text{кин}} + b), \quad (2.41)$$

где  $E_{\text{кин}}$  — кинетическая энергия фотоэлектрона, эВ;  $a$  и  $b$  — постоянные, приведенные в табл. 2.3;  $\lambda$  — в Å. Формула (2.41) справедлива при  $E_{\text{кин}} > 200$  эВ. Согласно расчетам [38, 39], основной вклад в величину  $\sigma_n$  вносит рассеяние на валентных электронах. Например, вклад внутренних электронов составляет 14, 12 или 9% в общую величину  $\sigma_n$  для металлического алюминия при  $E_{\text{кин}} = 10\,000, 1000$  и 500 эВ соответственно [39]. Согласно расчету [38],  $\lambda$  обычно убывает для элементов вдоль периода и возрастает в группах сверху вниз. Например, при  $E_{\text{кин}} = 1000$  эВ  $\lambda = 36,5; 25,1; 20,5; 19,6$  Å для Na, Mg, Al, Si и  $\lambda = 25,1; 27,6; 31,7; 31,0$  Å для Mg, Ca, Sr, Ba. Величина  $\lambda$  [38] увеличивается с  $E_{\text{кин}}$  приблизительно по закону  $\lambda \sim E_{\text{кин}}^{0,77}$  для  $E_{\text{кин}}$  вблизи 700 эВ [25]. Согласно теоретической работе [41], при малых значениях  $E_{\text{кин}}$  справедливо соотношение

$$\lambda \sim E_{\text{кин}}^{-2}, \quad (2.42)$$

т. е.  $\lambda$  уменьшается с увеличением  $E_{\text{кин}}$  при малых значениях  $E_{\text{кин}}$ . Следовательно, согласно теории должен наблюдаться минимум значений при некоторых значениях  $E_{\text{кин}}$ . Этот минимум действительно проявляется как для экспериментальных значений  $\lambda$  [25], так и для  $\lambda_n$  для свободных атомов (при  $E_{\text{кин}} \sim 50$  эВ).

К настоящему времени определено несколько сотен значений  $\lambda$  при разных  $E_{\text{кин}}$  различных элементов (см. обзор [25] и некоторые последние работы [42—49]). Экспериментальные данные подтверждают наличие минимума  $\lambda$  при  $E_{\text{кин}} = 30 \div 100$  эВ. На рис. 2.6 [25] приведены данные для  $\lambda_n$  различных элементов и неорганических соединений. Из результатов видно, что приблизительно имеется «универсальная зависимость» [30]  $\lambda_n$  от  $E_{\text{кин}}$  (правда, даже в логарифмическом масштабе видна разница в обеих кривых для элементов и неорганических соединений). Если учесть большой разброс экспериментальных значений  $\lambda$ , определенных различными авторами, а также неопределенность теоретических предпосылок, использованных при измерениях (см. ниже), то в настоящее время вполне уместен статистический подход [25] для определения  $\mu$  в зависимости от  $E_{\text{кин}}$ . В обзоре [25] на основе статистической обработки экспериментального материала предложены следующие формулы для определения  $\lambda_i$  ( $i = n, m, d$ ):

$$\lambda_i = A_i/E_{\text{кин}}^2 + B_i E_{\text{кин}}^{1/2} \quad (\text{для всех } E_{\text{кин}}), \quad (2.43)$$

$$\lambda_i = B_i E_{\text{кин}}^{1/2} \quad (E > 150 \text{ эВ}), \quad (2.44)$$

где  $A$  и  $B$  даны в табл. 2.4 (параметр  $B$  одинаков для формул (2.43) и (2.44)).

В табл. 2.4 приведены число  $N$  значений  $\lambda$ , использованных при статистической обработке, и среднее стандартное отклонение  $\delta$  для величины  $\ln \lambda$ . Параметры  $A$  и  $B$  различны для элементов, неорганических и органических соединений. Значения  $\lambda$ , рассчитанные по формулам (2.43) и (2.44), лучше согласуются с имеющимися экспериментальными данными, чем рассчитанные по формуле (2.41) [25]. Отметим, что в работе [48] предложена линейная зависимость  $\lambda$  от  $E_{\text{кин}}$  для большого числа галогенидов.

Необходимо иметь в виду, что экспериментальные значения  $\lambda$  в силу несовершенства применяемых методик определены со сравнительно низкой точностью. Например, при использовании метода изменения толщины пленки при малых толщинах пленки трудно контролировать равномерность покрытия и достаточно точно определить толщину. Особенно чувствителен ко всякого рода отклонениям метод, основанный на измерении угловой зависимости интенсивности [24]. Остановимся на результате анализа возможных ошибок. В табл. 2.5 приведены определенные значения  $t/\lambda$  по экспериментальным данным работ [24, 50—52]. Величины  $t/\lambda$  определялись на основе угловой зависимости тремя методами, соответствующими формулам (2.39) (I), (2.38) (II) и формуле, которую можно получить путем деления (2.33) на выражение (2.34) (III). Отрицательные значения  $t/\lambda$  являются артефактом приме-

Таблица 2. 4. Параметры  $A_i$  и  $B_i$  в уравнениях (2.43) (2.44)

Материал	N	$\lambda_n, \text{Å}$		$\lambda_m$		$\lambda_d, \text{мг/м}^2$	
		$B_n$	$\delta$	$B_m$	$\delta$	$B_d$	$\delta$
Аu	22	0,54	1,30	0,209	1,30	1,036	1,30
Элементы	102	0,54	1,47	0,210	1,38	0,336	2,23
Неорганические соединения	52	0,96	1,70	0,365	1,47	0,298	1,56
Органические соединения	57	0,87	2,12			0,110	2,10
Адсорбированные газы	3	0,64	1,98				

Материал	N	$\lambda_n, \text{Å}$		$\lambda_m$		$\lambda_d, \text{мг/м}^2$	
		$A_n \cdot 10^{-3}$	$\delta$	$A_m$	$\delta$	$A_d$	$\delta$
Аu	82	1,77	1,48	688	1,48	3400	1,48
Элементы	215	1,43	1,57	538	1,59	2220	2,44
Неорганические соединения	59	6,41	1,70	2170	1,48	3630	1,53
Органические соединения	61	0,031	2,07			49	2,05

Таблица 2.5. Зависимость величин  $t/\lambda$  от метода

Метод	[50]	[51]	[52]	[24]
I	0,67	0,43	0,41	1,16
II	0,28	0,33	0,02	0,37
III	-0,02	0,09	-0,36	-0,11

няемой математической обработки [24], и следует обращать внимание лишь на ход изменения величин  $\lambda$  от метода. Полученные результаты указывают на уменьшение определяемых величин  $t/\lambda$  при переходе I  $\rightarrow$  II  $\rightarrow$  III, несмотря на использование одних и тех же экспериментальных данных. Более того, сами величины оказались зависящими от диапазона углов  $\alpha$ , используемых для определения  $t/\lambda$ . Полученные величины  $t/\lambda$  могут различаться в отдельных работах. Следует обращать внимание только на зависимость от метода в рамках одной работы.

Эти факты указывают, что теоретические формулы, используемые для анализа экспериментальных данных по угловой зависимости интенсивностей, не являются достаточно адекватными. В работе [24] были исследованы влияние неполного покрытия субстрата, наличие градиента концентраций, шероховатости поверхности на величину  $t/\lambda$ , определяемую по упрощенным формулам типа (2.38) и (2.39), которые эти факторы не учитывают. Анализ показал, что в этом случае действительно  $t/\lambda$  должно иметь различные значения для разных методов и зависеть от диапазона используемых значений  $\alpha$ . Наблюдаемую зависимость значений  $t/\lambda$  от метода и среднего значения  $\alpha$  можно объяснить согласно этому анализу наличием шероховатостей на поверхности.

В работе [42] проведено определение  $\lambda$  для арахидата кадмия (соль кадмия органической кислоты CdAA) тремя основными методами, рассмотренными выше. Методом измерения толщины пленки при постоянном угле  $\alpha$  получено  $\lambda = 51 \text{ \AA}$  при  $E_{\text{кин}} = 1402 \text{ эВ}$  (линия Au 4f). Методом изменения угла  $\alpha$  при постоянном  $t$  для этой же линии согласно формуле (2.34) найдены значения от 120 до 42  $\text{\AA}$  при изменении угла  $\alpha$  от 10 до 55°. Эта сильная зависимость от угла объясняется тем, что субстрат не был полностью покрыт Cd AA. Если долю незакрытого субстрата обозначить  $K$ , то интенсивность от субстрата дается формулой

$$I = KI_{\infty} + (I - K) I_3, \quad (2.45)$$

где  $I_3$  приведено в формуле (2.34), а  $I_{\infty}$  — интенсивность субстрата без пленки.

Очевидно, что при малых  $\alpha$  вклад  $I_{\infty}$  в  $I$  велик, и это должно приводить согласно (2.45) и (2.34) к росту  $\lambda$ . Чтобы уменьшить зависимость  $\lambda$  от  $\alpha$ , авторы [42] предположили, что  $K$  составляет около 1% для одного и 4% для другого образца. В этом случае диапазон  $\lambda$  при изменении  $\alpha$  от 20 до 55° составляет 42—34  $\text{\AA}$ . При использовании первого метода, учитывая  $K$ , значение  $\lambda$  уменьшается с 51 до 41  $\text{\AA}$ . Кроме коэффициента  $K$ , существенную роль при увеличении кажущегося значения  $\lambda$  при малых  $\alpha$  играет также шероховатость поверхности (см. предыдущий подраздел).

При измерении относительных интенсивностей образцов CdAA, Au и Ag для  $\lambda$  в CdAA в зависимости от выбора параметров в уравнении (2.40) получены значения от 40 до 57  $\text{\AA}$ . Таким образом, результаты работы [42] довольно наглядно демонстрируют, что в настоящее время эксперимент не позволяет достаточно точно определить значения  $\lambda$ . Более того, выбор значения  $K$  в формуле (2.45) довольно субъективен. Наряду с чисто экспериментальными трудностями следует отметить два принципиальных момента, связанных с величинами  $\lambda$  в формулах для интенсивности рентгеноэлектронных спектров.

Во-первых, в связи с зависимостью возбуждения объемных и поверхностных плазмонов от расстояния фотоэлектрона до поверхности величина  $\lambda$  может также зависеть от этого расстояния. Оценки [53] показывают, что это существенно лишь на расстоя-

ниях в несколько ангстрем от поверхности: в основном изменения вероятности возбуждения объемных и поверхностных плазмонов компенсируют друг друга. Величина  $\lambda$  начинает уменьшаться на расстоянии около 2—4 Å от поверхности, но не падает до нуля на поверхности. Величина  $\lambda$  не равна нулю на расстоянии еще нескольких ангстрем, причем это расстояние определяется быстрой убывания электронной плотности.

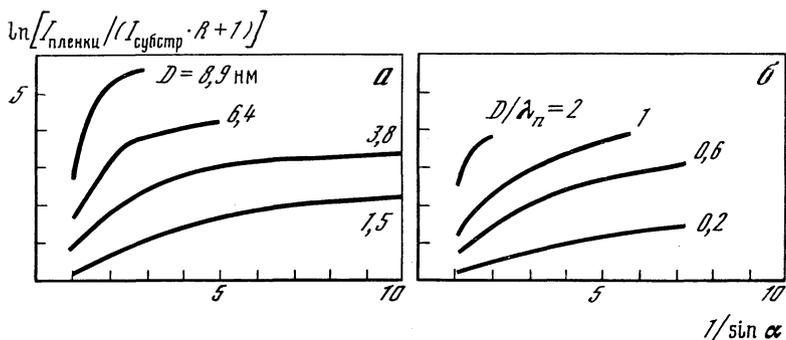
Во-вторых, приведенные выше зависимости, связывающие  $\lambda$  и  $I$ , получены без учета упругого рассеяния. Однако сечение упругого рассеяния примерно равно сечению неупругого рассеяния и, следовательно, должно заметно влиять на путь фотоэлектрона в твердом теле. Расчет интенсивности  $I$  с учетом упругого рассеяния методом Монте-Карло проведен в работах [26—28]. Остановимся на основных результатах.

**Плоский полубесконечный образец.** Расчет показал, что учет упругого рассеяния приводит к изотропизации углового распределения фотоэлектронов, что формально эквивалентно уменьшению  $\beta$  (см. (2.19)). При малых углах  $\theta$  между рентгеновским излучением и вылетом фотоэлектронов экспериментальная интенсивность выше, а при больших углах  $\theta$  ниже, чем рассчитанная по формуле (2.19) без учета упругого рассеяния электронов. Это может приводить к увеличению или уменьшению значений  $\lambda$ , если выражение (2.40) использовать для определения величины  $\lambda$ . Правда, этот эффект при  $\theta = 90^\circ$  невелик.

**Образец, покрытый пленкой толщиной  $t$ .** Согласно расчету интенсивность  $I_z$  линии субстрата вследствие упругого рассеяния обычно уменьшается, причем относительный эффект увеличивается с  $t$ . Однако при малых значениях угла  $\alpha$  выхода фотоэлектрона наблюдается обратная картина. При использовании формулы (2.38) для различных  $t$  и фиксированного  $\alpha$  при углах  $\alpha > 60^\circ$  формальная величина  $\lambda$  меньше, а при  $\alpha < 60^\circ$  больше истинной. Эффект составляет около 20%. Подчеркнем, что рассчитанные интенсивности фотоэлектронов  $I$  с учетом упругого рассеяния и, следовательно, экспериментальные данные можно с достаточной точностью представить в виде (2.34), однако величина  $\lambda$  в формальном выражении (2.34) (обозначим ее  $\lambda_f$ ) не совпадает со значением  $\lambda_n$  для свободного пробега электронов без неупругих столкновений. Поскольку

$$\lambda_f^{-1} = \lambda_n^{-1} + a\lambda_e^{-1},$$

где  $\lambda_e$  — длина свободного пробега без упругих столкновений и коэффициент  $a$  учитывает вклад упругих столкновений, обычно справедливо  $\lambda_f < \lambda_n$ . Если формулу (2.38) использовать для определения  $\lambda$  при фиксированном значении  $t$  и различных  $\alpha$ , то расчет показывает, что величина  $\lambda$  будет изменяться с  $\alpha$ . В частности, рассмотренные выше результаты работы [42] по зависимости  $\lambda$  от  $\alpha$  по крайней мере частично объясняются эффектами упругого рассеяния.



**Рис. 2.7.** Зависимость  $\ln [I_{\text{SiO}_2} / (I_{\text{Si-0,672}} + 1)]$  от угла выхода  $\theta$  для различных толщин  $D$  пленки  $\text{SiO}_2$  на  $\text{Si}$

*a* — эксперимент; *б* — расчет методом Монте-Карло;  $\lambda_{\text{п}}$  — длина свободного пробега без неупругого рассеяния

Величину  $\lambda$  часто также рассчитывают на основе отношения интенсивностей субстрата  $I_3$  (2.34) и пленки  $I_2$  (2.33):

$$I_2/I_3 = R [1 - \exp(-t/\lambda \sin \alpha)] \exp(t/\lambda \sin \alpha), \quad (2.46)$$

где  $R$  — отношение интенсивности от бесконечно толстой пленки к интенсивности чистого субстрата.

В работе [29] было экспериментально получено угловое распределение фотоэлектронов для образца кремния, покрытого слоями окисла различной толщины  $t$ . На рис. 2.7, *a* представлена зависимость  $\ln (I_2/I_3R + 1)$  от  $1/\sin \alpha$ , взятая из работ [24, 29]. Отличие от линейной зависимости, которая следует из формулы (2.46), а также зависимость  $\lambda$  от  $\alpha$  объяснялись несовершенством поверхности образца. На рис. 2.7, *б* представлена зависимость  $\ln (I_2/I_3R + 1)$ , причем  $I_2$  и  $I_3$  рассчитаны методом Монте-Карло. Качественное соответствие между рис. 2.7, *a* и *б* довольно очевидно, следовательно, наблюдаемую на рис. 2.7, *a* зависимость можно также объяснить эффектами упругого рассеяния.

Таким образом, в настоящее время надежные точные экспериментальные данные по величинам  $\lambda$  практически отсутствуют. Тем не менее порядок величин, качественная зависимость от  $E_{\text{кин}}$  и от положения элемента в периодической системе известны достаточно хорошо. Учитывая неопределенность и сравнительно низкую точность экспериментальных значений, в настоящее время для оценки величин рекомендуем пользоваться результатами статистической обработки, приведенной в работе [25] (см. выше). В тех случаях, когда существенную роль играет зависимость  $\lambda$  от положения элемента в периодической системе, можно воспользоваться расчетами [33—35, 38].

### 2.3. Количественный анализ поверхности твердых тел

Как следует из предыдущего подраздела, длина свободного пробега фотоэлектрона в твердом теле при  $E_{\text{кин}} \sim 1000$  эВ составляет около 15—40 Å. Поскольку интенсивность рентгеноэлектронной линии в зависимости от расстояния  $z$  исследуемого объема до поверхности падает по экспоненциальному закону  $I \sim \exp(-z/\lambda)$ , то согласно формуле (2.33) вклад поверхностного слоя толщиной  $\lambda$ ,  $2\lambda$  и  $3\lambda$  составляет 63, 87 и 95% от общей интенсивности рентгеноэлектронной линии. Следовательно, рентгеноэлектронные спектры несут информацию о самом верхнем слое исследуемого образца порядка 15—40 Å. Поверхностную чувствительность метода можно увеличить за счет уменьшения угла  $\alpha$  или уменьшения величины  $E_{\text{кин}}$  путем выбора уровня с большей энергией связи и рентгеновского кванта с меньшей энергией. Эти вопросы рассмотрены ниже. Поскольку интенсивность рентгеноэлектронной линии прямо пропорциональна концентрации, то рентгеноэлектронные спектры позволяют судить о количественном составе сверхтонких поверхностных пленок.

Согласно (2.32) при  $\alpha > \alpha_{\text{min}}$  и при  $f(E_{\text{кин}}) \sim E_{\text{кин}}^{-1} = E^{-1}$  для отношения интенсивностей  $I_1/I_2$  имеем <sup>4</sup>

$$I_1/I_2 = \frac{n_1\sigma_1 [1 + \frac{1}{2}\beta_1 (\frac{3}{2}\sin^2\theta - 1)] \lambda_1 K_1 E_2}{n_2\sigma_2 [1 + \frac{1}{2}\beta_2 (\frac{3}{2}\sin^2\theta - 1)] \lambda_2 K_2 E_1}. \quad (2.47)$$

Обычно  $\theta = 90^\circ$ , а  $\beta$  изменяется в диапазоне от 1 до 2 (см. табл. 2.2), поэтому максимальная ошибка, допускаемая при пренебрежении множителем  $[1 + \frac{1}{2}\beta (\frac{3}{2}\sin^2\theta - 1)]$ , не выше 20%. В подавляющем большинстве случаев величина  $K$  составляет 0,9—0,8, поэтому различием  $K_1$  и  $K_2$  также можно в первом приближении пренебречь. Для величин  $\lambda$  можно приближенно принять  $\lambda \sim \sqrt{E_{\text{кин}}}$  (см. (2.44)). С учетом этих упрощенных предположений имеем

$$I_1/I_2 = n_1\sigma_1 \sqrt{E_2}/n_2\sigma_2 \sqrt{E_1}. \quad (2.48)$$

Поскольку в реальных образцах на поверхности всегда имеется слой загрязнений толщиной порядка  $\lambda$ , то более точное выражение для  $I_1/I_2$  с учетом (2.34) имеет вид

$$I_1/I_2 = \exp(-t/\lambda_1 + t/\lambda_2) n_1\sigma_1 \sqrt{E_2}/n_2\sigma_2 \sqrt{E_1}, \quad (2.49)$$

где  $t$  — толщина слоя загрязнений;  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  — длины свободного пробега в этом слое при энергиях  $E_1$  и  $E_2$ . Величина  $t$  может варьироваться в широких пределах, но обычно она порядка десятка ангстрем, т. е. примерно  $\frac{1}{2}\lambda - \lambda$  при  $E_{\text{кин}} = 500 \div 1000$  эВ.

<sup>3</sup> Глубина исследуемого слоя пропорциональна  $\sin \alpha$  (2.33).

<sup>4</sup> Положено  $F(E_{\text{кин}}) = \text{const}$ , поскольку предполагается, что развертка спектра осуществляется замедляющим полем и в детектор поступают электроны с постоянной  $E_{\text{кин}}$ . Индексы 1 и 2 относятся к образцам 1 и 2.

Положим  $t \sim \lambda_1 \lambda_2 / (\lambda_1 + \lambda_2)$ , тогда на основе (2.49) получим

$$I_1/I_2 = C n_1 \sigma_1 / n_2 \sigma_2, \quad (2.50)$$

где  $C = \sqrt{E_2/E_1} \exp[(\sqrt{E_1} - \sqrt{E_2})/(\sqrt{E_1} + \sqrt{E_2})]$ .

Анализ состава обычно ведется при  $E_{\text{кин}} = 500 \div 1400$  эВ. Полагая  $E_2/E_1 \sim 1,5$ , имеем  $C \sim 1,1$ . Если даже положить  $E_2/E_1 \sim 2,5$ , имеем  $C \sim 1,25$ . Относительные величины  $\sigma_1/\sigma_2$  изменяются в довольно широком диапазоне. (см. табл. 2.1), поэтому полагать  $\sigma_1/\sigma_2 \sim 1$  нельзя. Следовательно, простейший вариант количественного анализа на основе рентгеноэлектронных спектров основан на формуле

$$n_1/n_2 = (I_1/\sigma_1)/(I_2/\sigma_2). \quad (2.51)$$

Соотношение (2.51) действительно выполняется даже с большей точностью, чем это можно предположить, учитывая характер допущений, сделанных при выводе этого соотношения. На рис. 2.8 [13, 14] показана довольно высокая степень соответствия отношений  $I_1/I_2$  и  $\sigma_1/\sigma_2$  ( $n_1/n_2 = 1$ ). Формулой (2.51) можно пользоваться

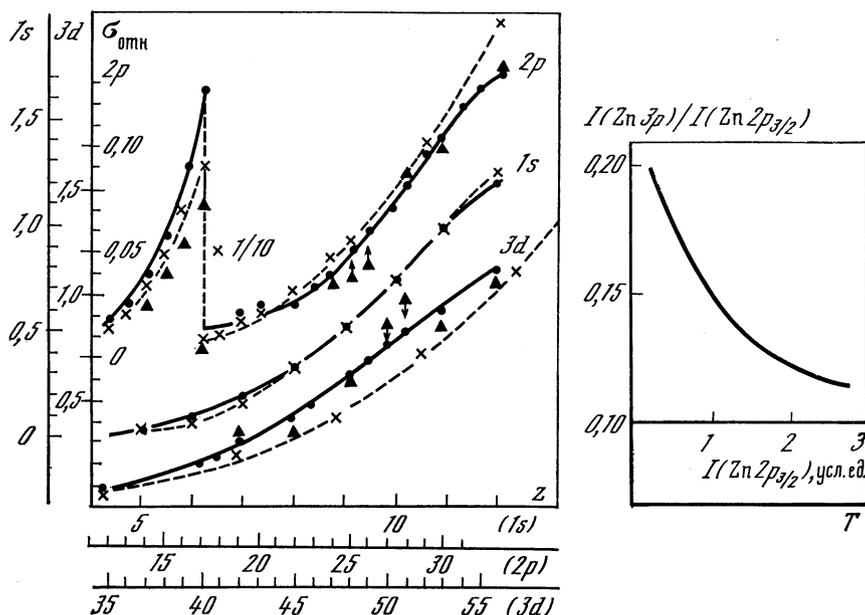


Рис. 2.8. Сравнение относительных сечений фотоионизации и интенсивностей рентгеноэлектронных линий (в расчете на один электрон)

Данные для Na 1s приняты за единицу. Точки и треугольники — экспериментальные данные по относительным интенсивностям, крестики — теоретические значения для относительных сечений фотоионизации

Рис. 2.9. Зависимость  $I(\text{Zn } 3p)/I(\text{Zn } 2p_{3/2})$  от абсолютной интенсивности  $I(\text{Zn } 2p_{3/2})$  в процессе удаления поверхностного слоя загрязнений ( $T$  — время ионной очистки)

с тем большим основанием, чем ближе отношение  $E_2/E_1$  к единице. Желательно, чтобы отношение  $E_2/E_1$  было не выше 2; в этом случае ошибка для  $n_1/n_2$  обычно не выше 20—30% (если считать, что  $\sigma_1/\sigma_2$  известно).

Высокая степень соответствия между  $I_1/I_2$  и  $\sigma_1/\sigma_2$  не достигается при  $E_2/E_1 \sim 4$ , поскольку в этом случае величина экспоненты в (2.49) существенно зависит от  $t$ . В качестве примера на рис. 2.9 приведена зависимость отношения  $I(\text{Zn } 3p)/I(\text{Zn } 2p)$ , где  $E_1/E_2 \sim 4$ , от интенсивности  $I(\text{Zn } 2p)$  образца металлического цинка. С уменьшением толщины загрязнений  $t$ , достигаемым ионной очисткой, увеличивается  $I(\text{Zn } 2p)$ . Хотя абсолютные значения  $I(\text{Zn } 3p)$  тоже увеличиваются, но отношение  $I(\text{Zn } 3p)/I(\text{Zn } 2p)$  уменьшается, поскольку в (2.49)  $\lambda_1 \gg \lambda_2$  ( $\lambda_1 \sim 2\lambda_2$ ) и величина экспоненты заметно уменьшается с уменьшением  $t$ . Исключительно большой разброс замеренных [54] величин  $I(\text{Na } 2s)/I(\text{Na } 1s)$  (от 0,036 до 0,081 при возбуждении спектров линией  $\text{Mg } K_\alpha$ , где  $E_1/E_2 = 6,5$ , и от 0,044 до 0,069 при возбуждении спектров линией  $\text{Al } K_\alpha$ , где  $E_1/E_2 \sim 3,4$ ) в различных соединениях связан как с влиянием экспоненты в выражении (2.49), так и с изменением показателя  $p$  в зависимости  $\lambda \sim E^p$  для различных соединений.

Таким образом, величина сечения фотоионизации является величиной, которая в основном определяет зависимость относительных интенсивностей рентгеноэлектронных линий (при одинаковых концентрациях). Для практического применения соотношения (2.51) можно использовать теоретические значения  $\sigma$ . Сравнительно высокая степень точности вычисленных  $\sigma$  следует как из сравнения рассчитанных полных сечений фотоионизации (кбарн) атомов для линии  $\text{Al } K_\alpha$  с экспериментальными [13], так и из довольно хорошего соответствия теоретических и «экспериментальных» значений  $\sigma_1/\sigma_2$ , определенных в работах [48, 54—57] на основе соотношения (2.47), в котором  $I_1/I_2$  взято из эксперимента, а остальные параметры оценивались:

Атом	Fe	C	N	O	F	Ne	Al	S	Cl	Ar
Расчет	2,76	14,4	25,7	42,2	63,9	91,3	18,3	45,3	58,7	74,8
Эксперимент	2,67	14,3	25,8	42,2	64,3	91,2	18,1	46,1	60,1	77,0

Например, для  $\sigma$  взяты теоретические значения, для  $\lambda$  использовалась зависимость  $\sim E^p$ , значение  $K$  не учтено и т. д. Хотя относительные «экспериментальные» значения  $\sigma$  не обязательно точнее теоретических, они полезны для выявления некоторых теоретических отношений  $\sigma_1/\sigma_2$ , которые не дают правильного описания наблюдаемых  $I_1/I_2$ ; например, это имеет место для  $\sigma_{2s}/\sigma_{2p}$  элементов  $\text{K}$  и  $\text{Ca}$  [14, 54].

При определении относительных «экспериментальных» значений  $\sigma_{nl}$  большую роль играет способ определения  $I_1/I_2$  [57]. По своему физическому смыслу расчет сечений фотоионизации предполагает определение интегральной интенсивности  $I_1$  (площади между профилем линии и уровнем фона). Профиль линии

Таблица 2.6. Относительные интенсивности линий  $I_n^*$ 

Уровень	$\gamma$ , эВ	Метод А	Метод В	Расчет
4d	0,7	0,34	0,35	0,36
4s	2,4	0,05	0,08	0,10
3d <sub>5/2</sub>	0,6	1	1	1
3f <sub>5/2</sub>	1,8	0,26	0,34	0,33
3p <sub>1/2</sub>	1,8	0,11	0,14	0,14

\* Спектры возбуждались линией Mg  $K\alpha$ .

задается уравнением

$$I(E) = \{\cos [^{1/2}\pi\alpha + (1 - \alpha) \arctg E/\gamma]\}/[E^2 + \gamma^2]^{(1-\alpha)/2}, \quad (2.52)$$

где  $2\gamma$  — ширина линии при  $I = ^{1/2}I_{\max}$ ;  $\alpha$  — параметр асимметрии, который равен 0 для изоляторов и изменяется в пределах от 0 до 0,3 для металлов;  $\alpha$  растет с увеличением электронной плотности вблизи уровня Ферми [58]. В работе [57] рассмотрены два способа определения  $I$ : при измерении площади при постоянной  $\Delta E$ , например 5 эВ для линий  $I$  (способ А), и при измерении площади линии при постоянном диапазоне  $\gamma$ , например  $\pm 4\gamma$  (способ В). Насколько при этом изменяется площадь линии, показано в табл. 2.6 [57]. Рассчитанные значения  $I_1/I_2$  при использовании теоретических значений  $\sigma$ ,  $\beta$  и зависимости  $\lambda$  от  $E$  (см. (2.41)) лучше согласуются с экспериментальными значениями  $I_1/I_2$  по методу В. Этот результат очевиден, поскольку именно метод В обеспечивает учет одинаковой доли полной интенсивности линий.

Для получения наиболее точных значений  $n_1/n_2$  (с точностью 5—10%) используют метод градуировочных кривых [13, 14, 59]. В рамках этого метода определяется отношение  $I_1/I_2$  в зависимости от  $n_1/n_2$  для ряда соединений (рис. 2.10 [13]). Это позволяет точно учесть отношения, связанные с  $\sigma$ ,  $\beta$ , почти точно с величиной  $K$ , и в основном отношения  $\lambda$  в соотношении (2.47) и величину экспоненты в (2.49). Метод позволяет исключить случайные выбросы и усредняет матричные эффекты, связанные с величинами  $\lambda$  и экспонентой. При изменении атомных отношений А/В в пределах до 8 до сих пор не удалось обнаружить существенные отклонения от линейной зависимости между отношениями  $I_A/I_B$  и А/В. Вообще говоря, матричные эффекты следует ожидать при малых содержаниях А и В, если величины  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  для матриц 1 и 2 существенно различны и  $E_{\text{кин}}$  для А и В также различаются. Однако в настоящее время такие эффекты пока не обнаружены, поэтому для анализа пользуются относительными интенсивностями линий при любом отношении А/В и для любых матриц. Экспериментальные значения относительных интенсивностей приведены в табл. 1.1. При использовании метода градуировочных кривых безразлично, каким образом измерять интегральную интенсив-

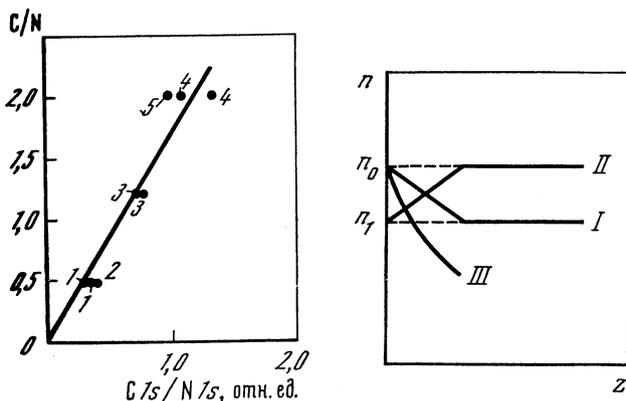


Рис. 2.10. Градуировочная кривая для определения атомарных отношений  $C/N$

Цифрами обозначены различные соединения (см. [13])

Рис. 2.11. Рассмотренные случаи зависимости концентрации  $n$  от расстояния  $z$  на поверхности образца

ность — важно делать это идентичным образом при построении градуировки и при определении  $n_1/n_2$  на основе  $I_1/I_2$ . В работах [13, 14, 59] измерялась площадь линии под экспериментальным профилем и условной линией фона. Это дает значение  $I_1$ , пропорциональное  $\sigma_1$  [13, 14, 55, 59].

Необходимо отметить, что при составлении градуировочных кривых необходимо брать вещества, поверхностный состав которых не искажается вследствие гидролиза, окисления и т. д. Линии, используемые для построения градуировочной кривой, не должны искажаться наложением других линий. Например, для определения отношения линии  $C\ 1s/N\ 1s$  (см. рис. 2.10) использованы вещества, у которых линия  $C\ 1s$  не совпадает по энергии с линией  $C\ 1s$  от слоя углеводородных загрязнений.

Для градуировки нельзя использовать смеси веществ, поскольку метод чувствителен только к поверхностному слою: вследствие этого интенсивность линии увеличивается при более тонком растирании одного из компонентов или в результате покрытия поверхности частиц одного компонента другим. В работе [60] показано, в частности, что добавка графита к смеси солей свинца и  $MoO_3$  приводит к существенному изменению наклона  $I(Pb\ 4f)/I(Mo\ 3d)$  в зависимости от отношения  $Pb/Mo$  для различных солей свинца.

Определенная осторожность необходима также при использовании значений относительных интенсивностей, полученных на другом спектрометре (даже такого же типа, на котором проводился анализ). Хотя данные различных авторов по относительным интенсивностям, приведенные в табл. 1.1, сравнительно хорошо

согласуются друг с другом<sup>5</sup>, результат проверки [61] относительных интенсивностей, получаемых различными авторами, показал возможность исключительно большого разброса экспериментальных значений. Этот разброс частично объясняется неисправностью в приборах, а в основном, по-видимому, вызван неидентичностью условий проведения эксперимента различными исследователями, хотя эти условия и были заранее заданы.

Выше предполагалось, что все исследуемые элементы равномерно распределены в поверхностном слое исследуемого образца. В этом случае  $n = \text{const}$  и  $I \sim n\lambda$ . Рассмотрим случаи [62, 63], когда имеется градиент концентраций, т. е.  $n = f(z, s_i)$  и  $I \sim \lambda f(s_i, n_i)$ , где параметры  $s_i$  и  $n_i$  характеризуют градиент концентраций. Рассмотрим [62] три наиболее важных случая (рис. 2.11):

$$\begin{aligned} \text{(I)} \quad n &= n_0 - (n_0 - n_1)z/s\lambda, \quad 0 \leq z \leq s\lambda, \\ n &= n_1 < n_0, \quad z \geq s\lambda; \end{aligned} \quad (2.53)$$

$$\begin{aligned} \text{(II)} \quad n &= n_1 + z(n_0 - n_1)/s\lambda, \quad 0 \leq z \leq s\lambda, \\ n &= n_0 > n_1, \quad z \geq s\lambda; \end{aligned} \quad (2.54)$$

$$\text{(III)} \quad n = n_0 \exp(-z/s\lambda), \quad 0 \leq z < \infty. \quad (2.55)$$

Проинтегрировав выражение  $1/\lambda \sin \alpha \int_0^\infty n \exp(-z/\sin \alpha \lambda) dz$ , получим следующие значения  $f(s, n_i)$ :

$$\begin{aligned} \text{(I)} \quad f(s, n_i) &= \\ &= (n_0 - n_1) \{1 + (\sin \alpha/s) [\exp(-s/\sin \alpha) - 1]\} + n_1, \end{aligned} \quad (2.56)$$

$$\text{(II)} \quad f(s, n_i) = (n_0 - n_1) (\sin \alpha/s) [1 - \exp(-s/\sin \alpha)] + n_1,$$

$$\text{(III)} \quad f(s, n_0) = n_0 s / (s + \sin \alpha).$$

Можно показать, что концентрации  $n_{\text{ср}}$ , полученные на основе экспериментальных значений интенсивностей без учета явного вида  $f(s, n_i)$ , т. е.

$$I \sim f(s, n_i) = n_{\text{ср}} \quad (2.57)$$

в достаточно широком диапазоне  $s$ , крайне близки к величинам  $\bar{n}_{\text{ср}}$ , характеризующим среднюю концентрацию в слое образца толщиной  $x$ :

$$\bar{n}_{\text{ср}} = (1/x\lambda) \int_0^{x\lambda} n(z) dz. \quad (2.58)$$

<sup>5</sup> Различие частично вызвано тем обстоятельством, что в работе [56]  $I \sim \sim f(E_{\text{кин}}) \sim E_{\text{кин}}$ , а в работах [59, 54]  $I \sim f(E_{\text{кин}}) \sim E_{\text{кин}}^{-1}$ . Кроме того, необходимо учесть, что толщина слоя загрязнений зависит от вакуума в спектрометре и вследствие этого различна даже для спектрометров одного типа.

Таблица 2.7. Сравнение величин  $\bar{n}$  и  $f$  (в ед.  $n_0$ ) при  $x=1,79 \sin \alpha$

Случай	$\frac{f}{\bar{n}}$	$\alpha^\circ$	S					
			0,125	0,25	0,50	1,0	2,0	4,0
I*	$\frac{f}{\bar{n}}$	25	0,13	0,24	0,41	0,62	0,79	0,89
			0,08	0,16	0,33	0,62	0,81	0,91
	$\frac{f}{\bar{n}}$	45	0,09	0,16	0,28	0,47	0,67	0,82
			0,05	0,10	0,20	0,40	0,68	0,84
	$\frac{f}{\bar{n}}$	65	0,07	0,13	0,23	0,39	0,60	0,78
			0,04	0,08	0,15	0,31	0,59	0,80
II	$\frac{f}{\bar{n}}$	25	0,87	0,76	0,59	0,38	0,21	0,11
			0,92	0,84	0,67	0,38	0,19	0,09
	$\frac{f}{\bar{n}}$	45	0,91	0,84	0,72	0,53	0,33	0,18
			0,95	0,90	0,80	0,60	0,29	0,16
	$\frac{f}{\bar{n}}$	65	0,93	0,87	0,77	0,61	0,40	0,22
			0,96	0,92	0,85	0,69	0,41	0,20
III	$\frac{f}{\bar{n}}$	25	0,23	0,37	0,54	0,70	0,83	0,90
			0,16	0,31	0,52	0,70	0,83	0,91
	$\frac{f}{\bar{n}}$	45	0,15	0,25	0,43	0,59	0,74	0,85
			0,10	0,20	0,36	0,57	0,74	0,86
	$\frac{f}{\bar{n}}$	65	0,12	0,22	0,36	0,52	0,69	0,82
			0,08	0,15	0,30	0,50	0,69	0,89

\* Принято  $n_1 = 0$  (см. (2.53) и (2.54)).

В работе [62] показано, что приближенное равенство

$$f(s, n_i) = n_{cp} \approx \bar{n}_{cp} \quad (2.59)$$

имеет место при  $x \sim 1,8 \sin \alpha$ , причем это значение  $x$  справедливо также и для случая расчета средних концентраций для однородных пленок конечной толщины, т. е. также и для случаев

$$(IV) \quad n = n_0 \quad (z \leq s\lambda), \quad n = 0 \quad (z > s\lambda);$$

$$(V) \quad n = 0 \quad (z \leq s\lambda), \quad n = n_0 \quad (z > s\lambda).$$

В табл. 2.7 приведено сравнение величин  $\bar{n}$  и  $f$  для некоторых случаев. Величина  $x \sim 1,8 \sin \alpha$  минимизирует абсолютную ошибку  $(f - \bar{n}_{cp})$ . Если нужно минимизировать относительную ошибку  $|\bar{n}/f|$ , то величина  $\bar{n}$  определяется для слоя толщиной  $y\lambda$ .

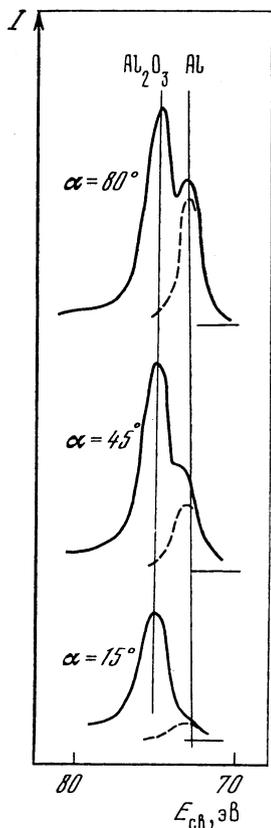
Анализ показывает, что невозможно найти одну величину  $y$ , общую для различных видов  $n = \varphi(z, s, n)$ . В частности, рассмотрим наиболее важный случай, когда наблюдается быстрое уменьшение концентраций исследуемого элемента с увеличением  $z$ . Это соответствует случаям I и III при малых значениях  $s \leq 0,5$ .

Экспериментально выделить функции  $n = \varphi(z, s, n)$  такого типа можно на основе заметного уменьшения отношения интенсивностей с ростом угла  $\alpha$ : для рассматриваемых нами случаев интенсивность уменьшается более чем в 1,7 раза. В этих случаях целесообразно использовать величину  $y$ , определенную для слоя толщиной  $\lambda y = 1,2\lambda \sin \alpha$ . При уменьшении интенсивности менее чем в 1,7 раза при увеличении  $\alpha$  от  $25$  до  $65^\circ$  целесообразно оставить оценку  $\lambda y = 1,8\lambda \sin \alpha$ . В тех случаях, когда наблюдается рост интенсивностей<sup>6</sup> (см. случаи (V) и (II)) при увеличении  $\alpha$ , то при заметном росте (например, более чем в 1,7 раза) при переходе от  $25$  к  $65^\circ$  целесообразно для оценки  $\bar{n}$  использовать слой толщиной  $\lambda y = 2\lambda \sin \alpha$ . Если интенсивность растет в меньшей степени, то целесообразно брать оценку  $\lambda y = 1,8\lambda \sin \alpha$ . Использование приведенных выше оценок величины  $y$  позволяет определить отношение  $\bar{n}_i/f_i$  с точностью не ниже 20% [62].

Таким образом, рентгеноэлектронные спектры несут информацию о среднем числе атомов в единице объема поверхностного слоя толщиной порядка  $1,8\lambda \sin \alpha$ . Толщину измеряемого поверхностного слоя, как уже отмечалось выше, можно уменьшить как за счет  $\alpha$ , так и за счет  $\lambda$ : чем меньше  $\alpha$  и  $E_{кин}$  ( $E_{кин} > 150$  эВ), тем выше поверхностная чувствительность метода. В качестве простейшего примера на рис. 2.12 показан рост относительной интенсивности линии Al 2p в окисле по сравнению с Al 2p металла в образце металлического алюминия, покрытого пленкой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в зависимости от угла  $\alpha$ . В качестве несколько более сложного примера рассмотрим результаты изучения [64] поверхностной пленки на интерметаллиде Ni<sub>5</sub>Zr, образовавшейся при нагреве образца на воздухе в течение 320 мин. Рентгеноэлектронный анализ с последовательным ионным травлением (см. гл. 3) показал, что атомарное отношение Ni/Zr характеризуется наличием минимума, который достигается через 1,5–2 мин травления (это соответствует примерно 30–40 Å от поверхности — рис. 2.13). На рис. 2.14 показана зависимость атомарного отношения Ni/Zr от угла  $\alpha$  и времени ионного травления. Отношение Ni/Zr определялось по интенсивности линий Ni 2p/Zr 3d (A) и Ni 3p/Zr 3d (B). Величины  $\lambda$ ,  $\lambda \sin 65^\circ$ ,  $\lambda \sin 25^\circ$  равны 33, 30 и 13 Å для фотоэлектронов линии Ni 3p и 19, 18 и 8 Å для фотоэлектронов линии Ni 2p ( $E_{кин}(Ni\ 2p) \ll E_{кин}(Ni\ 3p)$ ). В соответствии с этим атомарное отношение Ni/Zr в поверхностном слое до травления оказалось в случае A выше, чем в случае B, поскольку в поверхностном слое имеется резкий градиент концентраций Ni/Zr (рис. 2.14). Наличие этого градиента приводит к росту отношения Ni/Zr с уменьшением  $\alpha$  в обоих случаях A и B. Это справедливо и для измерений после 0,5 мин травления, однако после 1 мин травления рост Ni/Zr наблюдается лишь для малых значений  $\alpha$ , причем

<sup>6</sup> Изменение интенсивностей в зависимости от угла целесообразно проводить по отношению к линии элемента, равномерно распределенного в поверхностном слое. Это уменьшает ошибки, связанные с шероховатостью образца, его неравномерным облучением, слоем толщины и т. д.

он несколько лучше выражен для случая Б. Это объясняется тем, что в случае Б величина  $1,8\lambda \sin \alpha$  при  $\alpha = 65^\circ$  больше расстояния (10–20 Å) от новой поверхности до минимума отношения Ni/Zr (рис. 2.13), но меньше или примерно равна при  $\alpha = 25^\circ$ , поэтому рост отношения Ni/Zr начинается при некотором промежуточном угле (см. рис. 2.12). В случае А угловая зависимость крайне слаба, поскольку диапазон  $1,8\lambda \sin \alpha$  ( $25 < \alpha < 65^\circ$ ) приходится на район минимума Ni/Zr. После 2 мин травления поверхность образца примерно соответствует району минимума Ni/Zr, и поэтому с уменьшением  $\alpha$  величина Ni/Zr уменьшается. Это справедливо также и после 4 мин травления.



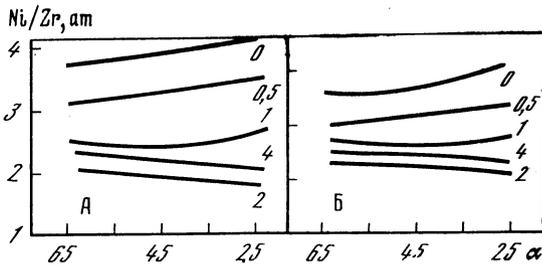
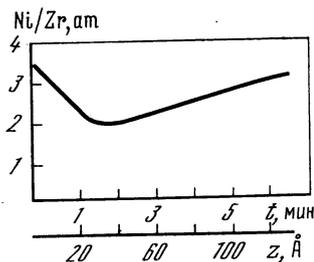
В заключение отметим один полезный прием, позволяющий резко увеличить чувствительность метода, особенно при исследовании малых концентраций атомов металлов в растворах [60]. С этой целью изготавливаются стеклянные пластинки с привитыми хелатами на поверхности, которые образуют комплексы с металлом в растворах. Поскольку атомы металла фиксируются на поверхности, то рентгеноэлектронные спектры позволяют определять концентрации в диапазоне  $10^{-6}$  в начальном растворе. Такие определения продемонстрированы для висмута, свинца, теллура, ртути.

Рис. 2.12. Зависимость интенсивности линии Al 2p в окисле и металле для металлического алюминия, покрытого пленкой окисла, от угла  $\alpha$

Рис. 2.13. Зависимость отношения Ni/Zr от времени травления

Рис. 2.14. Зависимость отношения Ni/Zr от времени травления и угла  $\alpha$

а — отношение Ni/Zr определено по интенсивностям Ni 2p/Zr 3d; б — использовано отношение Ni 3p/Zr 3d. Цифры у кривых — время травления в минутах



## ИОННОЕ ТРАВЛЕНИЕ И ПОСЛОЙНЫЙ АНАЛИЗ

Как отмечалось в предыдущей главе, рентгеноэлектронные спектры несут информацию о поверхностном слое толщиной порядка  $2\lambda \sin \alpha$ , где  $\lambda$  — длина свободного пробега электрона, а  $\alpha$  — угол выхода фотоэлектронов. Поскольку  $\lambda$  порядка 10–40 Å, то для анализа более глубоких слоев необходимо удаление поверхностного слоя. Хотя для этой цели можно применять различные методы [1], наиболее универсальный метод — это ионное травление. В качестве примера на рис. 3.1 показано изменение интенсивностей рентгеноэлектронных линий C 1s, O 1s, Si 2p, Al 2p со временем  $T$  травления ионами  $\text{Ag}^+$  образца, представляющего собой

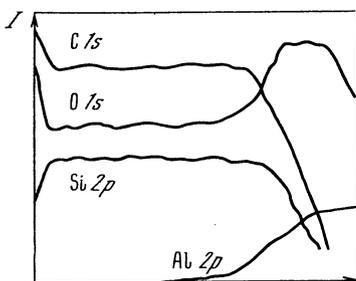


Рис. 3.1. Зависимость интенсивности рентгеноэлектронных линий от времени травления

слой полимерной пленки, содержащей Si, C, O, напыленной на алюминий. Поскольку толщина пленки составляет несколько сотен ангстрем, то для  $T = 0$  линия Al 2p не наблюдается. Первоначальное изменение интенсивности связано с удалением слоя загрязнений, затем следует полимерная пленка, характеризующаяся постоянными значениями интенсивностей C 1s, O 1s, Si 2p. После травливания основной массы полимерной пленки уменьшается интенсивность линий C 1s и Si 2p, появляется линия Al 2p. Линия O 1s становится более интенсивной, поскольку металлический алюминий покрыт окислом  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . После прохождения слоя окисла  $\text{Al}_2\text{O}_3$  интенсивность линии O 1s падает, а Al 2p продолжает расти. Очевидно, что на основе зависимости интенсивности от времени травления можно получить информацию о распределении элементов в образце.

Взаимодействию ионов с твердыми телами посвящено большое число работ и обзоров (см., например, [2–7], библиографию до 1978 г. включительно в [8]). В настоящей главе мы остановимся только на вопросах, связанных с применением ионного травления для рентгеноэлектронного послойного анализа.

### 3.1. Факторы, влияющие на скорость травления

При взаимодействии ионов с поверхностью твердого тела энергия падающих ионов (обычно несколько процентов) передается атомам твердого тела, что приводит к распылению твердого тела.

Как правило, распыляются нейтральные частицы и в меньшей степени положительные и отрицательные ионы. Распыляемые частицы могут состоять из одного или более атомов. Скорость распыления  $V$  можно представить в виде [5]

$$V = 0,06\gamma IA/\rho \text{ \AA/мин}, \quad (3.1)$$

где  $\gamma$  — коэффициент распыления, атом/ион;  $I$  — ток первичного пучка ионов, мкА/см<sup>2</sup>;  $A$  — атомная или молекулярная масса, г/моль;  $\rho$  — плотность материала мишени, г/см<sup>3</sup>. Экспериментально величину  $V$  можно определить по убыли массы мишени  $\Delta G$  или по резкому падению интенсивности рентгеноэлектронной линии при прохождении границы некоторой пленки известной толщины  $t$  за время  $T$ :

$$V = \Delta G/\rho ST, \quad V = t/T, \quad (3.2)$$

где  $S$  — площадь пятна травления.

Простое экспериментальное определение скорости травления возможно также при наличии градиента концентрации для одного из исследуемых элементов [9].

Поскольку экспериментальное определение величины  $V$  часто затруднительно, то приходится прибегать к оценке  $V$  на основе литературных значений  $\gamma$  согласно формуле (3.1) или на основе соотношения

$$V_2 = V_1\gamma_2/\gamma_1, \quad (3.3)$$

где  $V_1$  определено экспериментально.

Остановимся на зависимости величины  $\gamma$  от различных факторов. Значение  $\gamma$  обычно [5] пропорционально величине  $mM/(m+M)$ , где  $M$  и  $m$  — массы атома мишени и иона, используемого для травления. Эта величина растет с  $m$ , поэтому распыление тяжелыми ионами при прочих равных условиях обычно более эффективно, особенно для больших значений  $M$ . Для рентгеноэлектронного исследования травление ведут ионами (обычно благородных газов) с энергией от нескольких сотен электронвольт до нескольких килоэлектронвольт. В этом диапазоне величина  $\gamma$  растет с энергией  $E_{кин}$  первичного пучка ионов, причем зависимость  $\gamma$  от  $E_{кин}$  обычно близка к линейной. При некоторых граничных значениях энергии  $E_{кин}$  может наблюдаться уменьшение величины  $\gamma$  с  $E_{кин}$ . Для иона  $H^+$  этот максимум  $E_{кин}$  сравнительно низок (2 кэВ), но для ионов благородных газов он лежит значительно выше [6].

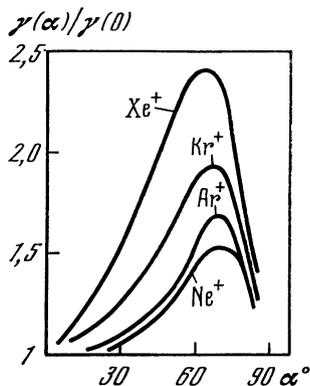


Рис. 3.2. Зависимость коэффициента распыления меди при бомбардировке ионами от угла  $\alpha$  их падения

Угол  $\alpha$  [измеряется относительно нормали к поверхности

Таблица 3.1. Коэффициенты распыления для  $Kr^+$  (10 кэВ)

Окисел	$\gamma$ (окисел)	$\gamma$ (металл)	Окисел	$\gamma$ (окисел)	$\gamma$ (металл)
$Al_2O_3$	1,5	3,2	$Ta_2O_5$	2,5	1,6
$MgO$	1,8	8,1	$TiO_2$	1,6	2,1
$MoO_3$	9,6	2,8	$UO_2$	3,8	2,4
$Nb_2O_5$	3,4	1,8	$V_2O_5$	12,7	2,3
$SiO_2$	3,6	2,1	$WO_3$	9,2	2,6
$SnO_2$	15,3	6,5	$ZrO_2$	2,8	2,3

Таблица 3.2. Коэффициенты  $\gamma$  при  $E_{кин} = 1$  кэВ

Металл	He+	Ne+	Ar+	Kr+	Xe+	Металл	He+	Ne+	Ar+	Kr+	Xe+
Be	0,35	0,80	1,1	0,8	0,7	Ge			1,55		
Al		1,13	1,90	1,53		Zr			1,06		
Si			1,0			Nb			0,98		
Ti			1,13			Mo		0,43	1,14	1,41	1,63
Fe		0,84	1,34	1,44		Ag	1,8	2,4	3,8	4,7	
Ni	0,22	1,45	1,86	1,89	2,0				4,7		
		1,24	2,18	1,73	2,22	Cd			11,2		
			2,16			Ta			0,91		
Cu	0,65	2,75	3,64	3,62	3,42	W			1,10		
		1,88	2,90	3,43	5,70	Pt	0,08	0,85	2,0	2,35	2,52
			3,2			Au		1,53	3,08	3,86	
									4,02		
						Pb			4,2		

Величина  $\gamma$  для металлов зависит от положения металла в периодической таблице. Минимальные значения  $\gamma$  имеют металлы IV, V групп с максимальной теплотой сублимации. Величины  $\gamma$  для окислов могут быть как больше, так и меньше соответствующих значений для металлов (табл. 3.1 [10]).

Для монокристаллов распыление сильно зависит от структуры и ориентации решетки. Если велика плотность узлов решетки в плоскости, перпендикулярной направлению ионного пучка, то распыление идет более эффективно; например, величина  $\gamma$  для Cu (111) в 2 раза больше, чем для Cu(110). Угловая зависимость имеется также и для поликристаллических образцов. Согласно работе [11] (рис. 3.2), при распылении меди ионами благородных металлов с  $E_{кин} = 0,5 \div 2$  кэВ максимальное значение  $\gamma$  ( $\alpha$ ) наблюдается при  $\alpha \sim 60 \div 70^\circ$  ( $\alpha$  измеряется от нормали к поверхности). Необходимо подчеркнуть, что величина  $I$  в формуле (3.1) пропорциональна  $\cos \alpha$ , поэтому  $V$  возрастает по сравнению с  $\alpha = 0$  только при таких значениях  $\alpha$ , для которых  $\gamma(\alpha)/\gamma(0) >$

Таблица 3.3. Коэффициенты  $\gamma$  при  $E_{\text{кин}} = 10$  кэВ

Металл	N <sub>2</sub>	Ar	Kr	Xe
Cu	3,2	6,6	8,0	10,0
Ag		8,8	15,0	16,0
Au	3,7	8,4	15,0	20,0
Fe		1,0		
Mo		2,1		
Ti		2,1		

$> 1/\cos \alpha$ . Следует избегать скользящего падения пучка на распыленную мишень, поскольку в этом случае можно ожидать резкого уменьшения величины  $\gamma$ . Аналогичные выводы о влиянии угла  $\alpha$  на скорость ионного травления получены в работе [12], в которой изучен также эффект вращения образца. Температура мишени обычно слабо влияет на скорость ионного травления. Обзор термических эффектов при ионном травлении дан в работе [13].

В настоящее время имеется ряд моделей (см. литературу в [2, 6, 14]), объясняющих зависимость  $\gamma$  от различных факторов, однако точность рассчитанных значений  $\gamma$  невелика. (Сводка экспериментальных значений  $\gamma$  приведена в работах [2, 5, 6] и др.) В табл. 3.2 и 3.3 [5, 6] даны значения  $\gamma$  металлов для энергий  $E_{\text{кин}} = 1$  и 10 кэВ ионов благородных газов. В некоторых случаях (Cu, Ni) приведены данные различных авторов. Это позволяет оценить точность величин  $\gamma$ .

Для проведения рентгеноэлектронного анализа необходимо обеспечить равномерное послойное травление площади образца, которая больше пятна, с нее фотоэлектроны попадают в анализатор. Обычно площадь пятна составляет несколько квадратных миллиметров. Вследствие этого необходимо вести травление дефокусированным пучком ионов или сразу несколькими ионными источниками, применять сканирование, поскольку скорость травления обычно неравномерна вдоль пучка ионов. Последнее обстоятельство приводит к образованию кратеров. Хотя анализ можно вести и при наличии кратера (см. теорию в работе [15]), однако это приводит к заметной потере точности. В работах [16, 17] описаны методики, позволяющие проводить равномерное травление. В качестве экспериментального теста адекватности процесса травления можно предложить следующий эксперимент. Нужно убедиться, что интенсивность линии субстрата после стравливания поверхностной пленки совпадает с интенсивностью субстрата без пленки. Этот тест гарантирует также правильность юстировки пятна травления. Обычно травление ведется ионами благородного газа при давлении  $\sim 10^{-3}$  Па. В некоторых случаях прибегают

к травлению с помощью плазмы, которое сопровождается химическими реакциями (реактивное ионное травление) (см. обзор [18]).

### 3.2. Влияние ионной бомбардировки на профиль концентрации изучаемого элемента

Первоначальное распределение концентрации  $n(z)$  изучаемого элемента в зависимости от глубины  $z$  при ионном травлении может измениться в результате статистического неравномерного характера травления по глубине, атомного смешивания и диффузии. Рассмотрим сначала эффект неравномерности травления.

Пусть при ионной бомбардировке происходит распыление только атомов в поверхностном монослое. Очевидно, что после удаления атома из первого поверхностного монослоя появляется вероятность удаления атома из второго монослоя, хотя еще есть атомы в первом монослое. В результате получается профиль поверхности со значительной шероховатостью (рис. 3.3 [19]). Характер распределения высот  $z$  вершин или углублений относительно среднего значения  $\bar{z} = an$ , где  $n$  — число монослоев,  $a$  — толщина монослоя, как пояснено в работах [17, 20], подчинен закону Гаусса  $W(z)$  (рис. 3.3), причем среднестатистическое отклонение  $2\sigma$  для  $\Delta n$  равно

$$2\sigma = \Delta n = 2\sqrt{n}, \Delta z = a\Delta n, \quad (3.4)$$

откуда

$$\Delta z/\bar{z} = 2\sqrt{a/z}, \quad (3.5)$$

$$W(z) \sim \exp(-2z/\Delta z)^2. \quad (3.6)$$

Если при  $z = z_0$  имеется переход от одной фазы к другой (рис. 3.4) и интенсивность  $I_A$  сигнала атома  $A$  зависит только от числа атомов  $A$  в первом монослое, то

$$I_A = \int_0^{\infty} W(z) dz. \quad (3.7)$$

Зависимость  $I_A$  от  $z$  представлена на рис. 3.4.

Из теории статистики известно, что в области  $\Delta z = 2\sigma$ , определенной согласно рис. 3.4, лежит 68% площади всех вершин и углублений, характеризуемой величиной  $z$ , относительно площадки  $z$  (см. рис. 3.3). Таким образом, изучение функции  $I_A = f(z)$  открывает возможности экспериментального определения  $\Delta z/z$  (см. рис. 3.4). Если измерять величину  $z_0$ , то можно провести проверку отношения (3.5). Некоторые эксперименты [17] согласуются с законом (3.5), однако в работе [21] для слоев V/Ti обнаружены зависимости:  $\Delta z/z \sim z^{-1}$  при  $z > 800 \text{ \AA}$  и  $\Delta z/z = \text{const}$  при  $z \leq 800 \text{ \AA}$ . В работе [22] при изучении пленок Au на Ni найдена

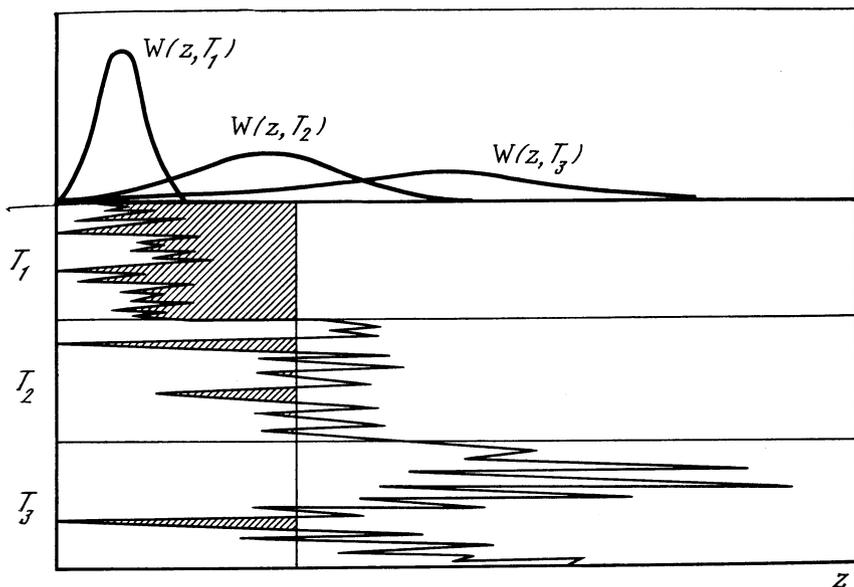


Рис. 3.3. Зависимость распределения  $W(z, T)$  от времени травления  $T_3 > T_2 > T_1$

также зависимость  $\Delta z$  от  $E_{\text{кин}}$  бомбардирующих ионов:  $\Delta z = a + b(E_{\text{кин}}z)^{1/2}$ . Соотношение (3.5) можно уточнить, если учесть, что не только ионная бомбардировка, но и само распыление носит статистический характер. В этом случае имеем [23] соотношение

$$\Delta z / \bar{z} = 2\sqrt{a/\bar{z}} \sqrt{1 + \gamma}, \quad (3.8)$$

которое учитывает зависимость  $\Delta z$  от  $E_{\text{кин}}$  через коэффициент  $\gamma$  распыления, однако приводит к преувеличению величин  $\Delta z$ .

Соотношение типа (3.7) не выполняется для интенсивности рентгеноэлектронных спектров<sup>1</sup>, поскольку они чувствительны не только к первому монослою. На основе соотношения (2.33) для интенсивности  $I_T$  пленки первоначальной толщины  $t = z_0$  момент времени  $T$  после начала травления можно записать [19] так:

$$I_T = I_\infty [1 - \exp(\bar{V}T - t)/\lambda \sin \alpha], \quad (3.9)$$

где  $\bar{V}$  — средняя скорость ионного травления;  $I_\infty$  — интенсивность полубесконечного образца.

Формула (3.9) не учитывает статистического характера ионной бомбардировки, т. е. распределение величин  $VT = z$  относительно среднего значения  $\bar{VT}$ . Правильное выражение для  $I_T$  можно

<sup>1</sup> Это соотношение справедливо лишь при  $\lambda \approx a$ , где  $\lambda$  — длина свободного пробега фотоэлектрона;  $a$  — толщина монослоя (2–3 Å).

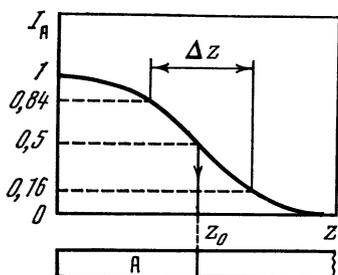


Рис. 3.4 К определению  $\bar{z}_0$  и  $\Delta z$  по зависимости  $I_A$  от  $z$

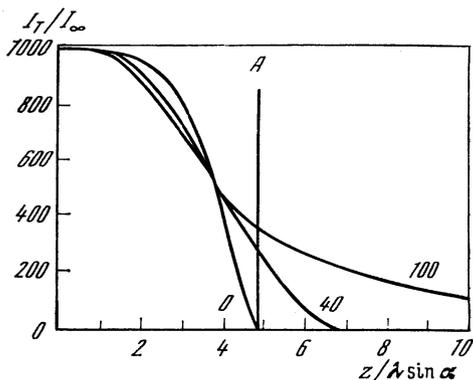


Рис. 3.5 Зависимость  $I_T/I_\infty$  от  $z/\pi \sin \alpha$  при различных значениях параметра  $S$

$A$  — положение границы раздела пленок (цифры у кривых)

получить путем комбинации соотношений (3.7) и (3.9):

$$\begin{aligned} I_T/I_\infty &= \int [1 - \exp(z-t)/\lambda \sin \alpha] W(z, T) dz / \int W(z, T) dz, \\ W(z, T) &= \exp[-2(z - \bar{V}T)/\Delta z]^2. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Соотношение типа (3.10) анализировалось в [19]. В настоящей работе для величины  $\Delta z$  взято выражение

$$\Delta z = 0,01S\bar{V}T = 0,01S\bar{z},$$

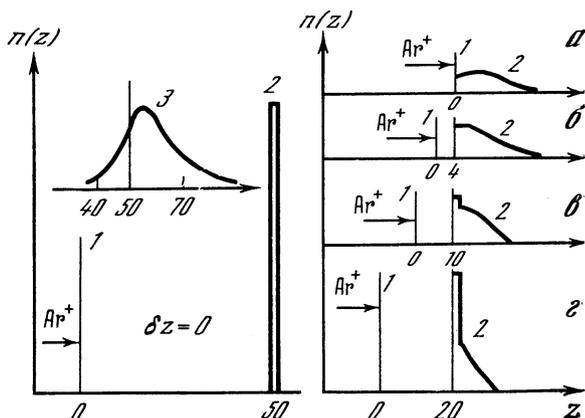
где  $S$  — параметр, характеризующий степень шероховатости поверхности после ионной бомбардировки. Интеграл в (3.10) заменен суммированием в области  $z \pm \Delta z$ .

Величина  $S = 100\%$  соответствует наличию вклада самого поверхностного слоя в интенсивность  $I_T$  после любого времени бомбардировки  $T$ , хотя доля его уменьшается с  $T$ . При значениях  $S < 100\%$  наблюдается более равномерное травление образца. На рис. 3.5 показана рассчитанная зависимость  $I_T/I_\infty$  от  $z$  для  $\lambda = 7,5 \text{ \AA}$  и  $\alpha = 42,3^\circ$ . Граница пленки находилась при  $z_0 = 25 \text{ \AA}$ . Как видно из рисунка, положение границы не соответствует значению времени травления  $T$ , при котором  $(I_T/I_\infty)_T = 1/2 (I_T/I_\infty)_{\max}$ , хотя именно так определяют границу пленки во многих экспериментальных работах.

Если субстрат является изолятором, а пленка — проводником, то при прохождении границы пленка—субстрат при травлении на субстрате должны появиться изолированные островки пленки (вследствие неравномерного травления и шероховатости субстрата). Поскольку эффекты зарядки различны для этих островков и пленки, то может происходить раздвоение сигналов от атомов пленки. Это явление действительно наблюдалось для пленок сплава

Рис. 3.6. Расчет методом Монте-Карло распределений  $n(z)$  атома В в Si в зависимости от величины распыленного слоя:  $\delta z = 50$  (а), 46 (б), 40 (в), 30 (г)

1 — положение поверхности; 2 — распределение  $n(z)$ ; 3 — фиксируемое распределение  $n(z)$  в рамках метода масс-спектрометрии вторичных ионов; 2 — глубина в монослоях



FeNi на  $\text{SiO}_2$  [24]. Это также можно использовать для фиксирования границ пленка—субстрат.

Величина  $\Delta z$ , а также весь формально фиксируемый профиль распределения концентрации изучаемого элемента  $n(z)$  зависят от соотношения коэффициентов распыления  $\gamma_1/\gamma_2$ . Этот вопрос освещен для сплавов в работе [25].

Рассмотренный выше подход к расчету  $\Delta z$  не учитывает изменение первоначального распределения  $n(z)$  изучаемых атомов в образце в результате ионной бомбардировки и носит поэтому формальный характер. Для интересующей нас области  $E_{\text{кин}}$  в районе нескольких сотен электронвольт эти изменения затрагивают несколько десятков монослоев образца. Один из основных дефектов — «вбивание» атомов в глубь образца, что приводит к наличию «хвостов» в изучаемых распределениях. Примеры такого рода поведения приведены, например, в обзоре [5]. Эффект вбивания возрастает с  $E_{\text{кин}}$ . В работе [26], где методом масс-спектрометрии вторичных ионов изучалось распределение атомов В, имплантированного в Si, обнаружено, что уменьшение сигнала В до 0,1% от своего максимального значения при ионном травлении с помощью  $\text{Ar}^+$  достигается при  $z = 1600, 1800, 2200$  и  $2700 \text{ \AA}$  для энергий  $E_{\text{кин}} = 5, 10, 30$  и  $50 \text{ кэВ}$  соответственно.

Изменение распределения  $n(z)$  является сложной функцией характера мишени, изучаемого атома, иона, используемого для травления,  $E_{\text{кин}}$ ,  $\gamma$  и угла  $\theta$  между нормалью к поверхности образца и ионным пучком. Для учета всех этих факторов процесс травления моделируется в рамках метода Монте-Карло (см. литературу в [27]). При этом предполагается, что травление идет послойно с постоянной скоростью и приводит к постоянству  $\Delta z$  для данного значения  $E_{\text{кин}}$ .

Остановимся на результатах таких расчетов в работе [27]. Согласно полученным результатам при перпендикулярном падении пучка  $\text{Ar}^+$  ( $E_{\text{кин}} = 5 \text{ кэВ}$ ) на Si наибольшие изменения для

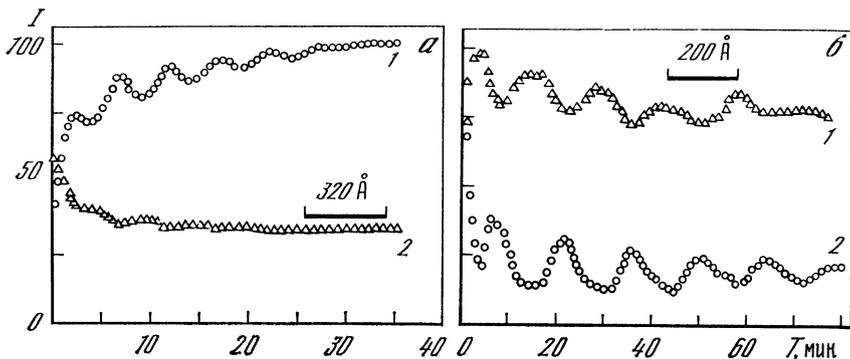


Рис. 3.7. Относительные интенсивности ( $I$ ) оже-линий Ge (1) и Nb (2) от образца, состоящего из последовательных слоев по 100 Å из Ge и Nb

а — ионы  $\text{Ag}^+$  с энергией 1 кэВ; б — ионы  $\text{N}_2^+$  с энергией 1 кэВ;  $T$  — время травления, мин

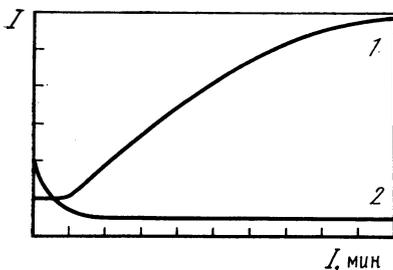


Рис. 3.8. Теоретическая зависимость интенсивности линий ядра (1) и поверхности (2) сферических частиц от времени травления  $T$

$n(z)$  монослоев атомов В в матрице Si на расстоянии  $z_0$  от поверхности

$$n(z) = \text{const} \text{ при } z = z_0, n(z) = 0, z \neq z_0 \quad (3.11)$$

наблюдается при  $z_0 \approx 20n$  ( $n$  — число монослоев), что соответствует примерно расстоянию, где имеется максимум потери энергий ионами  $\text{Ag}^+$ . При  $\theta = 60^\circ$  наибольшие изменения  $n(z)$  происходят при  $z_0 = 0$ . На рис. 3.6 [27] показаны распределение атома В ( $z_0 = 50$ ) в зависимости от глубины травления  $\delta z$ , а также профиль  $n(z)$ , ожидаемый, например, для метода масс-спектрометрии вторичных ионов, который отражает состав на поверхности в процессе травления. Из рисунка видно образование «хвоста», а также смещение максимума распределения в глубь образца. Расчеты показывают, что это смещение максимально при перпендикулярном падении пучка ионов на образец. Увеличение значения  $E_{\text{кин}}$  мало влияет на это смещение, однако приводит к росту размытия  $n(z)$  как для распределения типа (3.1), так и для случая травления пленки на субстрате [28] (увеличивает полуширину распределения  $n(z)$ ). Последний эффект наблюдается также с уменьшением значения  $\gamma$  при прочих равных условиях, поскольку это приводит к увеличению времени травления. Полученные результаты согласуются с экспериментальными данными.

Эффект «вбивания» очень сильно зависит от матрицы. В работе [29] было показано, что процесс стравливания 12 монослоев Mo на W, Cu и Al протекает по-разному. Особенно затянутые «хвосты» обнаружены для Mo на Al.

В ряде случаев улучшение разрешения за счет уменьшения  $\Delta z$  и эффекта «вбивания» можно достичь при реактивном распылении ионами, которые способны реагировать с поверхностью. В частности, в работе [30] показано, что при  $E_{кин} = 1 \div 2$  кэВ травление ионами  $N_2^+$  позволяет получить гораздо лучшее разрешение, чем с помощью ионов  $Ag^+$ . На рис. 3.7 [30] приведены результаты травления образца, представляющего набор слоев Ge и Nb толщиной 100 Å. Наличие «хвостов» при травлении  $Ag^+$  не позволяет заметить слоистое строение образца по спектрам Nb.

Зависимость интенсивности сигнала от глубины травления является также функцией формы образца. Если проводить травление маленьких сферических зерен, покрытых пленкой, то зависимость интенсивности сигнала атомов в объеме зерен и на поверхности пленки от времени травления имеет вид, изображенный на рис. 3.8 [31]. Важно отметить, что сигнал от поверхностной пленки лишь крайне мало ослабляется с увеличением времени травления. Этот результат подтвержден также экспериментом по травлению шариков  $TiO_2$ , покрытых  $SiO_2$  или  $Al_2O_3$  [31].

Рассмотрим, наконец, влияние диффузии, стимулированной бомбардировкой, на изменение первоначального распределения  $n(z)$ . Интересные результаты получены в работе [32], в которой показано, что атомы Cu, расположенные в поверхностном слое Si толщиной около 600 Å, диффундируют к поверхности в результате бомбардировки ионами  $Ag^+$ . Эта диффузия объясняется [32] дефектами, созданными на поверхности в результате бомбардировки. Весьма любопытный факт диффузии  $Na^+$  под воздействием ионной бомбардировки  $SiO_2$  с имплантированными ионами  $Na^+$  обнаружены в работе [33]. Диффузия  $Na^+$  зависит от заряда, создаваемого на поверхности при бомбардировке. При бомбардировке ионами  $O^-$  ионы  $Na^+$  диффундировали к поверхности  $SiO_2$ , а при бомбардировке ионами  $O^+$  ионы  $Na^+$  накапливались на границе  $SiO_2/Si$ , т. е. уходили от положительно заряженной границы  $SiO_2$ .

Таким образом, наблюдаемые экспериментальные значения интенсивности  $I_A(z)$  рентгеноэлектронных линий в зависимости от глубины не совпадают с распределением  $n(z)$  концентраций исследуемого элемента A. В настоящее время неизвестны пути перехода от  $I_A(z)$  к  $n(z)$ . Для получения качественных или полуколичественных результатов для  $n(z)$  на основе  $I_A(z)$  необходимо проводить специальный анализ для каждого конкретного случая.

### 3.3. Ионное травление и анализ сплавов

Как пояснено в подразд. 3.1, коэффициенты распыления могут заметно различаться для различных компонентов сплава, поэтому в процессе ионного травления следует ожидать обогащения поверхностного слоя более трудно распыляемыми компонентами, что действительно имеет место. Например, ионная бомбардировка приводит к обогащению поверхностного слоя атома Fe для сплавов Fe/Cr [34], атомами Ni для CuNi [35], Pd для NiPd и AgPd [36, 37], Au для AgAu [38, 39], Cu для AgCu [40], Pd для AuPd [41], Mo для Fe—Cr—Mo [42] (см. также литературу в [43—46]). Обогащение поверхности сплава при распылении зависит также от условий проведения распыления. Например, в некоторых работах обнаружено преимущественное распыление Fe в сплаве FeNi, а в других работах такой эффект не наблюдался (см. литературу в [24]). Эти факты объясняются, по-видимому, тем, что обогащение поверхности атомами Ni в сплаве FeNi наблюдается при вертикальном падении ионного пучка, а при скользящем падении поверхность обогащается Fe [47].

Процесс обогащения поверхности менее распыляемым компонентом протекает лишь в начале ионного травления, затем достигается равновесное состояние. Соотношения между объемными концентрациями  $C_1^v$  и  $C_2^v$  бинарного сплава АВ и поверхностными концентрациями  $C_1^s$  и  $C_2^s$  в состоянии равновесия рассматриваются во многих работах (см., например, [35, 48, 49]).

Пусть коэффициенты распыления атомов А и В в сплаве равны  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$ , и предположим сначала, что атомы при ионном распылении удаляются только из поверхностного слоя. В этом случае изменение концентрации  $C_1^s(t)$  атома А со временем можно представить в виде

$$dC_1^s/dt = (-C_1^s\gamma_1 + C_1^s\gamma_1C_1^v + C_2^s\gamma_2C_1^v)\mathcal{J}, \quad (3.12)$$

где  $\mathcal{J}$  — поток ионов в секунду на единицу площади. Первый член в правой части (3.12) учитывает убыль атомов А (характеристикам этого атома приписывается индекс 1) в результате распыления, второй член описывает появление атомов А на поверхности с вероятностью  $C_1^v$  при распылении атома А в первом монослое, а третий член описывает появление атомов А на поверхности с вероятностью  $C_1^v$  при распылении атома В в первом монослое. Стационарное состояние характеризуется условием

$$dC_1^s/dt = 0.$$

Учитывая, что  $C_1^s + C_2^s = 1$ ,  $C_1^v + C_2^v = 1$ , получаем:

$$\bar{C}_1^s/\bar{C}_2^s = (C_1^v/C_2^v)(\gamma_2/\gamma_1), \quad (3.13)$$

$$\bar{C}_1^s = \gamma_2 C_1^v / \gamma_1 [I - C_1^v + (\gamma_2 / \gamma_1) C_1^v], \quad (3.14)$$

где  $\bar{C}_i^s$  — концентрация компонента  $i$  на поверхности в стационарном режиме.

Для многокомпонентных сплавов легко найти соотношения, аналогичные (3.13) и (3.14). Например, вместо (3.13) справедливо соотношение (для любых  $i$  и  $k$ )

$$\bar{C}_i^s / \bar{C}_k^s = (C_i^v / C_k^v) (\gamma_k / \gamma_i). \quad (3.15)$$

Можно также получить формулу для  $\bar{C}_i^s$  как функцию  $C_i^v$ ,  $C_k^v$ ,  $\gamma_i$ ,  $\gamma_k$ .

На основе формулы (3.15), которая справедлива также и для случая, когда  $C$  зависит от  $x$  ( $x$  — расстояние от поверхности), можно определять величины  $C_i^v$ , т. е. проводить послойный анализ на элементы сплава. Для этой цели необходимо предварительно построить градуировочные кривые зависимости  $I_i / I_k$  от  $C_i^v / C_k^v$ , где  $I$  — интенсивность рентгеноэлектронной линии (рис. 3.9 [50]). Согласно формуле (2.32)

$$I_i \approx \sigma_i \bar{C}_i^s \lambda_i.$$

Следовательно <sup>2</sup>,

$$I_i / I_k \sim (\sigma_i \lambda_i / \sigma_k \lambda_k) (C_i^v / C_k^v) (\gamma_k / \gamma_i). \quad (3.16)$$

Если  $\gamma_k / \gamma_i$  не зависит от состава сплава (что часто имеет место), то величины  $I_i / I_k$  линейно зависят от  $C_i^v / C_k^v$  (рис. 3.9). В этом случае можно определить величину  $\gamma_i / \gamma_k$  на основе величин  $\sigma_i$ ,  $\lambda_i$ ,  $\sigma_k$ ,  $\lambda_k$  и наклона градуировочной кривой.

Отметим, что величины  $\gamma_i / \gamma_k$  в сплаве не обязательно совпадают с этим отношением для чистых металлов. Возможно также различие в абсолютных значениях  $\gamma$  для металла и сплава [51]. В качестве примера укажем [52], что  $\gamma_{Cu}$  в  $Cu_3Au$  больше, чем в металле, причем коэффициент распыления сплава больше, чем любого из числа компонент. В сплаве  $AgAu$  отношение  $\gamma_{Ag} / \gamma_{Au} \sim 2$ , в то время как для чистых металлов оно близко к единице [53]. Подробное сравнение величин  $\gamma$   $Cr$  и  $Au$  в сплаве и чистых металлах проведено в работе [54]. Отношение  $\gamma_{Cr} / \gamma_{Au}$  в сплаве при  $C_{Cr} = 1\%$  равно 0,5 и повышается до 1 при  $C_{Cr} =$

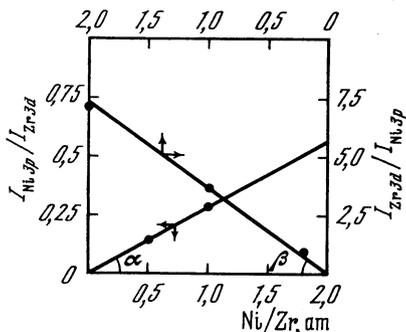


Рис. 3.9. Градуировочная кривая для сплавов  $Zr/Ni$

<sup>2</sup> Формула (3.16) справедлива лишь для случая постоянства концентраций  $C_i^s$  в измененном слое толщиной  $\delta$ , если  $\delta > \lambda$ . В общем случае зависимость  $I_i / I_k$  от  $C_i^s / C_k^s$  может иметь более сложный характер (см., например, (3.25)).

= 20%. Отношение  $\gamma_{Cr}/\gamma_{Au}$  мало зависит от энергии (0,5—2 кэВ) ионов и типа ионов ( $Ne^+$ ,  $Ar^+$ ). Величина  $\gamma_{Au} = 7,9$  для чистого золота ( $Ar^+$ ,  $E_{кин} = 2$  кэВ), но в сплаве  $AuCr$   $\gamma_{Au} = 5$  при 10—20% Cr. Величина  $\gamma_{Cr} = 5$  в сплаве слабо зависит от состава и примерно в 2,5 раза больше, чем для  $\gamma_{Cr}$  в чистом хrome. В работе [43] показано, что Al и Si в сплавах  $AlPd$  и  $SiPd$  распыляются легче, чем Pd, хотя  $\gamma_{Pd}$  больше, чем  $\gamma_{Al}$  и  $\gamma_{Si}$  для элементов.

Если  $\gamma_i/\gamma_k$  зависит от концентрации, то градуировочные кривые позволяют определить это отношение как функцию состава сплава. Градуировочные кривые независимо от их вида позволяют пересчитать зависимость интенсивностей  $I$  от времени травления в зависимость  $C_i^v$  от времени травления (или расстояния от поверхности).

При выводе формул (3.14), (3.15) предполагалось, что ионное травление затрагивает только поверхностный монослой. В действительности модифицируется поверхностный слой толщиной  $\delta$ . Если предположить, что концентрация  $C_1^s$  в этом измененном слое постоянна, то можно записать уравнение, аналогичное (3.12) [55]:

$$dN\delta C_1^s/dt = \mathcal{Y} [\gamma_1 C_1^s C_1^v + \gamma_2 (1 - C_1^s) C_1^v - \gamma_1 C_1^s], \quad (3.17)$$

где  $N$  — средняя атомная плотность сплава. Для стационарного состояния, очевидно, получаются формулы (3.14) и (3.16).

Для изменения величины  $C_1^s$  во времени имеем:

$$dN\delta C_1^s/dt \approx N\delta dC_1^s/dt, \quad dC_1^s/dt + C_1^s/\tau = BC_1^v, \quad (3.18)$$

где  $1/\tau = \mathcal{Y}/\delta N [\gamma_1 - (\gamma_1 - \gamma_2) C_1^s]$ ;  $B = \mathcal{Y}\gamma_2/\delta N$ . Решение уравнения (3.18) при граничных условиях  $C_1^s = C_1^v$ ,  $t = 0$  дает

$$C_1^s(t) = (C_1^v - B\tau C_1^v) \exp(-t/\tau) + B\tau C_1^v, \quad (3.19)$$

или

$$C_1^s(t) = (C_1^v - \bar{C}_1^s) \exp(-t/\tau) + \bar{C}_1^s.$$

Уравнение (3.19) справедливо также и для случая, когда  $C_1^v$  является функцией  $x$ , где  $x$  — расстояние от поверхности.

Для определения величины  $\delta$  в рамках этой модели можно воспользоваться формулой

$$\exp(-t/\tau) = (R_t - R_\infty^s) / \{R_0 - R_\infty [R_0 (1 - C_1^v) + R_t C_1^v]\}, \quad (3.20)$$

где  $R_i$  — отношение  $C_1^s/C_2^s$  к моменту времени  $i$ . Формула (3.20) позволяет вычислить  $\tau$ , а на основе (3.18) можно найти  $\delta$ .

Определение  $\delta$  [55] по этой методике для сплавов  $CuNi$  показало, что  $\delta$  слабо зависит от состава и равно примерно 10 Å при  $E_{кин} = 0,5$  кэВ для ионов  $Ar^+$ . При увеличении  $E_{кин}$  для  $Ar^+$  от 0,5 до 2 кэВ величина  $\delta$  в сплаве  $CuNi$  ( $Cu = 38,4\%$ )

растет от 10 до 25 Å. Величину  $\delta$  можно оценить также и по уменьшению величины  $C_1^s/(C_2^s + C_1^s)$  для сверхтонких пленок, где индекс 1 относится к легкораспыляемому компоненту [56]. (Для некоторых других методов определения  $\delta$  см. ссылки в [56].) Оценки  $\delta$  для других сплавов тоже дают величины порядка нескольких десятков ангстрем [56]: 10—50 Å в сплаве CuNi, 30—40 Å в Cu<sub>3</sub>Au, 40—50 Å в Ge, 15—30 Å в AgAu. Величина  $\delta$  сильно зависит от модели, в рамках которой она рассчитывалась. В работе [43] для  $\delta$  в Pt<sub>2</sub>Si получено значение 530 Å, что заметно больше приводимых выше других значений. Согласно теоретическому расчету в работе [57] постоянная концентрация  $C_1^s$ , соответствующая переходному слою в стационарном состоянии, достигается уже после удаления в среднем одного монослоя.

В работе [55] рассмотрен вопрос о степени соответствия между  $\delta$  и величиной  $y$ , характеризующей слой, который необходимо удалить для достижения стационарного состояния:

$$y = \tau V,$$

где  $\tau$  определено в формуле (3.18), а  $V$  — скорость травления:  $V = \mathcal{J}/N [\gamma_1 C_1^s + \gamma_2 (1 - C_1^s)]$ . Для отношения  $L = \delta/\tau V$  имеем

$$L = [\gamma_1 - (\gamma_1 - \gamma_2) C_1^v] / [\gamma_2 - (\gamma_2 - \gamma_1) C_1^s]. \quad (3.21)$$

Обычно  $\gamma_1 \approx \gamma_2$ , поэтому  $L \sim 1$ . Однако если  $C_1^v \ll 1$ ,  $\gamma_1 \gg \gamma_2$ , то  $L = \gamma_1/\gamma_2 \gg 1$ , т. е. стационарное состояние достигается при удалении слоя, толщина которого меньше величины  $\delta$ . Если  $C_1^v \ll 1$ ,  $\gamma_2 \gg \gamma_1$ , то  $L < 1$ .

Рассмотренные выше модели не учитывают влияние диффузии на состав поверхностного слоя. Учет диффузии содержится в моделях, разработанных в статьях [58—62]. Отметим, что учет диффузии не влияет на соотношения (3.14) и (3.15), характерные для стационарного состояния<sup>3</sup>, однако изменяется представление о характере измененного слоя. Согласно модели Хо [58], состав измененного слоя в стационарном состоянии изменяется по формуле

$$C_1^s(x) = C_1^v [1 - H \exp(-xV/D)] / (H - 1). \quad (3.22)$$

Здесь  $V$  — скорость травления;  $D$  — коэффициент диффузии атома А в условиях ионной бомбардировки;  $x$  — расстояние от поверхности:

$$H = \{(\gamma_2 - \gamma_1) [1 - C_1(0, t)]\} / \{\gamma_1 C_1(0, t) + \gamma_2 [1 - C(0, t)]\};$$

$$C_1(0, 0) = C_1^v; \quad C_1(0, \infty) = \bar{C}_1^s.$$

Дифференцируя (3.22) по  $x$ , получаем

$$(\bar{C}_1^s - C_1^v) / \delta = (\partial \bar{C}_1^s / \partial x)_{x=0}, \text{ где } \delta = D/V. \quad (3.23)$$

<sup>3</sup> Учет диффузии влияет на характер достижения стационарного состояния, т. е. на изменение  $C_1^s$  в зависимости от  $t$ .

Величину  $\delta$  можно, по определению, принять за ширину измененного слоя. Физический смысл такого определения  $\delta$  наглядно следует из рис. 3.10. С учетом формул (3.22) и (2.55), (2.56) интенсивность линии  $I_i$  от измененного слоя равна

$$I_1 \approx \delta_1 \lambda_1 C_1^v [1 - H\delta / (H - 1)(\delta + \lambda \sin \alpha)]. \quad (3.24)$$

Подставляя значение  $H$  в (3.24), находим

$$I_1/I_2 = (\sigma_1 \lambda_1 C_1^v / \sigma_2 \lambda_2 C_2^v) (\gamma_2 / \gamma_1) \times \frac{(\delta + \lambda_2 \sin \alpha) (\gamma_1 \lambda_1 \sin \alpha + \delta \gamma_1 \bar{C}_1^s + \delta \gamma_2 \bar{C}_2^s)}{(\delta + \lambda_1 \sin \alpha) (\gamma_2 \lambda_2 \sin \alpha + \delta \gamma_1 \bar{C}_1^s + \delta \gamma_2 \bar{C}_2^s)}, \quad C_i^s(0) \equiv \bar{C}_i^s. \quad (3.25)$$

Если  $\delta \gg \lambda$ , то (3.25) эквивалентно (3.16). Если  $\lambda \gg \delta$  или  $\delta \sim 0$ , то

$$I_1/I_2 = \sigma_1 \lambda_1 C_1^v / \sigma_2 \lambda_2 C_2^v. \quad (3.26)$$

В общем случае  $\lambda \sim \delta$  можно записать

$$I_1/I_2 = \sigma_1 \lambda_1 C_1^v / \sigma_2 \lambda_2 C_2^v (\gamma_2 / \gamma_1)^k, \quad (3.27)$$

где  $0 \leq k \leq 1$ .

В работе [60] получены несколько иные результаты для изменения концентраций в переходном слое, чем в работе [58] (см. (3.22)). На рис. 3.11, *а* и *б* представлено изменение концентрации более легкораспыляемого компонента в измененном слое согласно работам [58, 60]. В работе [39] экспериментально изучалось распределение концентрации меди в измененном слое сплава CuNi и Ag в сплаве AgAu методами оже-спектрометрии и масс-спектрометрии вторичных ионов (МСВИ). Авторы [39] получили профиль, изображенный на рис. 3.11, *в*. Величина  $\gamma_{Cu} / \gamma_{Ni}$  в работе [39] оценивается равной приблизительно единице (на основе формулы (3.13), которая всегда справедлива для самого верхнего монослоя). Согласно работе [39], только в районе II (см. рис. 3.11) ход концентрации определяется процессом диффузии, а в районе I наблюдается обогащение самого верхнего слоя атомами меди вследствие сегрегации меди, имеющей более низкую поверхностную энергию связи, чем никель. Согласно представлениям авторов работы [39], состав самой верхней части измененного слоя определяется термодинамическими процессами сегрегации. В пользу такого предположения свидетельствует зависимость профиля концентрации в измененном слое от температуры. Поскольку склонность к сегрегации и преимущественному распылению наблюдается у элементов с низкой поверхностной энергией связи [63], то профиль, изображенный на рис. 3.11, *в*, должен иметь место для всех легкораспыляемых компонентов. Отметим, что измерение угловой зависимости интенсивности рентгеноэлектронных линий компонентов в измененном слое позволило бы однозначно различить профили, изображенные на рис. 3.11, *а*, *б* от профилей, показанных на рис. 3.11, *в*.

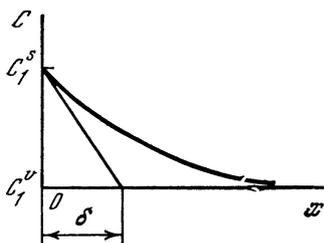


Рис. 3.10. К определению толщины  $\delta$  переходного слоя

Рис. 3.11. Различные варианты изменения концентрации  $C_1^s$  легкораспыляемого компонента сплава в измененном слое в зависимости от глубины  $x$

Таким образом, соотношение между  $\bar{C}_i^s$  и  $C_i^v$  зависит от  $\gamma_i, \gamma_k$ , причем значения  $\gamma_i$  и их отношения могут быть различными в металле и сплаве, а также зависят от концентрации сплава. Вопрос о зависимости  $\gamma_i^c$  от  $C_i^v$  и  $\gamma_i^m$  (индекс  $c$  относится к сплаву, а  $m$  — к металлу) рассматривался в [64]. В этой работе предложена формула

$$\gamma_1^c (C_1^v) = [C_1^v/u_1^c (C_1^v)] (u_1^m \gamma_1^m C_1^v + C_2^v u_2^m \gamma_2^m), \quad (3.28)$$

где  $u$  — энергия связи атома на поверхности. Эта формула позволяет качественно объяснить некоторые экспериментальные факты, однако ее проверку трудно провести вследствие отсутствия значений  $u$ . В более поздней работе этого же автора [45] рассматривается иной подход к объяснению отношения  $\gamma_1^c/\gamma_2^c$  в сплавах. Согласно этой модели предполагается, что энергия первичных ионов быстро распределяется между всеми атомами и ионами в каскаде столкновений, вызванных первичными ионами. Это предположение, возможно, неправильно для атомов с большим различием в массах, но позволяет объяснить, почему часто независимо от энергии и массы первичного иона наблюдается обогащение поверхности тяжелыми атомами.

Для этой цели рассмотрим среднюю длину  $L$  пробега атома  $A$  в каскаде за время  $\tau$  существования каскада. Предполагая стохастический характер этого движения, имеем

$$L \sim (v\tau)^{1/2}, \quad (3.29)$$

где  $v$  — средняя скорость;  $l$  — длина свободного пробега атома или иона в каскаде. Положим, далее, относительную вероятность распыления  $p_i$  равной  $L_1/(L_1 + L_2) = (1 + L_2/L_1)^{-1}$ . Поскольку  $E_{кин} = mv^2/2$  и  $L \sim v^{1/2}$  (см. (3.29)), то

$$L_1/L_2 = (m_1/m_2)^{3/4}. \quad (3.30)$$

Если учесть, что  $p_i = \gamma_i/(\gamma_1 + \gamma_2)$ , то, используя (3.14), получаем

$$\bar{c}_s^1 = x_1/(1 - x_1), \quad (3.31)$$

где  $x_1 = C_1^v/C_2^v (m_1/m_2)^{1/4}$ .

Формула (3.31) хорошо объясняет ряд экспериментальных данных (рис. 3.12 [45]).

В работе [65] предложена другая формула для учета зависимости  $\gamma^c$  от  $m$  и массы  $m_i$  иона, используемого для травления:

$$\gamma_1^c/\gamma_2^c = (m_1/m_2) (m_i + m_1)^2/(m_i + m_2)^2. \quad (3.32)$$

Эта формула правильно передает изменения отношений  $\gamma_{Ga}/\gamma_{As}$  в GaAs и  $\gamma_{In}/\gamma_{Sb}$  в InSb при бомбардировке ионами  $Ag^+$ ,  $Kr^+$ ,  $He^+$ . Правда, эти изменения крайне невелики. Следует отме-

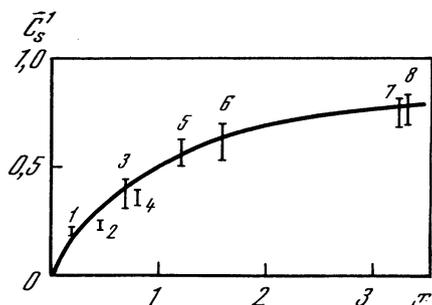


Рис. 3.12. Зависимость  $x$  и  $\bar{c}_s^1$  (соотношение (3.31))

Сплошная кривая — теоретическая, вертикальные штрихи — экспериментальные данные. 1 — Au 0,19Ag; 2 — Cu<sub>2</sub>Au; 3 — Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 4 — AuAl; 5 — NiSi; 6 — PtSi; 7 — Pt<sub>2</sub>Si; 8 — Au<sub>2</sub>Al

тить, что формулы (3.29), (3.31) и (3.32) имеют, по всей вероятности, довольно ограниченный предел применения: они не могут, например, объяснить преимущественное распыление более тяжелого атома Ag в сплаве AgCu [40], сложный характер изменения  $\gamma_{Cr}$  и  $\gamma_{Cu}$  в сплаве CrCu [54].

Подробный анализ взаимосвязи отношений  $\gamma$  для компонентов бинарных сплавов и соединений с этими отношениями для свободных элементов проведен в работе [66]. В табл. 3.4 [66] помещена сводка экспериментальных данных по величинам  $\gamma_A/\gamma_B$  в сплавах при бомбардировке ионами  $Ag^+$  (обычно с  $E_{кин} \sim 2$  кэВ). Сравнение с величиной  $\gamma_A/\gamma_B$  для свободных элементов, рассчитанных для бомбардировки  $Ag^+$  ( $E_{кин} = 2$  кэВ) по теории [67], показывает, что качественное согласие, правда довольно невысокое, наблюдается для отношений  $\gamma_A/\gamma_B$  в сплавах и для свободного металла в большинстве случаев (кроме нижних шести строк в табл. 3.4). Это объясняется [66] тем, что в этих случаях отношения атомных весов  $m_B/m_A$  близки к единице, и основную роль играет энергия связи атома на поверхности, которая приблизительно одинакова для атома в металле и сплаве, что и определяет близость отношений  $\gamma_A/\gamma_B$  в сплаве и для металлов. Напротив, для последних шести систем различие

Таблица 3.4. Взаимосвязь величин  $\gamma_A/\gamma_B$  в сплаве с атомной массой  $m_B/m_A$  и отношением  $\gamma_A/\gamma_B$  для свободных элементов

Система А—В*	$m_B/m_A$	$\gamma_A/\gamma_B$ (сплав)	$\gamma_A/\gamma_B$ (элемент)
Ag—Au	1,8	1,7—1,8	1,32
Ag—Au <sub>0,19</sub>	1,8	1,2	1,32
Cu—Au	3,1	1,0	1,04
Cu <sub>3</sub> Au	3,1	1,1	1,04
Ag—Pd	1,0	2,2—2,7	1,38
CuPd	0,5	1,0—1,4	1,04
CuPt	3,1	1,6—1,3	1,5
NiPt	3,3	1,5—1,9	1,17
CuNi	0,9	1,7	1,29
PdNi	0,6	1,5—1,7	1,29
UNb	0,4	1,7	1,43
Au—Cr	0,3	1,4—2,0	1,34
Al—Au <sub>2</sub>	7,3	1,9	0,57
Al <sub>2</sub> Au	7,3	1,3	0,53
Si—Pt	7,0	2,1	0,67
Si—Pt <sub>2</sub>	7,0	1,6	0,67
Si—Ni	2,1	1,6	0,57
Al—Cu	2,4		0,60

\* На поверхности накапливается элемент В при ионном травлении.

масс  $m_A$  и  $m_B$  велико, и именно это определяет обогащение поверхности тяжелым компонентом системы в процессе бомбардировки.

### 3.4. Изменение химических соединений в результате ионного травления

При ионном травлении химических соединений наблюдается изменение состава поверхностного слоя. Хотя энергия химической связи на несколько порядков меньше энергии ионов ( $\sim 1-10$  кэВ), применяемых обычно для травления, тем не менее наблюдаемые изменения химического состава нельзя описывать как преимущественное распыление определенных атомов, а следует рассматривать как результат химических реакций, индуцированных ионной бомбардировкой [68, 69]. Например,  $\text{CuCl}_2$  легко восстанавливается при травлении до  $\text{CuCl}$ , а дальнейшее восстановление до  $\text{Cu}$  весьма затруднительно. Об этом свидетельствует также зависимость легкости восстановления окислов от стандартной теплоты образования  $\Delta G$  (табл. 3.5) [70]: чем ниже величина  $\Delta G$ , тем обычно легче восстанавливаются окислы до металла.

В качестве примера восстановительных реакций при ионной бомбардировке отметим восстановление окислов и галогенидов

Таблица 3.5. Характер распыления окислов

Окисел	$G^*$	Восстановле- ние	Окисел	$G^*$	Восстано- вление
$Au_2O_3$	-39	Да	$Ni(OH)_2$	108	Нет
$Ag_2O$	2,6	«	$MoO_2$	119	«
$PdO$	20	«	$SnO_2$	124	«
$CuO$	30	«	$MoO_3$	162	Да
$Cu_2O$	35	«	$Fe_2O_3$	177	«
$PbO$	45	«	$SiO_2$	192	Нет
$NiO$	52	«	$Cr_2O_3$	249	«
$PbO_2$	52	«	$Ti_2O_3$	346	«
$FeO$	58	«	$Al_2O_3$	377	«
$RuO_2$	60	«	$Ta_2O_5$	471	«

\* Ст андартная теплота образования дана в килокалориях.

до металла [68, 70—76],  $K_2PtCl_6$  до  $K_2PtCl_4$  [77], обогащение поверхностного слоя GaAs и GaP металлическим Ga [78], распад  $FeS$  и  $FeS_2$  на серу и металлическое железо [69]. На основе имеющихся данных можно сделать следующие выводы:

1. Степень протекания реакции пропорциональна дозе ионного облучения [69]. Более высокие плотности тока ионов также в ряде случаев способствуют протеканию процесса [68].

2. Увеличение  $E_{кин}$  ионов увеличивает скорость протекания реакции.

3. Восстановление протекает быстрее при вертикальном падении ионного пучка на поверхность.

4. Скорость восстановления зависит в ряде случаев от природы иона.

5. Восстановление тонких слоев окислов на металле протекает легче, чем компактных окислов. В частности, тонкие пленки  $SiO_2$  на Si и  $Ta_2O_5$  на Ta могут быть восстановлены [68], а восстановление компактных окислов затруднено. Это связано, по-видимому, с возможностью «вбивания» кислорода в подложку с последующей его фиксацией.

Из выводов 2 и 3 следует, что восстановление протекает в слое, соответствующем проникновению ионов, поскольку увеличение  $E_{кин}$  и вертикальное падение увеличивают длину пробега иона в твердом теле.

Наряду с восстановлением известны также процессы окисления при ионной бомбардировке, например  $NO_2^- \rightarrow NO_3^-$  [75], образование окисла на поверхности сплава Mn при необычно низких парциальных давлениях кислорода [79]. Особенно быстро происходит разрушение органических соединений при бомбардировке ионами [75]. На поверхности твердых тел в результате ионной бомбардировки могут также протекать химические реакции между различными соединениями в образце. Например [68],

образуются связи C—F при бомбардировке смеси угля и  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ , карбиды марганца и циркония при бомбардировке загрязненных углеродными соединениями поверхностей марганца и циркония. Отметим также, что при бомбардировке ионами молекул или атомов, способных давать химическую связь с атомами образца, возможно образование поверхностных соединений, коренным образом меняющих состав поверхности. (В качестве примера см. работу [80], где изучено взаимодействие  $\text{N}_2^+$  и  $\text{NO}^+$  с графитом, и работу [81], в которой показано образование нитридов при взаимодействии  $\text{N}_2^+$  с некоторыми окислами элементов IV группы.)

В соответствии с изложенным выше применение ионной бомбардировки для очистки или послойного травления многих неорганических и подавляющего большинства органических соединений недопустимо. Необходимы специальные исследования в каждом конкретном случае степени устойчивости соединений при ионной бомбардировке и совместимости возможных артефактов ионного травления с задачами проводимого исследования.

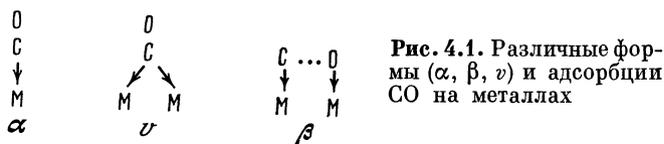
## Глава четвертая

# ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ И КАТАЛИЗАТОРОВ

### 4.1. Рентгеноэлектронное и фотоэлектронное исследование адсорбции молекул на металлах

В настоящее время имеется обширная литература (см. ссылки в обзорах [1—5]), посвященная рентгено- и фотоэлектронному изучению адсорбции. Эта область применения электронной спектроскопии является одной из наиболее сложных как в экспериментальном плане, так и в плане интерпретаций. Экспериментальные трудности связаны с необходимостью работать в условиях сверхвысокого вакуума, а главное — с необходимостью получать чистые металлические поверхности. Наличие следов кислорода может заметно влиять на результаты исследования. Интерпретация результатов затруднена образованием нескольких продуктов адсорбции, для разделения спектральных характеристик которых разрешающая способность спектрометра часто оказывается недостаточной, и малой контрастностью спектров. Кроме того, есть принципиальные трудности, связанные с выбором нуля отсчета кинетических энергий (см. ниже и работы [5—10]), отсутствием простых закономерностей между изменением спектральных характеристик адсорбированных молекул и параметрами, определяющими процесс адсорбции. Вследствие этого как экспериментальные данные, так и их интерпрета-

ция различными авторами довольно часто не совпадают. Область этих исследований в целом характеризуется большой динамичностью — быстрой сменой концепций при интерпретации и быстрым ростом числа экспериментальных результатов. Все это делает нецелесообразным детальное изложение имеющегося обширного материала, поэтому здесь мы ограничимся изложением



общих результатов и рассмотрим основные задачи, стоящие перед исследователями: идентификация продуктов адсорбции и взаимосвязь спектральных характеристик и процесса адсорбции.

**Идентификация продуктов адсорбции.** А д с о р б ц и я СО металлами может приводить к различным видам связи между СО и молекулой металла. Обычно [1, 2, 11] различают следующие типы связи:  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\nu$  (virgan) (рис. 4.1), причем только для  $\alpha$ -состояния характер связи СО—металл можно считать обоснованным. Характер связи для  $\beta$ - и  $\nu$ -состояний является предположительным. Существует, по-видимому, много форм типа  $\beta$ , характеризующихся различной степенью связи СО вплоть до диссоциации на атомы О и С. Предполагается, что состояние

Таблица 4.1. Энергии связи С 1s и О 1s (эВ)

Состояние	С 1s	О 1s	С 1s	О 1s
	Mo/CO		W/CO	
$\beta$	282,7	530,0	282,6	529,9
$\gamma$ ( $\alpha$ )	288,0	534,0	287,0	533,0
$\nu$	284,6	531,2	284,8	530,9

$\nu$  переходит в  $\beta$  при повышении температуры. Идентификация этих состояний на основе спектральных данных проводится следующим образом.

Состояниям типа  $\alpha$  (их иногда обозначают также  $\gamma$ ) соответствуют энергии О 1s вблизи 531,7—537 эВ и С 1s — 285—290 эВ, причем  $\nu$ -состояния характеризуются энергиями С 1s — 285 эВ и О 1s — 531 эВ. Спектры валентных уровней адсорбированной молекулы СО типа  $\alpha$  аналогичны спектрам газообразной молекулы СО.

Состоянию типа  $\beta$  соответствуют энергии О 1s вблизи 530 эВ и С 1s — 283 эВ. Более низкие значения С 1s и О 1s указывают на образование связей металл — кислород и металл — углерод, близких к связям в оксидах и карбидах. В спектрах валентных уровней наблюдается лишь широкий минимум 6,6—8 эВ от уровня Ферми. В качестве примера в табл. 4.1 [1] приведены дан-

Таблица 4.2. Данные для системы Ni/NO

Способ обработки	N 1s, эВ	O 1s, эВ	(Ni : O : N), ат
I. Адсорбция NO при 77 К	399,9	530,9	1 : 0,46 : 0,40
II. Нагрев I до 300 К	397,8; 399,9	529,5; 530,9	1 : 0,46 : 0,42
III. Добавление NO к II при 300 К	397,8; 403,0	529,5; 531,7	1 : 1,61 : 0,66

ные для различных состояний CO в системах Mo/CO и W/CO. Отметим, что  $\alpha$ - и  $\nu$ -состояния наблюдались при адсорбции CO на Ni, Pt, Pd, Ir, Cu, Fe, Ru, Re, W и Mo, а  $\beta$ -состояния — для молекул CO, адсорбированных на W, Mo, Fe, Ni, Ti [2, 3, 12]. Согласно работе [13], образование  $\beta$ -состояний характеризуется большой энергией адсорбции CO ( $H_{\text{адс}} > 250$  кДж/моль при 290° С). В этой же работе показано, что величина O 1s адсорбированных молекул CO уменьшается с ростом  $H_{\text{адс}}$ . Эта корреляция свидетельствует о  $\pi$ -механизме связи между молекулой CO и атомом металла: перенос электронной плотности от  $d$ -орбиталей металла на  $\pi$ -орбиталь CO приводит к уменьшению энергии O 1s и росту  $H_{\text{адс}}$ .

Необходимо отметить, что сопоставление различных максимумов O 1s и C 1s различным состояниям CO на поверхности металла следует делать крайне осторожно (хотя в настоящее время это довольно распространено). Действительно, известны интенсивные спутники линий C 1s и O 1s в карбонилах и было показано, что интенсивные спутники для адсорбированной молекулы CO могут быть связаны с рядом многоэлектронных процессов [14].

Адсорбция NO металлами также приводит к образованию ряда продуктов. Результаты работы [15] для системы Ni/NO приведены в табл. 4.2. Данные по N 1s и O 1s при адсорбции при 77 К интерпретируются как результат наличия молекулярной адсорбированной формы NO. Нагрев до 300 К приводит к частичной диссоциации NO и образованию связей M—N и M—O, близких по типу к связям в нитриде и окисле (см. линии N 1s при 391,8 эВ и O 1s при 529,5 эВ, табл. 4.2). При добавлении NO к этой системе при 300 К происходит диссоциация NO и выделение азота (см. соотношение O и N в табл. 4.2). Наряду с нитридной и оксидной фракциями на поверхности имеются также слабосвязанные молекулы NO, которым отвечают энергии N 1s = 403 эВ и O 1s = 531,7 эВ.

Несколько иные результаты для этой же системы Ni/NO получены в работе [16]. Более высокое разрешение позволило выявить дополнительную структуру в линии N 1s (рис. 4.2). В спектрах с различной интенсивностью присутствуют максимумы N 1s с энергиями: 1) 397,5; 2) 399,5; 3) 402,5 и 4) 405,1 эВ. Они относятся: 1) к нитридной Ni—N, 2) уголковой Ni—NO, 3) линей-

ной Ni—NO формам и к N<sub>2</sub>O, 4) к N<sub>2</sub>O. В соответствии с такой интерпретацией адсорбция при 80 К сопровождается формами Ni—N, Ni—NO и N<sub>2</sub>O (см. рис. 4.2, спектр 4). Адсорбция NO на поверхность Ni, окисленную при 80 К, приводит к Ni—NO, Ni—NO и N<sub>2</sub>O (спектр 3). При адсорбции NO на поверхность Ni, окисленную при 290 К, получаем в основном Ni—NO и N<sub>2</sub>O (спектр 2). При адсорбции на металлическом Ni при 290 К основная масса NO диссоциирует (спектр 1). Данные для систем Cu/NO, Fe/NO и Al/NO аналогичны изложенному выше для системы Ni/NO [16]. Данные об образовании линейных и мостиковых адсорбированных молекул NO в системе Ru (001)/NO при температурах ниже 200 К приведены в работе [17]. При температурах выше 200 К наблюдается диссоциация NO.

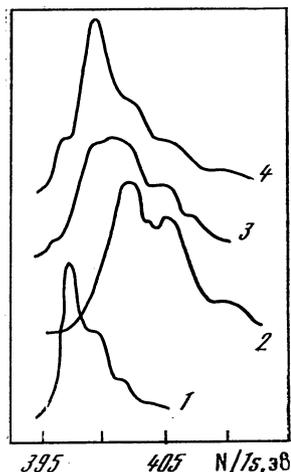


Рис. 4.2. Линия N 1s системы Ni/NO при различных условиях адсорбции и последующих обработках

При температурах выше 200 К наблюдается диссоциация NO. При 450 К удаляются адсорбированные молекулы NO, а при 600 К также и все атомы азота, оставляя на поверхности только атомы кислорода.

Диссоциация NO легче протекает на Ru, Ir, Ni, Fe и менее активно на W и Pt (см. литературу в [3]). Любопытно отметить, что на окисленной поверхности никеля диссоциация NO заметно ослаблена, поскольку интенсивность максимума при 397,5 эВ невелика (рис. 4.2), т. е. кислород блокирует активные центры, способствующие диссоциации NO. Аналогичный результат получен и для системы Ir/NO [18].

Интерпретация спектра N 1s адсорбированной молекулы NO в принципе может быть затруднена наличием неспаренного электрона на  $\pi^*$ -орбитали NO. В этом случае линия N 1s может быть расщеплена даже при наличии одного типа связи NO с металлом. Обычно эта возможность в литературе не обсуждается, однако в работе [19] отмечено, что расщепление максимума N 1s в системе Ir/NO при 170 К можно объяснить именно этим механизмом.

Адсорбция O<sub>2</sub> металлами также может приводить к образованию нескольких продуктов. Еще в работе [20] было обращено внимание, что энергия O 1s для первых стадий адсорбции приблизительно постоянна для всех металлов (правда, использованы данные различных авторов с разной энергетической градуировкой). Тем не менее, согласно Брандлу [21], для большинства исследованных к тому времени металлов (Ni, Fe, Na, Ag, V, Mo, W, Zn, Ru, Ir, Au, Mn, Cr, Co) действительно есть максимум O 1s с энергией  $530 \pm 0,5$  эВ. Этот максимум отнесен к кислороду, образовавшему с металлом связь, близкую к связи металл—кислород в оксидах. Действительно, это значение энер-

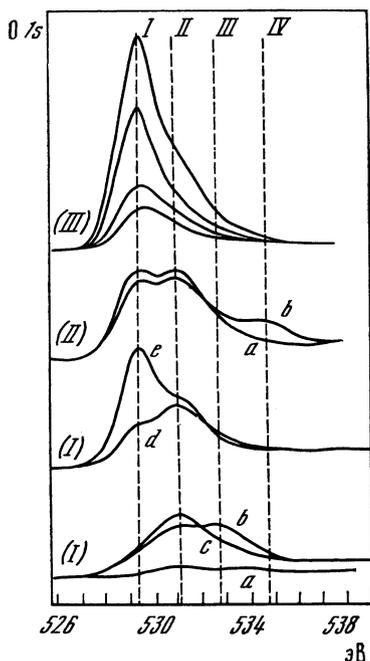


Рис. 4.3. Линия  $O\ 1s$  системы  $Ni/O_2$

(I)а — до начала адсорбции кислорода; (I)б — насыщенная адсорбция  $10^{-5}$  Тор  $O_2$  при 77 К; (I)с — нагрев (I)б до 300 К; (I)д — дальнейшая адсорбция  $O_2$  в течение 2 мин  $2 \cdot 10^{-7}$  Тор при 300 К; (I)е — продолжение адсорбции  $O_2$  при 300 К; (II)а и (II)б — см. (I)а и (I)б для другой пленки Ni; (III) — рост адсорбции  $O_2$  вплоть до насыщения Ni при 400 К

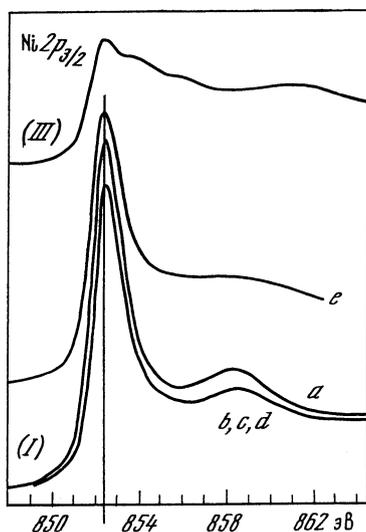


Рис. 4.4. Линия  $Ni\ 2p_{3/2}$  в системе  $Ni/O_2$

(I) и (III) — см. рис. 4.3

гии  $O\ 1s$  близко к значению в соответствующих окислах (см. табл. 1.2). Согласно работам [5, 22], максимум  $O\ 1s$  с энергией около 532—533 эВ, который имеется во многих окислах, относится к группам  $OH$ .

Наряду с основным максимумом вблизи 530 эВ для ряда металлов, например Zn, Co, Ni, при адсорбции  $O_2$  обнаружены также другие максимумы  $O\ 1s$ . Например [23], при адсорбции  $Zn/O_2$  наблюдается максимум  $O\ 1s$  с энергией 531,8 эВ, который отнесен к хемосорбированным атомам кислорода в самой верхней части поверхности металла или  $ZnO$ , или между Zn и  $ZnO$ , вследствие чего они отличаются от других атомов кислорода, образующих связь, близкую к связи в  $ZnO$  ( $O\ 1s \sim 530,0$  эВ).

В спектре системы  $Co/O_2$  [24] имеются три максимума  $O\ 1s$  с энергиями 529,5; 531 и 533 эВ. Первый максимум отнесен к окислу, второй — к группам  $OH^-$ , последний — к  $H_2O$ . Аналогичным образом интерпретирован спектр  $O\ 1s$  в системе  $Cu/O_2$ . В системе  $Ag/O_2$  [25] тоже обнаружены три пика ( $O\ 1s$  с энергия-

ми 528,3; 530,3; 532,5 эВ), отличающиеся примерно на 1 эВ от значения в системе Co/O<sub>2</sub>. Однако интерпретация предложена иная: максимумы относятся к хемосорбированному кислороду, кислороду в объеме и кислороду на поверхности.

Особенно сложную картину имеет спектр O 1s в системе Ni/O<sub>2</sub> [1, 23, 26] (рис. 4.3 [26]). С учетом значения энергий и интенсивностей отдельных максимумов в зависимости от обработки никеля предложена следующая интерпретация. Максимум I (529,5 эВ) относится [25] к кислороду, образовавшему связь с металлом, близкую к связи в окисле, и, возможно, к хемосорбированному кислороду [26]. Максимум II (531,4 эВ) отнесен [26] к атомам кислорода на поверхности никеля, образовавшего слабую связь с никелем (поверхностная хемосорбция). Позднее этот максимум интерпретирован как результат присутствия OH<sup>-</sup>-групп по крайней мере для адсорбции при 300 К [23] или как спектр атома O в дефектном окисле Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [27]. Максимум III (533,2 эВ) относится к начальной стадии хемосорбции кислорода, стабильной при низких температурах (возможно, Ni—O<sub>2</sub>) и переходящей в состояние II при нагревании. Не исключено наличие четвертого максимума O 1s с энергией около 535 эВ [25].

Отметим, что линия Ni 2p<sub>3/2</sub> (рис. 4.4), несмотря на заметное изменение профиля O 1s, практически не изменяется (ср. I) a, b, c, d, e на рис. 4.3 и 4.4) при различных условиях реакции, Ni с O<sub>2</sub>. Лишь при реакции Ni с O<sub>2</sub> при высокой температуре (400 К) наблюдается заметное изменение Ni 2p<sub>3/2</sub>, свидетельствующее о начале образования окисла на поверхности. Отметим, что отсутствие изменений линии металла в начальной стадии адсорбции кислорода и других молекул является довольно типичным. Объясняется это двумя обстоятельствами. Во-первых, вклад поверхностных атомов металла, взаимодействующих с адсорбированными молекулами, в общую интенсивность линии сравнительно невелик. Во-вторых, взаимодействие адсорбированной молекулы с металлом носит в значительной мере «коллективный» характер в том смысле, что молекула взаимодействует со всей электронной системой металла, а не с отдельным атомом, поэтому возмущение электронного состояния металла сравнительно невелико. Такой «коллективный» характер взаимодействия подтверждается также данными по изменению частот колебаний адсорбированных молекул CO. При адсорбции CO часть электронной плотности металла переходит на разрыхляющий π-уровень CO и частота колебаний ν(CO) уменьшается по сравнению со свободной молекулой. Это уменьшение Δν часто больше, чем в карбонилах, где на один атом металла приходится одна или более групп CO. По мере увеличения числа адсорбированных молекул CO на поверхности металла конкуренция молекулы CO за электронную плотность металла увеличивается и величина Δν уменьшается.

В принципе чувствительность метода к верхнему поверхностному слою можно повысить, изменяя угол выхода фотоэлектро-

на. В ряде случаев удалось обнаружить незначительные изменения энергий связи атомов подложки в зависимости от степени покрытия (например, Ru  $3d_{5/2}$  растет на 0,1—0,3 эВ в системах Ru/O<sub>2</sub> и Ru/CO с увеличением степени покрытия  $\theta$  от 0 до 1 [28]). Для системы O<sub>2</sub>/Ru(001) чем выше поверхностная чувствительность (меньше угол выхода фотоэлектрона к поверхности), тем больше положительный сдвиг линий металла. Сдвиг монотонно растет со степенью покрытия. В работе [29] для системы W/O<sub>2</sub> обнаружен не монотонный сдвиг линии W4f с увеличением поверхностной чувствительности, а появление добавочного максимума с энергией на 0,9 эВ больше основного. Эти данные свидетельствуют о заметных различиях в строении поверхностного слоя металл—кислород в различных системах.

Изменение характера валентной полосы Pt (уменьшение плотности состояний вблизи уровня Ферми) после адсорбции O<sub>2</sub>, CO и H<sub>2</sub>O обнаружено в [30]. В работе [31] показано, что в частично восстановленном монокристалле SrTiO<sub>3</sub>(111), содержащем Ti(III), после адсорбции O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O наблюдается уменьшение количества атомов титана(III).

Выше мы рассмотрели примеры определения различных состояний адсорбции с помощью спектров внутренних уровней. Это можно делать также и на основе спектров валентных уровней, в частности для молекул CO. Правда, эта процедура крайне сложна и связана с рядом предположений и часто с необходимостью теоретической оценки положения уровней (см., например, работу [32] по идентификации продуктов адсорбции C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> на Ni(100) и (110)).

Работы последних лет свидетельствуют также о зависимости характера адсорбции и последующих реакций адсорбента с субстратом от типа поверхности монокристалла. В работе [33] найдены две формы адсорбированной молекулы NO на поверхности иридия (111) и только одна на поверхности иридия (110), причем последняя распадается при значительно более высоких значениях температуры, чем форма на поверхности иридия (111). В работе [27] обнаружено, что скорость роста окисла на плоскостях монокристалла никеля при температурах от 295 до 485 К изменяется в ряду (110) > (111) > (100). Как валентные, так и внутренний уровень Al 2p указывают на различие адсорбции кислорода плоскостями (100) и (110) монокристалла алюминия [34].

Как следует из изложенного выше, при адсорбции CO, NO и O<sub>2</sub> наблюдается как диссоциативный, так и молекулярный механизм адсорбции. Это справедливо также и для адсорбции N<sub>2</sub> [35]. В работе [35] отмечена интересная закономерность. Энергия диссоциации уменьшается в ряду CO, N<sub>2</sub>, NO и O<sub>2</sub>. В соответствии с этим диссоциативная адсорбция при комнатной температуре для молекулы O<sub>2</sub> имеется практически для всех металлов, за исключением, может быть, платины. Способность других металлов к диссоциативной адсорбции CO, N<sub>2</sub> и NO при комнатной температуре зависит от их положения в периодической системе

(рис. 4.5): с уменьшением электроотрицательности металла способность адсорбированной молекулы к диссоциации уменьшается, причем молекула NO более склонна к диссоциации, чем CO и N<sub>2</sub>. Эти корреляции указывают на взаимосвязь характера адсорбции с количеством электронной плотности, переносимой с субстрата на адсорбат. Конечно, эти результаты нельзя абсолютизировать, особенно вблизи «границы». Например, при адсорбции Re(0001)/CO наблюдается молекулярная, а при Re (поликристалл)/CO — как молекулярная, так и диссоциативная адсорбция [36].

Проблема выбора уровня отсчета энергий. В конце 70-х годов появился ряд работ [1, 5—10], посвященных выбору уровня отсчета энергий, особенно в случае

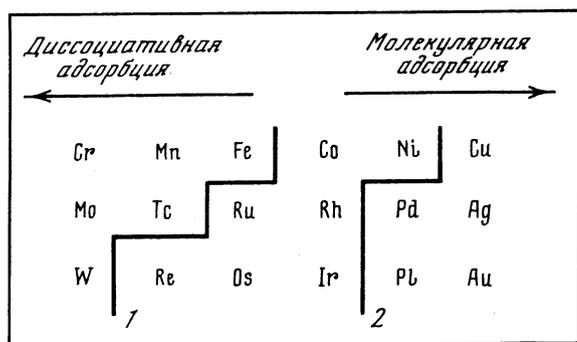


Рис. 4.5. Характер адсорбции

1 — граница для N<sub>2</sub> и CO;  
2 — граница для NO

системы адсорбат—субстрат. Высказанные точки зрения противоречивы. В работе [7] предлагается, например, рассматривать уровень энергии субстрата в качестве разумного начала отсчета кинетических энергий, поскольку уровни Ферми имеют постоянное значение и являются некоторой универсальной величиной (уровень Ферми Земли для заземленных образцов). В работе [8] утверждается, что для получения абсолютных энергий связи электронов субстрата и адсорбата достаточно прибавить к энергиям связи, определенным относительно уровня Ферми спектрометра, работу выхода спектрометра. В обеих этих работах не учитывается изменение состояния исследуемого образца (фактически зарядки) в результате контакта с материалом спектрометра. В работе [6] предложено для определения абсолютных энергий связи в адсорбенте к измеренным энергиям связи прибавлять работу выхода поверхности, покрытой монослоем адсорбата. Ниже суть самой проблемы будет изложена на основе представлений работ [9, 10].

Отметим прежде всего, что энергия связи электрона относительно вакуума всегда следует, по определению, считать равной (см. гл. 1)

$$E_{св}^v = E_{св}^F + \Phi_s, \quad (4.1)$$

где  $\Phi_s$  — работа выхода исследуемой системы;  $E_{св}^F$  — энергия связи относительно уровня Ферми. Суть проблемы заключается

в том, чтобы равноправно сравнивать энергии связи адсорбированного атома или атома в твердом теле со свободным атомом. Дело в том, что формально рассчитанный сдвиг  $\Delta E_{\text{св}}$  атома в твердом теле по сравнению со свободным атомом равен

$$\Delta E_{\text{св}} = E_{\text{св}} (\text{адс.}) - E_{\text{св}} (\text{газ}) = \Delta E_{\text{адс}} + \Phi_s, \quad (4.2)$$

где  $\Delta E_{\text{адс}} = E_{\text{св}}^F (\text{адс.}) - E^{\text{в}} (\text{газ})$ . Этот сдвиг содержит часть, связанную с изменением кинетической энергии фотозлектрона при прохождении границы твердое тело—вакуум, причем это изменение кинетической энергии только частично отражает различие между атомом в твердом теле и свободным атомом. Существенный вклад в это изменение вносит дипольный потенциал поверхности, который отражает состояние поверхности и зависит от чистоты поверхности, типа грани монокристалла и т. д. Работу выхода  $\Phi$  можно представить в виде двух частей (рис. 4.6,  $\Phi > 0$ ,  $D < 0$ ,  $\bar{\mu} < 0^1$ ):  $\Phi = -D - \bar{\mu}$ , где  $\bar{\mu}$  — химический потенциал, т. е. средний потенциал внутри твердого тела  $E_{\text{вн}}$  относительно поверхности Ферми.

Если рассматривать случай, когда атом находится в твердом теле (металл) и не взаимодействует с ним, то кинетическая энергия фотозлектрона этого атома все равно изменится на величину  $D$ , т. е.  $E_{\text{св}} (\text{мет.}) = E_{\text{св}} (\text{газ}) - D$ . Если адсорбированный атом или молекула находится над поверхностью или на поверхности без взаимодействия с ней, то следует учитывать только часть дипольного потенциала  $D$ , и в этом случае имеем

$$E_{\text{св}} (\text{адс.}) = E_{\text{св}} (\text{газ}) - fD, \quad (4.3)$$

причем  $0 < f < 1$ .

Следовательно, можно рассматривать два предельных случая. Если адсорбированные частицы находятся вне поверхностного диполя ( $f = 0$ ) субстрата, то измеряемые величины  $E_{\text{св}}^F (\text{адс.})$  будут зависеть от работы выхода исследуемого образца  $\Phi_s$  и меняться вместе с ней, например с увеличением степени покрытия поверхности. В предельном случае толстого адсорбата величина  $\Phi_s$  равна работе выхода адсорбата. Если  $f = 1$ , т. е. частицы находятся в самом субстрате, то изменение работы выхода исследуемой поверхности субстрата не должно влиять на изменение энергии  $E_{\text{св}}^F (\text{мет.})$  при малых покрытиях поверхности субстрата адсорбатом. Очевидно, однако, что при значительной адсорбции такие изменения должны иметь место (переход от  $\Phi(\text{суб.})$  и  $\Phi(\text{адс.})$  в формуле (4.2)).

Этот подход [9] формулирует проблему, но из него не следует каких-либо конкретных рекомендаций по определению  $fD$  в формуле (4.3). По-видимому, в настоящее время дать однозначное

<sup>1</sup> Выбор знаков указывает, согласуется ли со знаком изменения кинетическая энергия фотозлектрона вследствие величин  $\Phi$ ,  $D$  и  $\bar{\mu}$  при переходе твердое тело—вакуум. Энергии связи рассматриваются как положительные величины.

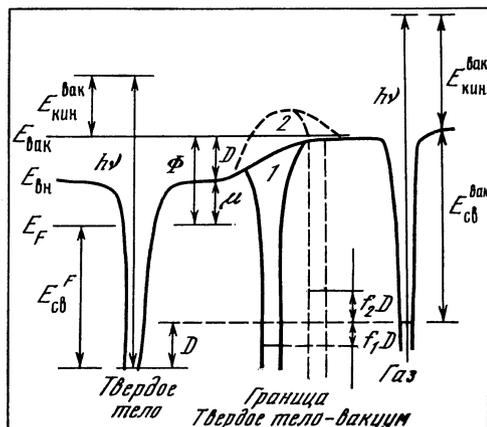


Рис. 4.6. Энергетическая схема уровней

$E_{\text{вак}}$  — уровень вакуума;  
 $E_{\text{вн}}$  — средний потенциал внутри твердого тела;  
 $E_F$  — уровень Ферми;  
 1, 2 — возможные переходы от  $E_{\text{вн}}$  к  $E_{\text{вак}}$

решение задачи трудно. В работе [10], где приведен детальный анализ этой проблемы, предлагается в формуле (4.2) вместо  $\Phi_s$  — работы выхода изучаемой поверхности, которая зависит от степени покрытия, — использовать работу выхода чистого субстрата  $\Phi$ . Во избежание недоразумений подчеркнем, что речь идет не об определении величины  $E_{\text{св}}^v$  (адс.) (в этом случае надо прибавлять  $\Phi_s$ ), а о получении некоторой определенной величины, в которой член типа  $fD$  не учитывается.

Отметим, что изменение величины  $\Phi$  для разных плоскостей монокристалла обычно заметно влияет на величины  $E_{\text{св}}$ , причем различие  $\Delta E_{\text{св}}^F$  обычно близко к разности  $\Delta\Phi$  для различных плоскостей. Например, при адсорбции CO на плоскостях W (100) и (110) разность энергий внутренних уровней CO составляет 1 эВ, что близко к разности работ выхода этих плоскостей [37].

Сдвиги внутренних и валентных уровней при адсорбции. При адсорбции в результате взаимодействия адсорбата и субстрата происходит изменение электронной плотности адсорбата, что должно отражаться на значениях энергии связи внутренних и валентных уровней. Как пояснено выше (см. гл. 1), сдвиг внутреннего уровня  $\Delta E$  можно представить в виде

$$\Delta E = k\Delta q + \Delta V + \Delta E_{\text{рел.}}$$

Первые два слагаемых связаны с начальным (неионизированным) состоянием молекулы, а последнее слагаемое отражает перераспределение электронной плотности в молекуле после фотоионизации. Как правило, для данного атома при переходе от одного твердого соединения к другому величина  $\Delta E_{\text{рел.}}$  меньше, чем  $k\Delta q$  и  $\Delta V$ , поэтому  $\Delta E$  отражает изменение начального состояния молекулы и обычно коррелирует с  $\Delta q$ . Однако величина  $\Delta E_{\text{рел.}}$  существенна при рассмотрении величины  $\Delta E$  при переходе газ  $\rightarrow$  твердое тело или свободная молекула  $\rightarrow$  адсорбированная молекула, поскольку при этом переходе резко увеличивается воз-

Таблица 4.3. Сдвиг энергий уровней (эВ) по сравнению со свободными молекулами

Молекула	Линия	$\Delta E_{\text{вн}}$	$\Delta E_{\text{вал}}$	Молекула	Линия	$\Delta E_{\text{вн}}$	$\Delta E_{\text{вал}}$
H <sub>2</sub> O (конд.)	O 1s	6,6	~5,5	CO <sub>2</sub> (адс.)	O 1s	6,9	
H <sub>2</sub> S (конд.)	S 2p	6,2	6,4	CO <sub>2</sub> (конд.)	C 1s	5,7	5,3
H <sub>2</sub> S (адс.)	S 2p	7,7	6,2		O 1s	5,8	
	C 1s	6,6	6,5	SO <sub>2</sub> (конд.)	S 2p	6,9	7,0
					O 1s	6,8	

возможность оттягивания электронной плотности к ионизированному атому от других атомов или молекул в твердом теле (межатомная или межмолекулярная релаксация).

Действительно, при физадсорбции Хе на W(111) работа выхода уменьшается на 1 эВ. Это интерпретировано авторами [38] как результат перехода части заряда Хе на W, что должно вызывать положительный сдвиг Хе  $3d_{5/2}$  после адсорбции, однако наблюдается отрицательный сдвиг Хе  $3d_{5/2}$  на  $-3,2$  эВ, что свидетельствует о главенствующей роли члена  $\Delta E_{\text{рел}}$  в выражении для  $\Delta E$ .

Полученные результаты для Хе являются типичными: при переходе от свободных молекул к твердому телу (конденсация или адсорбция) величина  $\Delta E$  меньше нуля. Это наблюдалось, например, для валентных уровней при конденсации H<sub>2</sub>CO, H<sub>2</sub>O, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, Ру, СН<sub>3</sub>ОН, NH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ОН на MoS<sub>2</sub> [39], для валентных и внутренних уровней H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, CO и SO<sub>2</sub> при конденсации на Ni и Cu при 80 К [40] (см. табл. 4.3).

При анализе таблицы следует иметь в виду, что энергия уровней для твердого тела определялась в работе [40] относительно уровня Ферми, а для свободных молекул — относительно уровня вакуума, поэтому величина  $\Delta E$  в действительности меньше приведенных значений на величину работы выхода (примерно на 5 эВ). Из таблицы следует, что сдвиги при адсорбции и конденсации приблизительно одинаковы (при адсорбции они больше), причем величины сдвигов внутренних и валентных уровней молекулы часто совпадают.

Отметим следующие закономерности сдвигов валентных уровней свободной молекулы при конденсации и адсорбции [1, 39, 41, 42]. При конденсации все валентные уровни сдвигаются на постоянную величину (в сторону меньших энергий). При адсорбции все валентные уровни, которые не принимают участия во взаимодействии с подложкой, сдвигаются на постоянную величину, а уровни молекулы, которые являются донорами электронной плотности по отношению к субстрату, например уровень 5s в CO, или акцепторами, например  $\pi$ -уровни в C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, увеличивают свои энергии ионизации по сравнению с другими уровнями молекулы. В качестве иллюстрации на рис. 4.7 [1] приведены

спектры валентных уровней  $C_6H_6$ , на рис. 4.8 [41] — схемы уровней  $C_6H_6$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ , а на рис. 4.9 [42] — схема уровней для  $CO$ .

Рассматривая рис. 4.7—4.9, видно, что, во-первых, наблюдаемые закономерности изменения энергий валентных уровней молекулы при адсорбции полностью аналогичны тем, которые имеются при координации этой же молекулы переходным металлом при образовании комплекса (см., например, данные для молекул  $CO$  и  $C_6H_6$  [43, 44]). Во-вторых, степень сдвига уровней молекул, принимающих участие в химической связи с субстратом, зависит

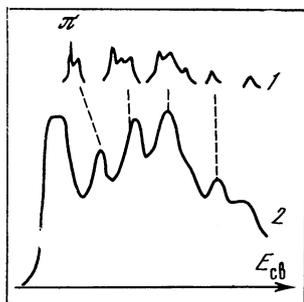


Рис. 4.7. Спектры  $He(I)$  для  $C_6H_6$

1 — свободная молекула;  
2 — адсорбированная при 77 К на Ni

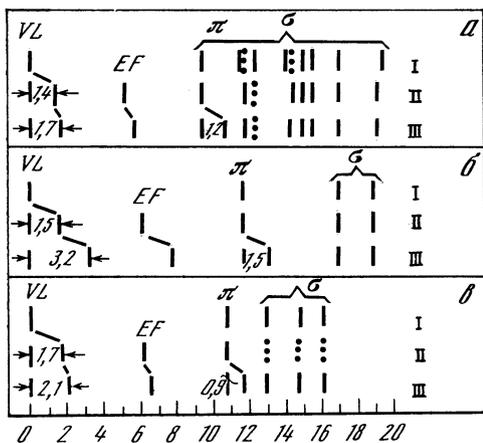


Рис. 4.8. Схема валентных уровней  $C_6H_6$  (а),  $C_2H_2$  (б) и  $C_2H_4$  (в)

I — свободная молекула;  
II — конденсат на Ni(III) при 100 К;  
III — хемисорбция на Ni(III) при 300 К;  
VL — уровень вакуума;  
EF — энергия Ферми

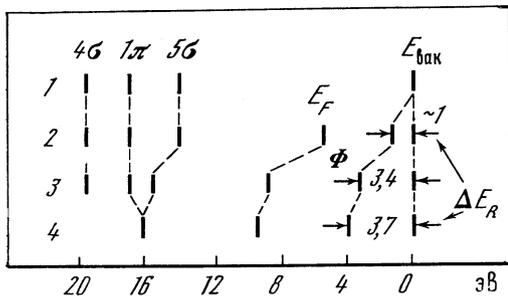


Рис. 4.9. Схема валентных уровней  $CO$ , совмещенных по уровню  $\psi$

1 — свободная молекула;  
2 — физическая адсорбция при 20 К на Cu;  
3 — слабая хемисорбция при 98 К на  $Fe(100) + S$ ;  
4 — сильная хемисорбция на  $Fe(100)$  при 123 К;  
 $E_F$  — уровень Ферми;  
 $\Phi$  — работа выхода;  
 $\Delta E_R$  — релаксационный сдвиг;  
 $E_{вак}$  — уровень вакуума

от «силы» этой связи (рис. 4.9). В-третьих, хотя расстояние между большинством уровней при адсорбции в основном сохраняется, тем не менее имеются небольшие изменения (в пределах 0,1—0,3 эВ), которые можно использовать для изучения специфики адсорбции молекулы на данном субстрате. Например, расстояние  $1\pi$ — $4\sigma$  в свободной CO равно 2,8 эВ, а при адсорбции часто увеличивается на несколько десятых долей электронвольта [35]. Это увеличение можно связать с большим ослаблением  $\pi$ -связи по сравнению с  $\sigma$ -связью при адсорбции вследствие небольшого увеличения расстояния C—O [35].

В работе [41] было предложено считать величину  $\Delta E_{\text{рел}}$  постоянной для всех уровней адсорбированной молекулы. Поскольку для большинства уровней участие во взаимодействии адсорбат—субстрат должно быть практически равно нулю (например, для уровней  $4\sigma$  и  $1\pi$  в CO), то  $\Delta E_{\text{рел}}$  для этих уровней совпадает с  $\Delta E$ . Это позволяет рассчитать долю  $\Delta E$  для  $\pi$ -уровней в  $C_6H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$  и  $5\sigma$ -уровня в CO, которая вызвана взаимодействием этих молекул с подложкой ( $\Delta E_{\text{адс}}$ ). На рис. 4.8 и 4.9 приведены величины  $\Delta E_{\text{рел}}$  и  $\Delta E_{\text{адс}}$ . Величина  $\Delta E_{\text{адс}}$  меньше  $\Delta E_{\text{рел}}$  и равна около 1 эВ для  $\pi$ -уровней и 2 эВ для  $5\sigma$ -уровня CO.

В работе [41] показана корреляция величины  $\Delta E_{\text{адс}}$  с энергией адсорбции  $C_2H_2$  и  $C_2H_4$  на Ni. Из более детального исследования [45] адсорбции  $C_2H_2$  и  $C_2H_4$  на Fe, Ni и Cu видно, что нет корреляции величины  $\Delta E_{\text{адс}}$  ни с экспериментальной величиной энергии адсорбции, ни с рассчитанной энергией образования молекулярного комплекса с субстратом. Авторы работы [45] считают, что для учета прочности связи недостаточно рассматривать только изменение  $\Delta E_{\text{адс}}$  в адсорбированной молекуле, но нужно учитывать еще и изменения субстрата. С этим можно согласиться, однако сам характер расчета  $\Delta E_{\text{адс}}$  нельзя считать достаточно обоснованным, поскольку  $\Delta E_{\text{рел}}$  для уровней взаимодействия адсорбат—субстрат должно отличаться от  $\Delta E_{\text{рел}}$  для «пассивных» уровней. Косвенно такая зависимость следует уже из факта, что величина  $\Delta E_{\text{рел}}$  для «пассивных» уровней зависит от матрицы, где находится изучаемая молекула. Например, в работе [46] определена величина  $\Delta E_{\text{рел}}$  «пассивных» уровней CO и  $N_2$  в твердых CO и  $N_2$  и в матрице из Xe. Оказалось, что величина  $\Delta E_{\text{рел}}$  растет в ряду  $N_2$  в  $N_2$  (0,8), CO в CO (1,0) и  $N_2$  и CO в Xe (1,4), что отражает рост поляризуемости матрицы (в скобках  $\Delta E_{\text{рел}}$  в эВ).

Энергии связи как внутренних, так и валентных уровней, измеренных относительно уровня Ферми субстрата, зависят от свойств субстрата (табл. 4.4) [47]. Эти различия сохраняются и после прибавления соответствующей работы выхода. Более того, в работе [48] доказано, что изменяются энергии валентных уровней CO, адсорбированных на сплаве Cu—Ni в зависимости от атома, который координирует молекулу CO. Обнаружено также различие ( $\sim 0,6$  эВ) между энергиями CO, адсорбированной на атоме меди в сплаве Cu—Ni и в металлической меди.

Таблица 4.4. Влияние субстрата на энергии уровней CO (эВ)

Уровень	CO (газ)	W (110)	Ni (100)	Ni (111)	Pt	Cu
1σ (O 1s)	542,6	531,6	531,6	531,0	532,7	532,8
2σ (C 1s)	296,2	285,5	285,5	285,9	286,6	286,3
3σ	38,3		29,0	29,0		
4σ	19,7	10,5	11,2	11,2	11,7	11,9
1π	16,8	7,2	8,2	8,0	9,1	8,8
5σ	14,0	8,0	7,0	7,0	8,0	8,0

Остановимся на некоторых теоретических работах, рассматривающих взаимосвязь величин  $\Delta E$ ,  $\Delta E_{\text{адс}}$  и  $\Delta E_{\text{рел}}$ . В работе [49] методом Хартри — Фока рассчитаны величины  $\Delta E$ ,  $\Delta E_{\text{адс}}$  и  $\Delta E_{\text{рел}}$  в кластерах NiCO и Ni<sub>2</sub>CO. Соответствие рассчитанных величин с экспериментальными было неудовлетворительным: постоянство  $\Delta E$  для уровней 1π и 4σ молекулы CO расчеты не воспроизвели, более того, неправильно был рассчитан и даже знак  $\Delta E$ . Авторы объясняют последний результат недооценкой величины  $\Delta E_{\text{рел}}$ . В работе [50] методом X α рассчитан кластер CONi<sub>5</sub>. В этой работе энергии валентных уровней CO хорошо согласовывались с экспериментальными, однако величины  $\Delta E_{\text{адс}}$  и  $\Delta E_{\text{рел}}$  не были определены.

Особенный интерес представляют результаты работы [51], в которой были рассчитаны октаэдрические кластеры Al<sub>5</sub>X, где X = Na, Si, Cl. Определено количество заряда  $q$ , переходящего в сферу атома X в результате межатомной релаксации после фотоионизации. Величина  $q = 0,5; 1,1; 0,8 e$  для X = Na, Si и Cl соответственно. Рассчитано также распределение этой добавочной электронной плотности по уровням кластера после фотоионизации атома X. Оказалось, что в результате фотоионизации заметно изменяется доля заряда атома X на различных электронных уровнях, причем эти изменения легко объяснить наглядно как результат роста орбитальных энергий атома X после фотоионизации. Например (табл. 4.5), в результате роста орбитальной энергии Cl 3p после фотоионизации заселенность этой орбитали заметно возросла на более глубоких уровнях 2a<sub>1</sub> и 1e, но уменьшилась на более высоких уровнях 3a<sub>1</sub>, 4a<sub>1</sub> и 2e. Эти изменения заселенности заметно больше, чем ожидаемые изменения при адсорбции X на Al<sub>5</sub>, что свидетельствует о важности вклада  $\Delta E_{\text{рел}}$  в  $\Delta E$ . Из полученных результатов видно также, что равенство  $\Delta E_{\text{рел}} = \text{const}$  для «активных» и «пассивных» уровней не должно быть слишком строгим. В работе [47] дана теоретическая оценка вклада  $\Delta E_{\text{адс}}$  и  $\Delta E_{\text{рел}}$  в  $\Delta E$  для ряда атомов, адсорбированных на имитирующем металл субстрате. В этой работе показано также, что для адсорбированной молекулы CO величина межатомной релаксации составляет около 2 эВ для всех уровней CO, причем

Таблица 4.5. Распределение заселенности орбиталей Cl в  $Al_3Cl$  до (А) и после (В) фотонионизации

Уровень	А	В	Уровень	А	В
$1a_1$	1,872	1,929	$3a_1$	0,986	0,365
$2a_1$	0,214	1,410	$2e$	1,517	0,168
$1e$	1,598	3,420	$4a_1$	0,396	0,058

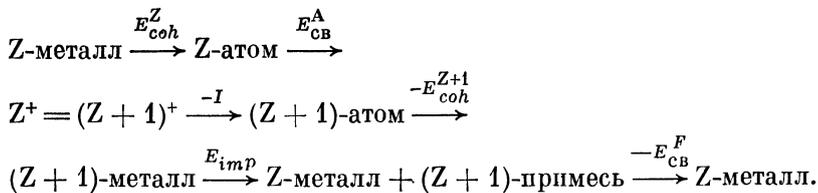
различие для отдельных уровней составляет десятые доли электронвольта.

Проблема оценки величины  $\Delta E$  при адсорбции в своих основных чертах аналогична проблеме оценки величины  $\Delta E$  при переходе газ  $\rightarrow$  твердое тело для металлов. Этой проблеме посвящено большое число работ (см. литературу в [52—56]). Для этого перехода величина  $\Delta E$  также в основном определяется значением  $\Delta E_{\text{рел}}$ . Поскольку величина  $|\Delta E_{\text{рел}}|$  растет в ряду атом  $\rightarrow$   $\rightarrow$  двухатомная молекула  $\rightarrow$  твердое тело и  $\Delta E_{\text{рел}} < 0$ , то энергия связи внутренних электронов должна уменьшаться при этих переходах [57], что согласуется с экспериментом. Отметим некоторые закономерности для величины  $\Delta E_{\text{рел}}$ . Величина экстраатомной или экстрамолярной релаксации составляет от  $-1$  до  $-10$  эВ [54]. Большие значения она принимает для металлов, для молекул она лежит обычно вблизи  $1-4$  эВ. Для адсорбированных систем она растет с величиной взаимодействия субстрат—адсорбат (рис. 4.9). В принципе величина  $\Delta E_{\text{рел}}$  при переходе газ  $\rightarrow$  твердое тело должна быть связана с некоторыми макроскопическими величинами, характеризующими поляризуемость твердого тела. В работе [58] величина  $\Delta E_{\text{рел}}$  при переходе газ  $\rightarrow$  твердое тело была рассчитана на основе поляризации диэлектрика вокруг положительной дырки. Рассчитанные величины правильно передают величину  $\Delta E_{\text{рел}}$  и тенденции ее изменения для благородных газов и некоторых простейших молекул без дипольного момента.

Верхнюю оценку величины экстраатомной энергии релаксации при переходе свободный атом  $\rightarrow$  металл можно получить на основе предположения, что экранирующий заряд локализуется на верхней свободной орбитали атома. В этом случае  $\Delta E_{\text{рел}}$  равна половине кулоновского интеграла взаимодействия внутреннего электрона с электроном на первой вакантной орбитали. Действительно оказалось, что рассчитанные таким образом величины  $\Delta E_{\text{рел}}$  примерно в 1,5 раза больше величины  $\Delta E$  [56].

Отметим, что оценку величины  $\Delta E$  для адсорбированных молекул можно проводить также без явного рассмотрения величин  $\Delta E_{\text{рел}}$  и  $E_{\text{адс}}$  на основе термодинамических циклов. Такой подход оказался плодотворным и для расчета  $\Delta E$  при переходе свободный атом  $\rightarrow$  металл [53]. В работе [53] был рассмотрен следующий цикл: металл с порядковым номером  $Z$  ( $Z$ -металл) перево-

дится в атом ( $Z$ -атом), у которого удаляется внутренний электрон ( $Z^+$ ). Это последнее состояние на основе метода эквивалентности остовов (см. гл. 1, подразд. 1.4) сопоставляется атому  $(Z + 1)^+$  с удаленным валентным электроном, который переводится в нейтральный атом  $(Z + 1)$ . Атомы  $(Z + 1)$  конденсируются в  $(Z + 1)$ -металл, далее  $(Z + 1)$ -металл растворяется в  $Z$ -металле. Примесь атома  $(Z + 1)$ -металла на основе метода эквивалентных остовов рассматривается как атом в металле, у которого внутренний электрон переведен на уровень Ферми. Схема цикла имеет вид



Отсюда для  $\Delta E$  имеем

$$\Delta E = E_{CB}^A - E_{CB}^F = I + E_{coh}^{Z+1} - E_{coh}^Z - E_{imp}^F. \quad (4.4)$$

Сравнение экспериментальных и рассчитанных величин  $\Delta E$  (рис. 4.10) свидетельствует о высокой точности модели.

К рассмотренному выше материалу примыкает также проблема изучения энергий связи имплантированных атомов в различных матрицах. В работе [59] дан детальный анализ различных функций, влияющих на энергию связи благородных газов в металлах. В работах [60, 61] приведены экспериментальные данные для никеля в углероде и Au, Ag, Cu в  $\text{SiO}_2$ .

Сателлиты в спектрах адсорбированных молекул. Проблема релаксации при фотоионизации тесно связана со структурой сателлитов в спектрах адсорбированных молекул. Структура сателлитов зависит от механизма релаксации, т. е. от характера экранирующего заряда после фотоионизации. В литературе (см. [62—67]) рассматриваются два основных механизма. Согласно атомарному или молекулярному механизму изменение распределения заряда связано как с изменением распределения в занятых связующих орбиталях субстрат—адсорбат (см. табл. 4.5), так и с переходом части электронной плотности с занятых орбиталей субстрата на вакантные орбитали адатома или молекулы. Согласно плазмонному механизму экранирующий заряд локализуется в основном в субстрате, и в результате происходит возбуждение поверхностных плазмонов.

Рассмотрим структуру спектра внутреннего уровня адатома или молекулы для двух граничных случаев, когда преобладает атомарно-молекулярный или плазмонный характер [62]. Если недиагональный матричный элемент между вакантным валентным уровнем адатома  $\epsilon_a$  и занятым валентным уровнем металла  $\epsilon_m$ <sup>2</sup>

<sup>2</sup> Для простоты ограничимся одним уровнем. В действительности надо учитывать полосу проводимости металла.

обозначим через  $V$ , то для конечного состояния фотоэлектрона возможны два состояния с энергиями

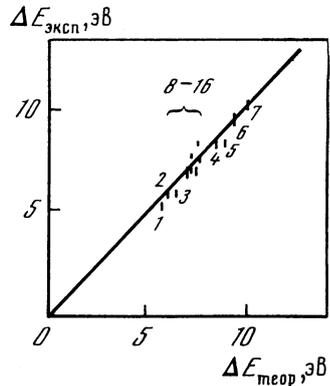
$$\epsilon_{\pm} = 1/2 (\epsilon_a + \epsilon_m) \pm \{ [1/2 (\epsilon_a - \epsilon_m)]^2 + V^2 \}^{1/2}. \quad (4.5)$$

Если экранирующий электрон занимает только связывающее состояние  $\epsilon_-$ , то фотоэлектрон имеет адиабатическое значение кинетической энергии, и спутник в спектре отсутствует. Однако в общем случае экранирующий электрон занимает с определенной вероятностью оба состояния  $\epsilon_{\pm}$ , причем наблюдаются две линии в спектре с интенсивностью, пропорциональной  $\beta^2 (\epsilon_{\pm})$ :

$$\langle \psi_{\text{нач}} | \psi_{\pm} \rangle^2 = \beta^2 (\epsilon_{\pm}) = [1 + (\epsilon_{\pm}/V)^2]^{-1}.$$

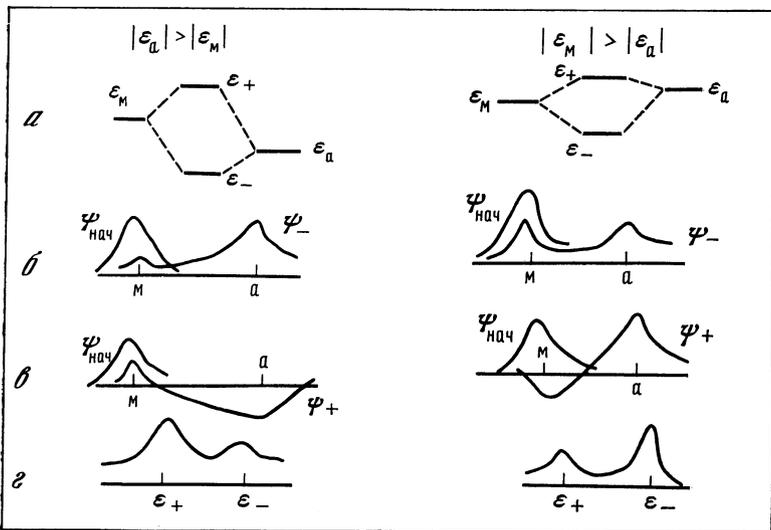
Важно подчеркнуть, что при  $|\epsilon_a| > |\epsilon_m|$  функция конечного состояния  $\psi$  локализована на атоме, а  $\psi^+$  локализована на металле, а при  $|\epsilon_a| < |\epsilon_m|$  наблюдается обратная локализация, в то время как функция  $\psi_{\text{нач}}$  всегда локализована на металле.

**Рис. 4.10.** Сравнение теоретических и рассчитанных величин  $\Delta E$  (см. уравнение (4.4))  
 1 — Cs; 2 — Rb; 3 — K; 4 — Sr; 5 — Ba; 6 — Ca;  
 7 — Li; 8-16 — Cd, Hg, Zn, Cu, Yb, Pb, Te, Na, Mg соответственно



**Рис. 4.11.** К механизму происхождения спутников

а — схема уровней; б, в — вид волновых функций; г — вид рентгеноэлектронных спектров



ле (рис. 4.11) [62]. В результате более интенсивная линия может иметь как большую, так и меньшую энергию, т. е. понятие сателлита является условным (рис. 4.11). Сателлиты в спектрах адсорбированных молекул (см. литературу в [66]) обычно объясняют этим механизмом.

При плазмонном механизме энергии  $\epsilon_+$  и  $\epsilon_-$ , соответствующие конечному состоянию фотоэлектрона, равны

$$\epsilon_- = \epsilon_m - \lambda^2/\omega_s, \quad \epsilon_+ = \epsilon_m + \omega_s + \lambda^2/\omega_s, \quad (4.6)$$

где  $\lambda$  — параметр связи для плазмона с вакансией;  $\omega_s$  — энергия поверхности плазмона. Интенсивности линий при  $\epsilon_-$  и  $\epsilon_+$  относятся как  $(1 - a)/a$ , где  $a = \lambda^2/\omega_s$ . Таким образом, в данном случае можно ожидать присутствие в спектре адатома плазмонных сателлитов от субстрата. Это наблюдалось для линии  $O 1s$  атомов кислорода, адсорбированных на алюминии [64].

В общем случае можно ожидать проявления обоих типов сателлитов в зависимости от параметров  $\lambda$  и  $V$ . В работе [62] приведены формулы и графики, позволяющие проводить оценки энергий и интенсивности сателлитов в зависимости от параметров  $\lambda$  и  $V$ .

#### 4.2. Применение угловой зависимости интенсивностей для изучения адсорбированных молекул

Для адсорбированных на поверхности  $xz$  молекул электронные спектры внутренних и валентных уровней можно получить для различных углов  $\alpha$ ,  $\theta$ ,  $\Phi$  (рис. 4.12). Интенсивность  $I$  фотоэлектронов зависит от [матричного элемента

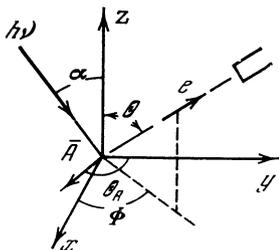


Рис. 4.12. Схема эксперимента при изучении угловой зависимости

$$I \sim \langle i | \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} | f \rangle^2, \quad (4.7)$$

где  $i, f$  — волновая функция начального и конечного состояний;  $\mathbf{A}$  — векторный потенциал падающего излучения;  $\mathbf{p}$  — оператор импульса. В силу векторного характера  $\mathbf{A}$  и  $\mathbf{p}$  интенсивность  $I$  зависит от углов  $\alpha$ ,  $\theta$  и  $\Phi$  и от поляризации ионизирующего излучения.

В настоящее время угловая зависимость  $I$  широко используется для определения симметрии волновой функции и геометрического расположения молекулы на субстрате (см. обзоры [68, 69]).

Зависимость  $I$  от угла  $\alpha$  [70—74] легко получить на основе соотношения (4.7), переписанного в форме «длины»:

$$I \sim |\mathbf{A} \langle i | e \mathbf{r} | f \rangle|^2. \quad (4.8)$$

Наиболее четко зависимость  $I$  от  $\alpha$  проявляется для случая  $\theta = 0$ . Чтобы величина  $I$  отличалась от нуля, функция  $f$  не должна

иметь узел в месте расположения детектора, а если ось  $z$  является осью симметрии, то  $f$  должна сохраняться при всех операциях симметрии, т. е. относиться к полносимметричному представлению  $a_1$ . На основе этого требования каждому  $\Gamma$  и  $A$  соответствует определенная симметрия, поскольку матричный элемент перехода тоже должен быть инвариантен по отношению к операциям симметрии и относиться к полносимметричному представлению  $a_1$ . Отсюда следует, что функция  $i$  должна относиться к тому же неприводимому представлению, что и компоненты  $p_i$  или  $r_i$ . Например, для точечных групп симметрии  $C_{4v}$  и  $C_{3v}$  состояниям  $a_1$  и  $e$  отвечает поляризация фотона  $z$  и  $x, y$ ; в точечной группе  $C_{2v}$  состояниям  $a_1, b_1$  и  $b_2$  отвечают поляризации  $z, x$  и  $y$ . В качестве иллюстраций этих общих положений рассмотрим два примера: спектры атома O на металлическом Ni [71, 72] и спектры  $C_6H_6$  на Pd [73, 74].

Спектры валентных уровней системы Ni/O в зависимости от угла  $\alpha$  (цифры у кривых) приведены на рис. 4.13. При адсорбции атома O на атоме Ni, окруженного четырьмя другими атомами никеля, возникает локальная система симметрии  $C_{4v}$ . Следует ожидать образования двух валентных уровней:  $a_1$  ( $O2p_z$ ,  $\sigma$ -связь O—Ni) и  $e$  ( $O2p_{xy}$ ,  $\pi$ -связь O—Ni). Поскольку для возбуждения спектра использовалось неполяризованное излучение He(II), то при  $\alpha \rightarrow 0$  поляризация фотона соответствует  $x, y$ , и интенсивность фотоэмиссии для уровня  $a_1$  должна быть равна нулю. Для  $\alpha \rightarrow 90^\circ$  поляризация фотона соответствует  $z, x$  и интенсивность уровня  $e$  должна быть меньше, чем при  $\alpha \rightarrow 0^\circ$ . На основе этих соображений можно идентифицировать уровни  $a_1$  и  $e$  (рис. 4.13). При интерпретации экспериментальных данных необходимо учитывать также отражение излучения от субстрата, которое тоже зависит от  $\alpha$ . С учетом этого явления для интенсивности от уровней  $a_1$  и  $e$  имеем:

$$I_{a_1}(\alpha) = |1 + r_p(\alpha)|^2 \sin^2 \alpha,$$

$$I_e \sim |1 - r_p^2(\alpha)| \cos^2 \alpha + |1 + r_s(\alpha)|^2. \quad (4.9)$$

На рис. 4.14 изображены теоретические и экспериментальные зависимости  $I_{a_1}$  и  $I_e$ . Подчеркнем, что для малых значений  $\alpha$   $I_{a_1} \sim \sin^2 \alpha$  и  $I_e \sim 1 + \cos^2 \alpha$ . Близкий характер зависимости  $I$  от  $\alpha$  при малых  $\alpha$  следует ожидать также и для других систем.

На рис. 4.15 приведены спектры Pd/ $C_6H_6$  при углах  $\alpha = 0 \div 80^\circ$ . В качестве функции  $f$  конечного состояния рассмотрены представления  $a_{1g}$  и  $a_{2u}$  (в рамках симметрии  $D_{6h}$  для свободного  $C_6H_6$ ), которые переходят в  $a_1$  (в рамках симметрии  $C_{6v}$  для адсорбированного  $C_6H_6$ ). Результаты теоретическо-группового анализа, выявляющего разрешенные переходы на основе выражения (4.8), представлены в табл. 4.6.

Таким образом, при  $\theta = 0$  и  $x, y$ -поляризации можно наблюдать уровни  $e_{1g}$  и  $e_{1u}$ , а при  $z$ -поляризации — уровни  $a_{2u}$  и  $a_{1g}$ . Орбитали  $e_{2g}$ ,  $b_{2u}$  и  $b_{1u}$  нельзя наблюдать при этих поляризациях. В работе [73] использовалось неполяризованное излу-

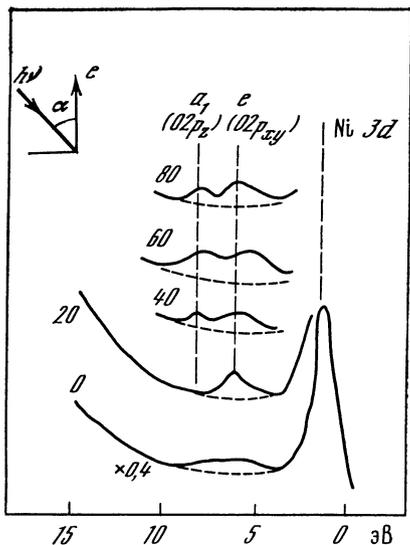


Рис. 4.13

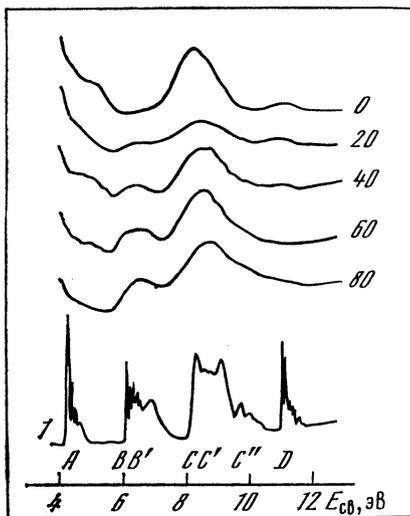


Рис. 4.15

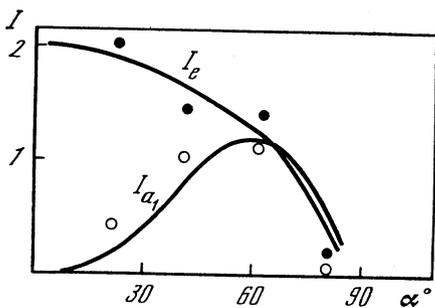


Рис. 4.14

Рис. 4.13. Спектры He(II) системы Ni(001)O<sub>2</sub> при  $\theta = 0$

Рис. 4.14. Теоретические (кривые) и экспериментальные (для уровня  $e$  — темные точки, для уровня  $a_1$  — светлые) зависимости величин  $I_a$  и  $I_e$  от угла  $\alpha$

Рис. 4.15. Зависимость спектров He(I) системы Pd(100) + C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> от угла  $\alpha$

1 — спектр свободной молекулы C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>

чение He(I), поэтому угол  $\alpha = 20^\circ$  близок к поляризации  $x, y$ , а угол  $\alpha = 60^\circ$  — к поляризации  $z$ . Поскольку при  $\alpha = 20^\circ$  интенсивны максимумы А, С, но D слаб, а при  $\alpha = 60^\circ$  А и С уменьшаются, а D увеличивается, причем максимум В в обоих случаях отсутствует, то максимумы А, С, D, В соответствуют уровням  $e_{1g}, e_{1u}, a_{1g}$  и  $e_{2g}$ . В спектре свободной молекулы C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>  $\pi$ -уровень  $a_{2u}$  находится вблизи В (В'). В адсорбированной молекуле уровень углубился и перешел в район С. Следовательно, оба  $\pi$ -уровня  $e_{1g}$  и  $a_{2u}$  при адсорбции взаимодействуют с субстратом и увеличивают свои энергии связи примерно на 0,7—0,8 эВ.

В работе [73] изучена зависимость  $I$  от угла  $\theta$  и предложена простая модель, объясняющая эту зависимость. В рамках этой модели функция  $i$  разлагается на сферические гармоники (ограничиваются малыми значениями  $l$ ). На основе правил отбора  $\Delta l = \pm 1$  и  $\Delta m = 0, \pm 1$  находятся  $l$  и  $m$  для конечного состояния  $f$ , а тем самым и зависимость  $I$  от  $\theta$ .

Таблица 4.6. Разрешенные переходы и поляризация фотонов

<i>i</i>							<i>f</i>
$\epsilon_{1g}$	$\epsilon_{2g}$	$a_{2u}$	$e_{1u}$	$b_{2u}$	$b_{1u}$	$a_{1g}$	
—	—	$z$	$x, y$	—	—	—	$a_{1g}$
$x, y$	—	—	—	—	—	$z$	$a_{2u}$

Зависимость  $I$  от  $\alpha$  применялась также для определения уровней адсорбированных молекул CO, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> [75, 76].

Зависимость от  $\theta$  и  $\alpha$  использована в работах [77—79] для определения способа координации молекулы CO на Ni и Pt. Измерялось отношение интенсивностей  $4\sigma/(1\pi + 5\sigma)$  в зависимости от угла  $\theta$ , причем угол между направлением падения фотонов и выхода фотоэлектронов сохранялся постоянным. На основе расчета [80] определялась эта зависимость для различных типов ориентации: M—CO, M—OS и CO — параллельно плоскости металла M. Оказалось, что экспериментальные данные лучше всего отвечают координации M—CO.

Зависимость  $I$  от  $\theta$  и  $\alpha$  использована также для определения порядка уровней  $1\pi$  и  $5\sigma$  в адсорбированной молекуле CO [77, 81]. Для этого в работе [81] использовалась аналогия в зависимости  $5\sigma$  и  $4\sigma$  или количественные результаты расчета [80]. Фактически можно было также воспользоваться ранее рассмотренной зависимостью от  $\alpha$ . На рис. 4.16 показаны спектры системы Pt/CO для различных углов  $\theta$ , причем угол между направлениями  $h\nu$  и  $e$  постоянный ( $62^\circ 7'$ ) [77]. При  $\theta = 0$  интенсивность  $\pi$ -уровня минимальна, а при  $\theta \approx 60^\circ$  максимальна, если исходить из координации M—CO и учитывать, что  $\theta \approx 60^\circ$  соответствует  $\alpha \approx 0$ , т. е. поляризации  $x, y$ . Отметим, что в свободной молекуле CO уровень  $5\sigma$  расположен выше уровня  $1\pi$  на 2,9 эВ, в Ni(CO)<sub>4</sub> — на 0,5 эВ, однако на 0,5 — 1,5 эВ ниже, чем уровень  $1\pi$  в адсорбированной молекуле CO [75, 77, 81, 82]. Это указывает на роль  $5\sigma$ -уровня в качестве донорной электронной пары в этих системах.

Зависимость  $I$  от конечного состояния  $f$  также можно применять для определения способа координации, характера электронного уровня, строения субстрата. Для этого можно использовать резонансы в сечениях фотоионизации адсорбированной молекулы или рассеяние фотоэлектрона адсорбированной молекулы на субстрате. Рассмотрим сначала использование резонансной структуры [82, 83].

Обычно с увеличением  $h\nu$  сечение фотоионизации уменьшается для всех уровней при  $E_{кин} > 1 \div 5$  эВ для фотоэлектрона. Однако в области малых значений  $E_{кин}$  (до 20 эВ) иногда наблюдается увеличение сечения фотоионизации уровня, причем рост происходит в узких пределах  $E_{кин}$ , поэтому такой максимум называют резонансным. Этот резонанс можно рассматривать как квазиста-

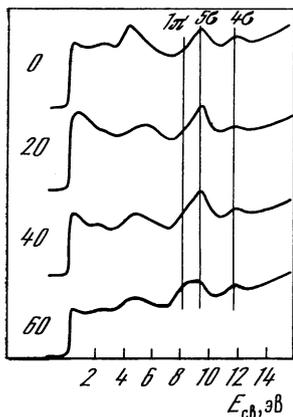


Рис. 4.16

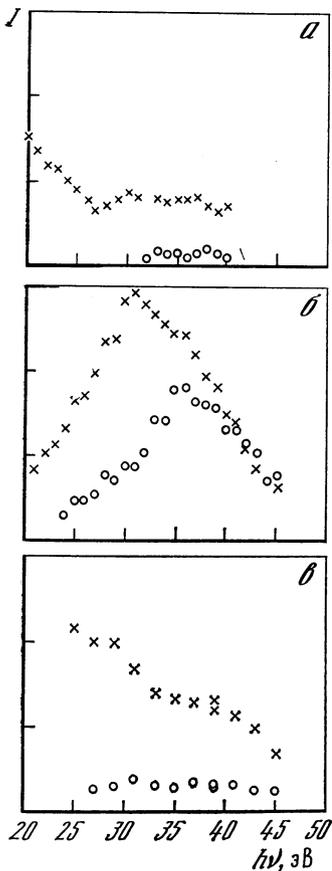


Рис. 4.17

ционарное состояние в непрерывном спектре или как результат резонансного усиления амплитуды волновой функции фотоэлектрона при рассеянии на атомах молекулы.

В работе [72] при изучении зависимости интенсивности резонансов молекулы CO, адсорбированной на Ni, от углов,  $h\nu$  и поляризации фотонов использовался следующий результат расчета [80]. Для начальных  $\sigma$ -состояний конечное резонансное  $\sigma$ -состояние с большой интенсивностью фотоэмиссии возможно лишь при поляризации  $z$ , а для начальных  $\pi$ -состояний — при поляризации  $x, y$ . Результаты [82] для зависимости  $I$  от  $h\nu$  при некоторых значениях углов представлены на рис. 4.17. Из рисунка следует, что резонансы возникают при  $\theta = 0$ , когда вектор  $A$  имеет составляющую, перпендикулярную поверхности  $xy$  (см. рис. 4.12 и 4.17, б). Резонансы отсутствуют при малых  $\theta$ , если  $A$  лежит в плоскости  $xy$  (см. рис. 4.17, а), а также при углах, представленных на рис. 4.17, в. Отсюда можно сделать вывод, что молекула CO расположена перпендикулярно поверхности параллельно оси  $z$ . Количественная обработка зависимости интенсивности  $4\sigma$ -уровня от угла  $\theta$  при  $h\nu = 35$  эВ (это соответствует резонансу) показала, что отклонение оси CO от перпендикуляра к поверхности не выше  $5^\circ$ . Для определения способа координации (Ni—CO или Ni—OC) в работе [82] также использована зависимость интенсивности резонанса  $4\sigma$ -уровня от различных способов координации для углов  $\alpha = 45^\circ$  и  $\theta = 0^\circ = \Phi$  и найдено, что CO коорди-

Рис. 4.16. Зависимость спектров He(II) системы Pt(111)/CO от угла  $\theta$  (цифры у кривых)

Рис. 4.17. Зависимость интенсивностей уровней  $4\sigma$  (точки) и  $1\lambda + 5\pi$  (крестики) для разных углов от энергии  $h\nu$

$a - \alpha = 0^\circ, \theta = 8^\circ, \Phi = 90^\circ; б - \alpha = 45^\circ, \theta = 0^\circ = \Phi; в - \alpha = 45^\circ, \theta = 63^\circ, \Phi = 90^\circ$

нируется через атом углерода. Подробно изучен характер сечений фотоионизации ориентированной молекулы CO в зависимости от  $h\nu$  в работе [84]. Показано, что при достаточно больших  $h\nu$  ( $> 100$  эВ) должны наблюдаться осцилляции сечения фотоионизации, которые зависят от межатомного расстояния CO. Это явление открывает возможность определения характеристик адсорбированной молекулы.

Рассмотрим зависимость интенсивности фотоэлектронов внутренних уровней адсорбированной молекулы от азимутального угла  $\Phi$ . Обычно такая зависимость слаба или отсутствует [75, 85, 86]. Однако к настоящему времени она обнаружена для линий Se  $3d$  и Te  $4d$  для систем Ni (001)/Se Te и линии O  $1s$  в системе O/Cu(001) [87, 88]. Эта зависимость наблюдается при больших углах  $\theta$  и связана с рассеянием фотоэлектрона на субстрате. Расчет и эксперимент [87] показали, что максимальная интенсивность наблюдается при фотоэмиссии вдоль проекции связи адсорбированный атом — атомы субстрата. Это позволяет определить точечную группу симметрии системы адсорбированный атом — субстрат. В принципе это же явление можно изучить, меняя  $h\nu$  и тем самым и  $E_{кин}$  фотоэлектрона, что дает зависимость дифракционной картины не только от  $\Phi$ , но и от  $h\nu$  (см. теорию [89, 90]).

Можно также изучить рассеяние фотоэлектрона внутренних уровней на атомах самой молекулы. В работе [87] рассмотрена дифракция C  $1s$  фотоэлектронов на атоме системы Ni (001)/CO и показано, что ось молекулы CO перпендикулярна поверхности. В принципе дифракцию фотоэлектронов внутренних уровней адсорбированной молекулы можно использовать для определения межатомных расстояний.

Выше мы рассмотрели изменение спектров адсорбированной молекулы, однако рассеяние существенно также и для фотоэлектронов субстрата. В частности, показано, что некогерентное рассеяние фотоэлектронов субстрата на молекулах адсорбата приводит к ослаблению угловой зависимости интенсивности фотоэлектронов меди в системе Cu(111)/Cs [91].

В настоящей подразделе мы рассматривали адсорбированные молекулы. От них ничем принципиально не отличается случай, когда происходит реакция на самом верхнем поверхностном слое твердого тела и образуется монослой атомов или групп, связанных обычными прочными химическими связями с субстратом. Это имеет место, например, для привитых комплексов на поверхности твердого тела. В качестве примера рассмотрим системы Si(111) + Cl. В таких системах ненасыщенные связи верхнего монослоя атомов Si насыщаются путем образования связей Si—Cl. Фотоэлектронные спектры таких систем рассмотрены в работах [92—95].

После реакции Si(111) с Cl в фотоэлектронном спектре проявляются два дополнительных максимума с перегибом около 5 и 8 эВ. Эти максимумы соответствуют Cl  $2p$ -орбиталям. В принципе возможны два варианта присоединения хлора к поверхности: ковалентная связь (атом Cl над атомом Si) и ионная связь (атом

Cl в центре под тремя атомами Si). Детальный анализ спектров показал, что для Si(111) ( $2 \times 1$ ) + Cl осуществляется первый вариант. Суть анализа заключается в следующем. Для *s*-поляризованного ионизирующего излучения (вектор поляризации *A* перпендикулярен направлению вылета фотоэлектронов) в соответствии с изложенным выше уровни симметрии  $a_1$ , что соответствует связи Si—Cl, должны давать гораздо меньшую интенсивность, чем для *p*-поляризованного излучения (*A* в плоскости вылета фотоэлектрона). Поскольку такая зависимость действительно обнаружена для максимума с энергией около 8 эВ, то он должен быть отнесен к  $\sigma$ -связи Si—Cl, образованной Cl  $3p_z$ -орбиталью. Максимум с энергией около 5 эВ относится к состояниям Cl  $3p_{x,y}$ .

### 4.3. Исследование катализаторов

Рентгеноэлектронный метод позволяет определить химический состав поверхностно-активной фазы катализатора, взаимодействие катализатора с носителем, зависимость состава катализатора от температуры, протекания реакции и различных добавок, изучать процессы образования активного поверхностного слоя, отравление катализаторов и т. д. (см. обзоры [3, 96] и цитируемую там литературу).

В настоящем подразделе мы кратко рассмотрим только вопросы, связанные с проведением количественного рентгеноэлектронного анализа поверхности катализаторов.

**Окислы и окислы на носителях.** Важность определения состава поверхности катализатора довольно очевидна. Возможности рентгеноэлектронной спектроскопии в этом отношении иллюстрирует рис. 4.18 [97], где представлено изменение относительных интенсивностей линий  $Vi\ 4f_{7/2}/O\ 1s$  и  $Mo\ 3d_{5/2}/O\ 1s$  в катализаторах  $Vi_2MoO_6$ ,  $Vi_2Mo_2O_9$  и  $Vi_2(MoO_4)_3$  в начальных катализаторах (*Ia*, *IIa*) после нагревания в течение 10 ч при 470° в вакууме (*Iб*, *IIб*) и после обработки реакционной смесью  $C_3H_6 + O_2 + N_2$  (*Iв*, *IIв*). Как видно из рисунка, нагрев в вакууме ведет к увеличению концентрации молибдена на поверхности (это объяснено структурными изменениями, а также диффузией Mo к поверхности и испарением Vi с поверхности). При условиях каталитического окисления пропилена состав поверхностной фазы катализатора совпадает с объемным.

На рис. 4.19 [98] показано изменение состава катализатора 50%  $Ni_3CO_5Fe_3BiPK_{0,1}Mo_{12}O_{52,5}/50\% SiO_2$  после проведения каталитического окисления пропилена. Важно подчеркнуть, что наблюдаемые изменения состава поверхности в этом случае связаны не с повышением температуры, а с протеканием реакции. С другой стороны, в случае катализаторов  $Cr_2O_3CuOCaO/Al_2O_3$  [99] резкое изменение поверхностного содержания Ca связано именно с температурой: при повышении температуры с 600 до 1000° C отношение Ca/Al возрастает в 2,5 раза.

$$I(\text{Bi } 4f_{7/2})/I(\text{O } 1s) \quad I(\text{Mo } 3d_{5/2})/I(\text{O } 1s)$$

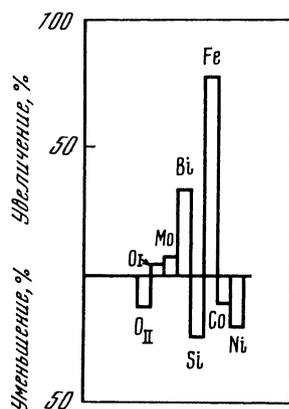
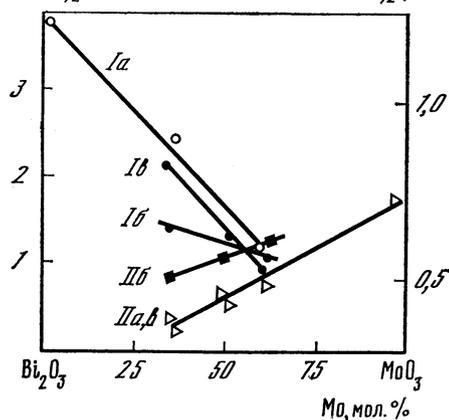


Рис. 4.18. Изменение интенсивностей рентгеноэлектронных линий Bi 4f (I) и Mo 3d (II) относительно линии O 1s после различных обработок катализатора

Рис. 4.19. Изменение поверхностного состава катализатора после проведения реакции

O<sub>I</sub> — атомы кислорода в связях металл—кислород; O<sub>II</sub> — в связях Si—O

Влияние добавок на состав поверхности катализатора изучено в работах [100, 101]. При изменении концентраций  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  от 0 до 5% в катализаторе  $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{MoO}_3$  отношение поверхностных концентраций V/Mo изменяется в 4 раза, в то время как это отношение в объеме остается неизменным. Окислы разных элементов при добавлении к твердому раствору  $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{MoO}_3$  также изменяют отношение V/Mo на поверхности. (Другие интересные примеры количественного анализа поверхности катализаторов см. в работах [102—110].)

Рассмотрим некоторые специальные вопросы, связанные с анализом поверхностного состава катализаторов. Трудность проведения количественного анализа в этом случае связана с тем фактом, что методика анализа (см. гл. 2) разработана лишь для равномерных распределений элементов на поверхности, а в случае катализаторов необходимо считаться с влиянием степени пористости, размера частиц и наличием градиента концентраций.

Влияние пористости может приводить к тому, что исследуемое вещество может расположиться на поверхности пор и участвовать в катализе, но это вещество нельзя будет обнаружить рентгеноэлектронным методом, поскольку метод фиксирует состав только внешнего поверхностного слоя. Например, в работе [111] обнаружено, что в катализаторах  $\text{Mo/SiO}_2$  и  $\text{CoMo/SiO}_2$  отношение интенсивностей Mo/Si и Co/Si практически не зависит от содержания Mo и Co до 12% и затем резко растет с увеличением Mo и Co. Этот результат объясняется параллельным увеличением размеров частиц Co и Mo при увеличении содержания Co и Mo до 12%.

Когда содержание окислов Co и Mo превышает 12%, то их основная масса начинает располагаться на поверхности частиц носителя, а не в порах.

Довольно интересное явление обнаружено в работе [112] при изучении катализатора (5—15%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )/ $\text{SiO}_2$ . При нагревании происходит восстановление  $\text{CrO}_3 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3$ , причем при температуре 500° С в узком интервале (порядка 20°С) наблюдаются резкий рост интенсивности линии Cr 2p и появление линии O 1s с энергией 530,7 эВ, связанной с  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Авторы объясняют это явление образованием мелкодисперсной фазы  $\alpha$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . При нагревании до 550° С этот эффект отсутствует, т. е. следует предположить агломерацию частиц  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Эффект исчезает также при прогреве образца с мелкодисперсной  $\alpha$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$  при 300° С в течение 4 ч. По-видимому, это явление плохо воспроизводимо. В работе [113], где исследовался этот же катализатор, отмечается лишь постоянное уменьшение интенсивности линии Cr 2p с нагреванием вследствие агломерации  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и никаких особенностей в районе 500° С не обнаружено.

Обсуждение вопроса о влиянии размера частиц на наблюдаемые интенсивности более подробно будет проведено ниже, а сейчас остановимся на проблеме градиента концентраций (см. общую теорию в гл. 2). В работе [114] рассмотрены различные оценки концентрации никеля в поверхностном слое катализатора  $\text{NiO}/\text{SiO}_2$  с учетом градиента концентрации

$$X_t = X_v + (X_0 - X_t) \exp(-t/n),$$

где  $t$  — расстояние от поверхности;  $X_0$ ,  $X_v$  и  $X_t$  — концентрация никеля на поверхности, в объеме и на расстоянии  $t$  от поверхности. Величина  $n$  характеризует градиент концентраций. Проведенные оценки показали, что обогащение верхнего поверхностного слоя катализатора окислом никеля зависит от величины  $X_v$  и при малых содержаниях никеля состав  $X_0$  самого верхнего слоя может заметно отличаться от среднего состава поверхностного слоя, определяемого рентгеноэлектронным методом.

В работе [115] изучен поверхностный состав твердых растворов  $\text{MgO} - \text{ZnO}$  с использованием линий Zn 2p, Zn 3s и Zn (*ЛММ*). Эти линии характеризуются глубиной выхода фотоэлектронов  $\lambda = 8,15$  и  $13 \text{ \AA}$ . Обнаружено обогащение поверхностного слоя окислом цинка, причем степень обогащения, как и следовало ожидать, растет с уменьшением  $\lambda$ . Для каждой линии определена разность  $\Delta = \bar{X}_\lambda - X_v$ , где  $\bar{X}_\lambda$  — среднее содержание цинка в изучаемом поверхностном слое;  $X_v$  — объемное содержание цинка. Согласно теоретическим воззрениям обогащение происходит в одном или двух поверхностных монослоях. Долю интенсивности у этого слоя или слоев легко вычислить.

Если учесть, что

$$yX_s + (1 - y) X_v = \bar{X}_\lambda, \quad (4.10)$$

то для концентрации  $X_s$  в самом верхнем поверхностном слое

имеем

$$X_s = X_v + \Delta/y. \quad (4.11)$$

Расчет  $X_s$  по этой формуле дал близкие результаты для различных линий. Более того, близкие результаты получены также при расчете  $X_s^{Zn}$  и  $X_s^{Mg}$  по формуле

$$X_s^1/X_s^2 = (X_v^1/X_v^2) \exp(\sigma_2 - \sigma_1) S/RT, \quad (4.12)$$

где  $\sigma_i$  — поверхностное натяжение компонентов раствора; величина  $S$  — удельная молярная площадь. Приведенная выше формула учитывает изменение поверхностных концентраций в зависимости от  $\sigma_i$  и  $X_v$ . В настоящее время опубликовано большое число экспериментальных и теоретических работ по поверхностной сегрегации в сплавах и твердых растворах (см. обзоры [116—119]).

Отметим, что зависимость интенсивностей рентгеноэлектронных линий от состава для катализаторов типа CuO — MgO, CoO — MgO и др. изучена в работе [120]. Обнаружено, что в системе CuO — MgO в области твердых растворов имеется линейная зависимость  $I$  (Cu  $2p_{3/2}$ /Mg  $1s$ ) от объемного отношения Cu/Mg, а при переходе к гетерофазной системе изменяется коэффициент пропорциональности.

**Цеолитные катализаторы.** Количественные соотношения на поверхности цеолитных катализаторов изучались в большом числе работ [3, 121—131]. В табл. 4.7 [122] приведены данные для относительных концентраций элементов в катализаторах NaX и RhX. Как видно из таблицы, поверхностные отношения Al/Si, O/Si в 2 раза меньше, чем объемные. Содержание натрия на поверхности занижено. Данные по содержанию Al/Si совпадают с результатами работ [121, 123, 124, 130], но не согласуются с работами [126—128]. В обзоре [3] эти противоречия связываются с неадекватностью исследуемых образцов. Таким образом, вопрос об обеднении поверхности цеолитных катализаторов атомами алюминия пока можно считать открытым.

Из таблицы видно, что поверхность RhX обогащена Rh. Еще более существенная степень обогащения поверхности переходными элементами Cu, Co, Fe отмечена в работах [121, 123]. Поверхность цеолита RuNaY обеднена Ru (если кислород в системе отсутствует) после восстановления водородом или протекания реакции конверсии CO и H<sub>2</sub> в CH<sub>4</sub>. Достаточно, однако, 0,02% кислорода для выделения дисперсного RuO<sub>2</sub> на поверхности [130].

Рентгеноэлектронные спектры оказались весьма полезными при изучении изменения состава поверхности цеолитов при различных обработках. В работе [132] для Ni — Cu-цеолитов найдено, что обработка водородом сопровождается ростом интенсивностей Ni/Si, Cu/Si, что свидетельствует о диффузии атомов меди и никеля на поверхность, где они образуют окислы, согласно измерениям магнитной восприимчивости. Окислительная обработка приводит к уменьшению интенсивностей Cu/Si, хотя абсолютная интенсивность линии Si  $2s$  также уменьшается в 2 раза. Эти факты

Таблица 4.7. Относительные содержания элементов

Вещество	NaX		RhX		
	поверхность	объем	поверхность	поверхность *	объем
Na	0,33	0,80	0,18	0,31	0,80
Al	0,42	0,80	0,46	0,48	0,80
Si	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
O	1,9	3,6	1,8	1,9	3,6
Rh	—	—	0,047	0,050	0,01

\* После нагревания при 475 К в течение 18 ч.

Таблица 4.8. Относительные интенсивности в цеолите AgCaNaAl с 8% Ag

Ca, %	До обработки		После обработки	
	Ag 3d <sub>5/2</sub> /O 1s	Ag 3d <sub>5/2</sub> /Al 2s	Ag 3d <sub>5/2</sub> /O 1s	Ag 3d <sub>5/2</sub> /Al 2s
0	1,1	13,5	0,50	6,0
13	0,42	5,5	0,58	6,0
16	0,50	5,5	0,38	5,3
20	0,18	2,0	0,31	3,9
34	0,21	2,2	0,36	4,7

объясняются, с одной стороны, суспензированием атомов металла по поверхности, что должно уменьшить интенсивности линии Si 2s вследствие экранирования атомов кремния, а с другой стороны, уменьшением отношения Cu/Si за счет диффузии иона Cu<sup>2+</sup> в объеме цеолита. Восстановление водородом цеолита RhX [122], наоборот, уменьшило интенсивность линии родия, что объяснено агрегацией чистого родия.

Весьма сложная зависимость содержания Ag на поверхности цеолита AgCaNaAl от содержания Ca и обработки поверхности олефинами обнаружена в работе [127] (табл. 4.8). Увеличение содержания Ca уменьшает концентрацию Ag на поверхности, приближая ее к средней объемной концентрации (8%), а обработка поверхности олефинами приводит как к уменьшению, так и к увеличению концентрации Ag на поверхности. Эти данные объяснены влиянием размера пор, который зависит от содержания Ca, на восстановление Ag<sup>+</sup> до Ag и на диффузионные процессы в цеолите.

**Металл — нанесенные катализаторы.** Приведем несколько примеров, иллюстрирующих применение рентгеноэлектронного анализа поверхности для определения различных характеристик каталитических процессов.

В работе [133] обнаружено, что диффузия Na от подложки к Ag или влиянием органического осадка на серебро приводит к существенному уменьшению активности этого катализатора окисле-

ния этилена. В работе [134] изучен катализатор Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для процесса реформинга природного газа. Обнаружено уменьшение интенсивности линий никеля в использованном катализаторе, что объяснено спеканием частиц никеля. Как и следовало ожидать, интенсивность линии Ni 2p уменьшается больше, чем линии Ni 3p, поскольку длина свободного пробега фотоэлектронов в последнем случае больше. В этой же работе неожиданно обнаружено накопление свинца на поверхности работающего катализатора, который отравлял катализатор. После тщательного исследования всей системы оказалось, что источником свинца является кран, через который протекала дистиллированная вода, причем содержание свинца составляло лишь 1,5—2,5% в материале крана. После замены металлического крана на тефлоновый отравление катализатора свинцом прекратилось [96].

В работе [135] в отличие от предыдущих работ, где изучались ингибиторы катализа, исследовались промоторы для катализатора Ag, который используется при окислении этилена. Было известно, что выход окиси этилена резко увеличивается в результате  $\gamma$ -облучения. Рентгеноэлектронный анализ показал, что  $\gamma$ -облучение увеличивает содержание кальция на поверхности, который способствует образованию групп O<sub>2</sub>.

Остановимся теперь на влиянии размера частиц на относительные интенсивности металла  $I_M$  и носителя  $I_N$  [136—142]. На основе теории в гл. 2 для металла средней толщины  $t$ , занимающего  $k$ -ю часть поверхности носителя, имеем

$$I_M/I_N \sim I_{1M} k (1 - e^{-t/\lambda_M})/I_{1N} [1 - k (1 - e^{-t/\lambda'_N})]. \quad (4.13)$$

Если положить  $\lambda'_N \approx \lambda_N$  и  $k = m/\rho t = a/t$ , где  $m$  — масса;  $\rho$  — плотность нанесенного металла на единицу площади носителя, то получим

$$I_M/I_N \sim (a/t) (I - e^{-t/\lambda})/[I - (a/t) (I - e^{-t/\lambda})]. \quad (4.14)$$

На рис. 4.20 изображена функция  $I_M/I_N$  в зависимости от  $t$  при  $\lambda = 25 \text{ \AA}$  и  $a = 5, 10, 20, 30 \text{ \AA}$ . Как и следовало ожидать из общих соображений, с ростом  $t$  величина  $I_M/I_N$  уменьшается. В настоящее время известен, по-видимому, один экспериментальный количественный результат этого рода [136] (рис. 4.21). С увеличением размера кристалликов родия уменьшается интенсивность Rh/C в катализаторе 12,5 Rh/C. (В подавляющем большинстве работ обычно отсутствуют независимые измерения  $t$ .)

На основе уменьшения интенсивностей  $I_M/I_N$  в общем случае делать вывод об увеличении  $t$  нужно с большой осторожностью, поскольку уменьшение интенсивности  $I_M/I_N$ , например при повышении температуры, может быть вызвано также диффузией металла в глубь катализатора или появлением поверхностной пленки на частицах металла. Отметим далее, что отношение  $I_M/I_N$ , строго говоря, зависит нелинейным образом от  $m$  (или  $a$ ). Однако, как видно из рис. 4.20, величина  $I_M/I_N$  приблизительно линейно

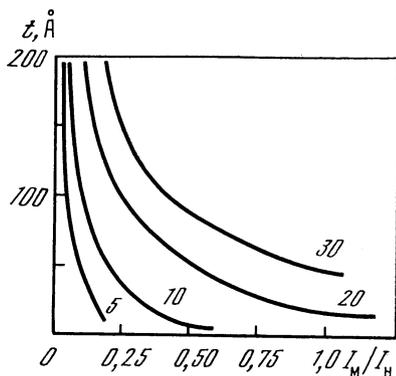


Рис. 4.20. Зависимость  $I_M/I_H$  от  $t$  при различных  $a$  (цифры у кривых) (см. уравнение (4.14))

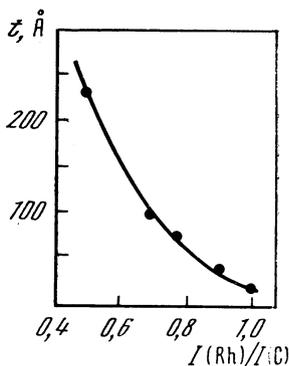


Рис. 4.21. Зависимость отношений интенсивностей рентгеноэлектронных линий Rh/C от размера  $t$  кристалликов родия

Точки — экспериментальные данные

зависит от  $a$  (или  $m$ ), поэтому обычно экспериментаторы (см. литературу в [3]) отмечают линейную зависимость  $I_M/I_H$ . Поскольку для малых  $k$  действительно имеется линейная зависимость (с точностью до  $k^2$ )  $I_M/I_H$  от  $m$ , то степень отклонения от линейной зависимости можно качественно использовать для оценок  $k$  или  $t$ .

Все приведенные выше рассуждения справедливы при наличии только одной внешней поверхности, доступной рентгеноэлектронному исследованию. Если имеются поры (внутренняя поверхность) в носителе, интенсивность  $I_M/I_H$  должна уменьшаться тем больше, чем больше размер пор, где могут располагаться нанесенные вещества. На рис. 4.22 [137] приведены данные для катализатора Rh/C, причем для случая А поры в углероде практически отсутствуют, а для В и С средний размер пор составляет 11 и 53 Å.

В принципе зависимость интенсивности  $I_M/I_H$  от размера и формы носителя можно использовать для определения последних. Такой путь предложен в работе [142]. Суть подхода заключается в следующем. Если считать величину  $k$  малой, то на основе (4.14) получим

$$R \sim I_M/I_H \sim AI_{1M}k(1 - e^{-t/\lambda_M})/I_{1H}. \quad (4.15)$$

Фактор  $A$  введен для учета распределения носителя по внутренним и внешним поверхностям. Множитель  $1 - e^{-t/\lambda}$  в выражении (4.15) связан с предположением, что частицы адсорбата (металл) плоские. Если предположить, что они сферические или полусферические, то множитель будет другой. В общем случае имеем

$$R \sim AI_{1M}kG/I_{1H}, \quad (4.16)$$

где  $G$  учитывает размер и форму частиц.

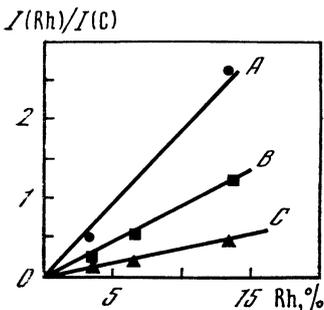


Рис. 4.22. Зависимость отношения интенсивностей линий Rh/C от содержания родия при различных размерах пор у носителя

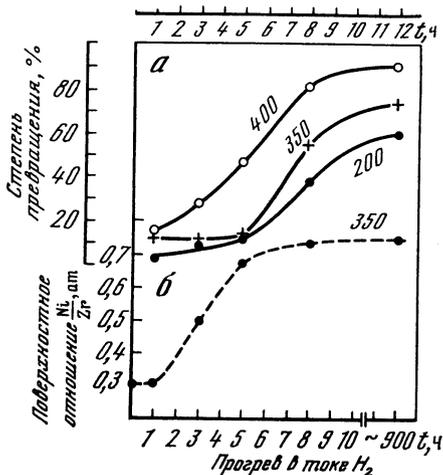


Рис. 4.23. Зависимость каталитической активности (степени превращения начального продукта) от времени прогрева катализатора при различных температурах, °С (а) и зависимости отношения Ni/Zr на поверхности от времени прогрева при 350° С (б)

Фактор  $R$  стандартизируется по отношению к катализатору с тем же  $A$  и известным фактором  $G_0$ . В работе [142] использованы, например, данные для катализатора с монокатомным слоем платины. (Эта необходимость стандартизации делает метод малоэффективным.) Таким образом,

$$R_{ст}^* = R/R_0 \sim kG/k_0G_0. \quad (4.17)$$

На основе (4.17) можно найти зависимость  $R_{ст}$  от размера и формы частиц, а с использованием экспериментальных значений  $R_{ст}$  можно рассчитать размер частицы для различных предполагаемых форм. Расчет для катализатора Pt/SiO<sub>2</sub> в предположении полусферической формы частиц совпал с данными электронной микроскопии.

**Сплавы.** Специфика рентгеноэлектронного исследования в данном случае заключается в возможности проведения ионного травления с целью получения информации о распределении элементов по глубине (см. гл. 3). Приведем несколько примеров исследования состава поверхности катализаторов на основе сплавов или близких к ним соединений.

В работах [143, 144] показано, что с увеличением времени нагрева катализатора Ni—Zr—H увеличивается содержание никеля на поверхности, причем параллельно увеличивается каталитическая активность (рис. 4.23).

Изучение состава поверхности различных интерметаллидов NiZr с применением угловой зависимости интенсивности и ионного травления показало (см. гл. 2, подразд. 2.3), что активный слой никеля на поверхности катализатора получается в результате

диффузии атомов никеля через слой окислов циркония. Наличие кислорода для образования окисла циркония является необходимой предпосылкой получения активного слоя никеля — одно нагревание не приводит к активированию катализатора.

Отметим, что корреляция поверхностного состава с каталитической активностью отмечалась в большом числе работ для различных катализаторов (см., например, [67, 100, 101, 105, 140, 145—147]). Например, в работе [146] обнаружено, что активность сплава  $Rd-Rh$  в реакции дегидрирования циклогексана коррелирует с содержанием родия на поверхности. Однако такая простая корреляция состава поверхности и каталитических свойств может и не иметь место (см., например, работу [148] для медного катализатора рения).

Состав сплавов на поверхности может заметно меняться в зависимости от состава газовой среды, восстановительной или окислительной обработки поверхности. Например, поверхность сплавов  $Pt-Sn$ ,  $Ni-Al$ ,  $Pd-Al$ ,  $Pd-Cu$  (см. литературу в обзоре [3] и работу [149]) при обработке водородом обогащается вторым компонентом. Вследствие этого поверхностный состав катализаторов-сплавов может заметно изменяться в процессе реакции. Например, в работе [150] с помощью ионного травления обнаружено, что сетка  $Pt-Pd$  для каталитического окисления  $NH_3$  покрыта с поверхности обогащенным слоем  $Rh_2O_3$ . Толщина этого слоя около 2 мкм. В работе [151] найдено, что при гидрировании  $TiFe$  атомы титана диффундируют к поверхности, образуя кластеры из атомов  $Fe$ , которые катализируют адсорбцию  $H_2$  и являются причиной необратимого изменения магнитных свойств при гидрировании.

Подробное обсуждение каталитических характеристик сплавов  $Pt-Pd$ ,  $Pd-Ni$ ,  $Pt-Au$ ,  $Ni-Cu$  в зависимости от состава поверхности [152] выявило взаимосвязь поверхностной сегрегации, каталитической активности и механизма катализа.

## Глава пятая

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ И ПРОЦЕССОВ НА ПОВЕРХНОСТИ

### 5.1. Поверхностные электронные состояния

Конечный размер твердых тел на оказывает существенного влияния на электронную структуру соединения, если линейные размеры тела велики по сравнению с межатомным расстоянием, точнее, если число граничных атомов мало по сравнению с числом атомов внутри тела. В этом смысле принято говорить об электронной структуре вещества как об электронной структуре в объеме.

В случае расчетов такой электронной структуры часто предполагают тело бесконечным, чтобы полностью использовать условия периодичности геометрической решетки. Однако во всех реальных образцах имеются атомы на поверхности тела, для которых совокупность физических характеристик, например электростатический потенциал, геометрия окружения и т. д., резко отличается от таковых для атомов в объеме. Необходимо также подчеркнуть, что часто атомы в поверхностном слое изменяют свое взаимное положение по сравнению с объемом тела, причем в литературе рассматривается множество различных перестроек поверхностного слоя в зависимости от характера поверхности и строения монокристалла<sup>1</sup>.

Например, одна из наиболее известных моделей [1] для поверхностей (111) со структурой  $(2 \times 2)$  элементарных полупроводников типа Si, Ge и др. и соединений  $A^3B^5$  заключается в рассмотрении попеременного поднятия и опускания атомов поверхности (111). Если исходить из  $sp^3$ -гибридизации для этих соединений, то свободная ненасыщенная валентность атома («дрожащая» связь) на поверхности должна соответствовать гибридной орбитали  $sp^3$ , а три остальные такие орбитали обеспечивают связь этого атома с тремя соседними. Однако вследствие изменения геометрического положения атомов должна произойти регибридизация. Модель [1] предполагает, что опустившиеся в глубь решетки атомы стремятся к образованию плоских связей  $sp^2$ , а «дрожащая» (ненасыщенная) связь приближается к  $p_z$ -состоянию. Напротив, поднявшиеся атомы стремятся образовать три связи под прямыми углами ( $p^3$ -гибридизация), а ненасыщенная связь приближается к  $s$ -состоянию.

Из этого простого примера, как и из самых общих соображений, следует, что электронное строение на границе поверхности может существенно отличаться от электронного строения в объеме, причем можно различать уровни, соответствующие связям атома с соседними, и ненасыщенные связи. Классификация такого рода имеет смысл для твердых тел типа Si, GaAs и др., где можно выделить локализованные связи между соседними атомами. Для металлов поверхностные состояния классифицировать таким образом нельзя. Обычно их рассматривают в качестве подзон, отщепленных от электронных зон твердого тела вследствие изменения потенциала на поверхности. Такие поверхностные состояния (состояния Тамма) недавно обнаружены в фотоэлектронных спектрах меди [2]. Поверхностные электронные состояния в общем случае могут располагаться в области валентной или запрещенной зоны электронных состояний твердого тела.

Чтобы отличить поверхностные состояния от объемных, часто используют следующие приемы при анализе фотоэлектронных и рентгеноэлектронных спектров. Во-первых, сравнивают фотоэлектронные спектры валентных полос чистой поверхности со

<sup>1</sup> Очень часто межатомные расстояния в поверхностном слое уменьшаются.

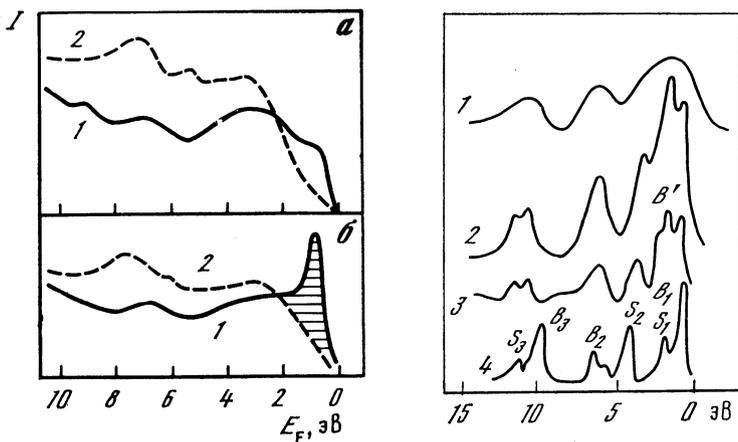


Рис. 5.1. Спектры He(I) поверхности Si(100)(2 × 1) до (1) и после (2) адсорбции H<sub>2</sub>

Рис. 5.2. Рентгеноэлектронные спектры GaAs

спектрами после адсорбции какого-нибудь газа, который может насытить «дрожящие» связи, что должно приводить к исчезновению соответствующих полос в спектре. В качестве примера на рис. 5.1 [3] приведены фотоэлектронные спектры He(I) поверхности Si(100) (2 × 1) до и после адсорбции H<sub>2</sub>. Спектр на рис. 5.1, а соответствует интенсивностям, интегрированным по всем углам, а спектр на рис. 5.1, б — интенсивности при нормальном падении излучения на поверхность и сборе фотоэлектронов перпендикулярно к лучу и параллельно вектору поляризации ионизирующего излучения. Заштрихованная часть спектра соответствует поверхностным состояниям.

Во-вторых, изучают рентгеноэлектронные спектры валентных полос для двух различных углов  $\theta$  выхода фотоэлектронов из твердого тела. Как пояснено в гл. 2, при малых углах  $\theta$  спектры более чувствительны к поверхностному слою, чем при больших  $\theta$ . На основе приведенных в гл. 2 формул можно оценить относительный вклад интенсивности при больших значениях  $\theta$  (спектры объема) в спектр при малых значениях  $\theta$ . Разность спектров дает вклад поверхностных состояний. В качестве примера на рис. 5.2 приведены рентгеноэлектронные спектры GaAs (110) [4] при  $\theta = 65^\circ$  (1) и  $5^\circ$  (2). Спектр 3 соответствует разности спектров 2 и 1, причем интенсивность спектра 1 умножена на 0,3 (таков относительный вклад объемных состояний в спектр 2). Кривые 4 соответствуют рассчитанной плотности поверхностных состояний.

Использование близкой процедуры позволило авторам работы [5] не только разделить спектры валентных полос первого поверхностного слоя Au и остального образца, но и впервые обнаружить экспериментально два компонента линии внутреннего уровня Au 4f при экстремально малых углах выхода фотоэлектронов.

Компонент с меньшей энергией связи (на  $0,40 \pm 0,01$  эВ) соответствовал поверхностному слою.

В настоящее время поверхностные состояния обнаружены на основе фотоэлектронных данных в металлах (см., например, [2,6,7]) и полупроводниках [4, 8—17]. В рамках настоящего подраздела остановимся на некоторых результатах для Si и GaAs.

В работе [8] изучено поверхностное состояние Si (111), дающее в фотоэлектронном спектре максимумы с энергией 1,15 эВ ниже уровня Ферми. При увеличении полярного угла  $\theta$  от 15 до 65° при постоянном азимутальном угле  $\Phi = 0$  наблюдается небольшое уменьшение энергии этого максимума и при  $\theta > 45^\circ$  становится заметным некоторое его расщепление. При изучении азимутальной зависимости интенсивности обнаружено три максимума интенсивности для направлений, соответствующих биссектрисам углов связей Si-Si для исследуемого атома. На этом основании сделан вывод, что рассматриваемый максимум не может отвечать ненасыщенной связи, имеющей симметрию  $p_z$ . Предполагается примесь состояний, ответственных за связь Si—Si между атомами в первом и втором слоях кристалла. Анализ угловой зависимости спектров поверхностных состояний Si (100) [3] показал, что все три имеющиеся в литературе модели строения этой поверхности не позволяют объяснить наблюдаемый спектр.

В работе [10] изучена угловая зависимость интенсивности фотоэлектронных спектров He(I) и Ne(I) от поверхностей GaAs ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) ( $2 \times 2$ ) и ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) ( $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ ). Обнаружены поверхностные состояния с энергиями 1,8; 3,0; 3,8; 7,0 эВ. Интенсивность состояния с энергией 1,8 эВ резко увеличивается при переходе от  $s$ -поляризованного излучения (вектор поляризации ионизирующего излучения перпендикулярен к направлению вылета фотоэлектрона  $A \perp xy$ ) к  $p$ -поляризованному ( $A \parallel xy$ ) (рис. 5.3). Поскольку по правилам отбора (см. гл. 4, подразд. 4.2) это должно иметь место для уровней симметрии  $a_1$ , то максимум отнесен к ненасыщенным «дрожащим» связям атомов мышьяка, которые локализованы перпендикулярно плоскости. Интенсивность этого максимума заметно уменьшается при отжиге поверхности, т. е. при переходе ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) ( $2 \times 2$ )  $\rightarrow$  (111) ( $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ ). Это интерпретировано как изменение характера «дрожащей» орбитали: переход от состояния  $p_z$  к  $s$ , как это следует из модели Ханемана (см. выше). Сечение фотоионизации валентных  $s$ -состояний непереходных элементов меньше, чем  $p$ -состояния для излучения He(I), — это и приводит к уменьшению интенсивности максимума при отжиге. Поверхностные состояния с энергиями 4 и 7 эВ отнесены к связям атомов мышьяка на поверхности с соседним нижним слоем Ga.

Ряд работ [4, 9, 11—14] посвящен поверхностным состояниям GaAs (110). В работе [14] рассчитаны поверхностные состояния с учетом трех возможных перестроек поверхности. Сравнение с экспериментальными данными фотоэлектронных спектров показывает, что лучше других с экспериментом согласуется модель релаксации связей, согласно которой в первом слое атомы As

(Ga) поднимаются (опускаются) на  $0,1(0,25)d_0$  от их положения в твердом теле ( $d_0 = 2 \text{ \AA}$  — межатомное расстояние). Во втором слое атомы смещаются на  $0,05 \text{ \AA}$  в сторону, противоположную смещениям атомов того же сорта в первом монослое. Эта модель аналогична рассматриваемой выше модели Ханемана. Расчет [14] электронной плотности для этой модели (рис. 5.2, кривая 4) приводит к максимумам  $S_i$  и  $B_i$ . Максимум  $B$  соответствует «дрожащим» ненасыщенным связям — это в основном состояние As  $4p_z$ . Максимумы  $S_1$  и  $S_2$  также преимущественно соответствуют  $4p$ -состояниям As (симметрия  $p_y$  и  $p_{x,y}$ ) — они отвечают связям между  $p$ -состояниями As и Ga, максимумы  $B_2$  и  $B_3$  — связям Ga  $4s$  — As  $4p$  и As  $4s$  — Ga  $4p$  соответственно.

В рентгеноэлектронном спектре [4] (рис. 5.2) обнаружены максимумы с энергиями 1,1; 1,9; 3,7; 6,5; 11,0 и 12,0 эВ, которые близки к данным фотоэлектронных спектров [11]. Интерпретацию спектра поверхностных состояний легко провести на основе рис. 5.2. Отметим, что в работе [12] состояние  $S_2$  отнесено к энергии 1,9 эВ, что соответствует перегибу  $B'$  на кривой 3 рис. 5.2 с энергией 2,7 эВ. Такое отнесение следует из анализа угловой зависимости интенсивности.

В заключение отметим, что интерпретация поверхностных состояний, как и сама идентификация их, является довольно сложной и не всегда однозначной процедурой. В качестве примера остановимся на результатах работы [13], в которой показано, что как энергетическое положение, так и угловую зависимость интенсивности максимумов фотоэлектронного спектра GaAs (110), которые обычно относят к поверхностным состояниям, можно объяснить при учете только электронного строения, характерного для объема GaAs.

## 5.2. Исследование коррозии и окисления сплавов

Обзоры по применению рентгеноэлектронного метода для изучения коррозии [18] и метода оже-спектроскопии для исследования электрохимической пассивации [19] дают много примеров эффективности используемых методов (см. также более поздние работы [20—26]).

В настоящем подразделе остановимся на вопросе окисления сплавов. Применение рентгеноэлектронной спектроскопии в этой хорошо разработанной области позволило выявить многие новые существенные стороны этого процесса благодаря возможности изучать состав сверхтонких окисных пленок.

Накопленный экспериментальный материал дает возможность сделать некоторые предварительные обобщения (именно предварительный характер обобщения необходимо прежде всего подчеркнуть). Дело в том, что число исследованных сплавов невелико, а состав поверхностной пленки и его изменение по глубине зависят от большого числа факторов: состава сплава, температуры окисления, давления кислорода, времени окисления и степени

шероховатости поверхности, причем только изменение шероховатости поверхности достаточно для полного обращения полученных результатов. Например, в работе [27] обнаружено существенное влияние механической обработки поверхности на состав обра-

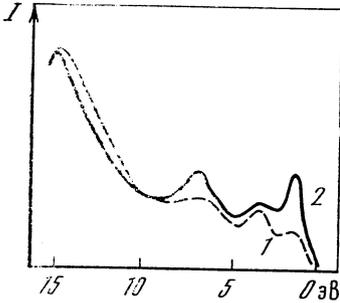


Рис. 5.3. Фотоэлектронный спектр He(I) поверхности GaAs(III). (2 × 2)

Угол падения излучения 45°; полярный угол выхода фотоэлектронов 49°; 1 — s-поляризация излучения He(I); 2 — p-поляризация

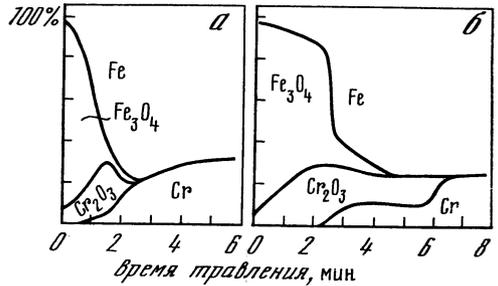


Рис. 5.4. Зависимость относительного содержания фаз в поверхностном слое окисленного сплава Fe—Cr от времени травления

а — 200° С; б — 550° С

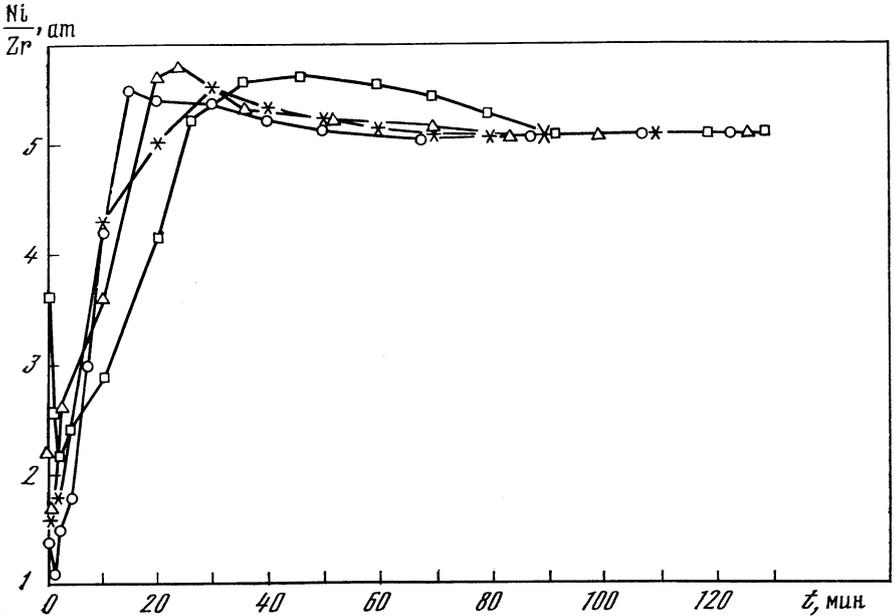


Рис. 5.5. Зависимость отношения концентраций  $C_{Ni}/C_{Zr}$  на окисленной поверхности  $ZrNi_3$  от времени травления  $t$

\* — необработанный образец; O — 80, Δ — 160, □ — 320 мин окисления на воздухе при 200° С

зующейся поверхностной пленки окислов на сплаве 5%Fe — 95% Ni. На полированном образце пленка состоит в основном (свыше 80%) из Ni, а на шероховатом (на 90%) — из Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (при прочих равных условиях окисления). Это свидетельствует о том, что шероховатая поверхность в данном случае способствует миграции железа к поверхности.

Отметим следующие закономерности: 1) при окислении сплава при низких температурах состав окисной пленки отражает в основном валовый состав сплава; 2) уже при низких температурах, но тем более при повышенных происходит обогащение поверхностной пленки окислов окислом того металла, теплота образования которого выше <sup>2</sup> (в пересчете на O<sub>2</sub>); последующий слой металла при этом обычно обогащается компонентом, которым обеднен окисел; 3) при дальнейшем повышении температуры или времени нагрева самая верхняя поверхность окисной пленки может обогатиться или даже состоять из окисла компонента, диффундирующего к поверхности (часто это основной компонент сплава). Существенно, что теплота образования этого окисла может быть ниже, чем окисла, первоначально находившегося в самом верхнем поверхностном слое.

Приведем ряд примеров. В работе [28] изучены окисные пленки, образующиеся на нержавеющей стали 18Cr—10Ni—1,8Mn—Fe в интервале температур 25—800° С при времени окисления от 0,25 до 80 ч. При низких температурах и малом времени окисления при высоких температурах образуются в основном окислы железа. Это свидетельствует о том, что состав поверхностной пленки, скорее, определяется самим составом сплава, чем реакционной способностью элементов. Высокие температуры и длительное окисление приводят к повышенному содержанию хрома и марганца в окисном слое, что согласуется с повышенным сродством этих металлов к кислороду по сравнению с железом. Рентгеноэлектронные спектры позволили также наблюдать кинетику образования поверхностного слоя: при 500° С равновесное состояние достигается после 25 ч нагрева. Это состояние характеризуется большим содержанием хрома, марганца, пониженным содержанием железа (по сравнению с объемом) и почти полным отсутствием никеля.

При окислении стали 13Cr—Fe при комнатной температуре и малых дозах кислорода на поверхности образуются окислы железа и хрома [29], причем количество образовавшегося окисла хрома значительно больше, чем при окислении чистого хрома. Это указывает на более значительное окисление атомов хрома в сплаве. Поверхностный слой обогащен окисью хрома. Аналогичное явление обнаружено было также в работах [30, 31]. При окислении стали 18Cr — 10Ni — Fe при комнатной температуре и малых

---

<sup>2</sup> Для анализа приведенных далее данных отметим, что эта теплота образования уменьшается в ряду (слева направо) Al ~ Zr, Cr ~ Mn, Zn, Fe, Ni, Cu.

давлениях  $O_2$  также образуется поверхностный слой окислов железа и хрома, обогащенный окислами хрома, а атомы никеля при этом не окисляются [29].

При окислении сплава  $0,75Fe - 0,25Cr$  при  $200$  и  $550^\circ C$ ,  $P_{O_2} = 10^{-6}$  Тор в течение  $1$  ч на поверхности в основном образуется  $Fe_3O_4$  [32] (рис. 5.4). Концентрация  $Cr_2O_3$  увеличивается по мере удаления от поверхности. Диффузия неокисленных атомов железа к поверхности объясняется протекающими реакциями  $3Fe_3O_4 + 8Cr = 4Cr_2O_3 + 9Fe$ .

Поскольку количество адсорбированных атомов кислорода на поверхности больше атомов Fe, продиффундировавших к поверхности, то атомы Fe на поверхности окисляются.

Изучение окисления сплава  $77Ni - 16Cr - 8Fe$  [27] при  $100^\circ C$  показало, что образуется слой окислов Ni и Cr, причем поверхностный слой заметно обогащен окислами хрома. При окислении при  $280^\circ C$  вблизи поверхности находится  $NiFe_2O_4$ , а на границе окислы—металл присутствует  $Cr_2O_3$ . С повышением температуры до  $500^\circ C$  содержание окисла хрома в поверхностной пленке увеличивается. Окись хрома является основным компонентом поверхностной пленки, причем с течением времени окисления от  $0,1$  до  $60$  мин содержание  $Cr_2O_3$  увеличивается (за счет окисла  $Fe_2O_3$ ).

В работе [33] поверхностный состав окисленных на воздухе образцов сплава  $17,4Cr - 12,7Ni - 2,4Mo-Fe$  характеризовался отношением интенсивностей  $Fe 2p_{3/2}/Cr 2p_{3/2}$ , равным для металлов  $3,4$  и для окислов  $2,3$ ; в стали  $24,1Cr - 24,7Ni - 2,4Mo-Fe$  эти отношения были равны  $1,7$  и  $1,3$ . Обогащение слоя окислов окислами хрома заметно увеличивается с ростом температуры выше  $400^\circ C$ . Окисление стали с  $6-20\%$  хрома при комнатной температуре и давлении кислорода  $0,2$  ат дает пленку окислов, где содержание окиси хрома пропорционально содержанию хрома в сплаве. Верхний слой окислов обогащен железом, а нижний слой на границе с металлом — хромом и представляет собой  $FeCr_2O_4$  [34].

Для полноты приведем некоторые данные по окислению аналогичных сплавов, полученные с помощью оже-спектроскопии и дифракции медленных электронов.

При окислении монокристалла  $Fe-Cr$  (100) при температурах  $700-900 K$  и давлении кислорода  $10^{-9} - 10^{-6}$  Тор обнаружено, что сначала образуется пленка, обогащенная окислами хрома, а в процессе дальнейшего окисления начинается диффузия железа через слой окисла хрома. На границе металла образуется фаза  $FeCr_2O_4$  или твердый раствор  $FeCr_2O_4$  и  $FeFe_2O_4$ . На границе газ—окисел поверхностная пленка состоит из чистого окисла  $Fe_3O_4$  [35]. Процесс окисления монокристалла  $Fe - Cr$  (110) протекает несколько иначе, и  $Fe_3O_4$  на поверхности не образуется [35]. Окисление монокристалла  $18,6 Cr - 10,6 Ni-Fe$  при комнатной температуре приводит к образованию  $Cr_2O_3$ , а с повышением температуры образуется  $Fe_3O_4$  сначала под, а затем над  $Cr_2O_3$ , при

500° С  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  разлагается, хром диффундирует к поверхности и поверхность обогащается  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . При температуре выше 750° на поверхности образуется  $\text{FeO}$  (111). При температуре более 900° С начинается разложение окислов и диффузия кислорода в объем кристалла [36]. Похожие, но не идентичные результаты получены оже-методом для окисления стали 9,2Ni — 17,7Cr — Fe [37]. При нагревании на воздухе до 600° С на поверхности присутствуют только окислы железа, а после 700° С появляются следы окисла хрома. При 900° С окисел железа заменяется окислом хрома.

В работе [38] рентгеноэлектронным методом показано, что при напылении алюминия на окисленный с поверхности слой хрома происходит восстановление  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  до элементарного Cr за счет окисления алюминия, а при окислении сплава NiCr окисляется только хром, что согласуется с уменьшением теплоты образования окислов в ряду Al, Cr, Ni.

При окислении на воздухе сплавов алюминия с 10—30 ат. % Ni наблюдается образование слоя атомов Al, а атомы Ni не окисляются. С повышением температуры (50—450° С) или увеличением времени окисления толщина слоя  $\text{Al}_2\text{O}_3$  быстро возрастает [39]. Окисление пленок пермаллоя (20Fe — 80Ni) [40, 41] и монокристалла 76Ni — 24Fe (100) [42] приводит к обогащению поверхностной пленки окислами Fe, а последующий слой обеднен атомами железа [40, 41]. При окислении интерметаллидов  $\text{Zr}_2\text{Ni}$ ,  $\text{ZrNi}$  и  $\text{ZrNi}_5$  [43] на воздухе при 200° С на поверхности в первой стадии окисления образуется слой, обогащенный  $\text{ZrO}_2$ , однако при дополнительном нагреве атомы никеля диффундируют через пленку  $\text{ZrO}_2$  и на поверхности образуется пленка NiO. Тенденция к образованию NiO на поверхности возрастает с ростом содержания никеля. За слоем окислов состав сплава обогащен атомами Ni, причем степень обогащения растет с увеличением содержания Zr (рис. 5.5). Эти результаты близки к данным по окислению поверхности сплава PbSn при комнатной температуре и давлении 1 Тор  $\text{O}_2$  в зависимости от времени окисления [26]: сначала поверхность обогащена Pb, затем отношение Pb/Sn в течение 15 мин уменьшается в 3 раза (рост термодинамически более выгодного окисла SnO), а далее наблюдается рост отношения Pb/Sn, причем через 60 мин достигаются небольшой максимум и постоянное отношение через 80 мин.

При окислении сплава 59Cu—41Ni при низких температурах вначале в основном образуется окисел NiO. При повышении температуры до 160° С окисел меди(I) перекрывает первоначальный поверхностный слой окисла NiO. Дальнейшее повышение температуры приводит к образованию смеси окислов Cu(I) и (II) в поверхностном слое [44].

На поверхности бронзы 70/30 после пребывания на воздухе находится тонкий слой  $\text{Cu}_2\text{O}$  на более толстом слое ZnO. При нагревании на воздухе заметно растет толщина окисла ZnO и содержание меди на поверхности уменьшается. Если растворить слой ZnO, то при нагревании сначала образуется слой CuO на ZnO,

однако дальнейшее нагревание приводит опять к росту ZnO на поверхности [45].

Отметим, что знание состава верхней пленки окислов крайне важно для понимания коррозионных свойств сплава. Например, в работе [46] показано, что заметное повышение коррозионной стойкости сплава Fe—Cr—Al—Y после ионной имплантации Al связано с образованием защитной поверхностной пленки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, причем повышение концентрации алюминия в поверхностном слое в результате имплантации способствует образованию этой пленки.

Знание состава поверхностной пленки окисленного сплава важно также для катализа и других процессов, протекающих на поверхности. В тех случаях, когда поверхностный слой составляет существенную часть объема, необходимо учитывать наличие этого слоя. Например, при размерах частиц никеля 100 Å заметно уменьшается удельная намагниченность насыщения. Рентгеноэлектронные исследования показали, что это явление связано с пленкой NiO на поверхности частиц [47].

### 5.3. Окисление поверхности полупроводников

Интенсивная работа в этом направлении стимулировалась как чисто практической, так и научной важностью этого направления. Рентгеноэлектронная спектроскопия оказалась полезной для решения вопросов о составе окисленного слоя и первых стадиях адсорбции кислорода полупроводниками. Мы ограничимся приведением нескольких примеров.

В работе [48] изучено анодное окисление GaAs (100) кислородом в парах As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>. При анодном окислении поверхностный слой состоял из окислов Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в отношении 1 : 1. Это отношение сохранялось постоянным от поверхности до неокисленного слоя GaAs. При окислении кислородом на самой поверхности образовывалась смесь окислов As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Отношение As : Ga равно примерно 1 : 1. Однако последующий окисленный слой на глубину до нескольких тысяч ангстрем состоял лишь из Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и небольших количеств непрореагировавших GaAs и Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 5.6). Окисление GaAs в парах As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> приводило к образованию в верхнем слое GaAsO<sub>4</sub>, затем шла смесь окислов As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с постоянным уменьшением содержания As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а затем чистый окисел Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Эти данные свидетельствуют, что окисление кислородом GaAs при высоких температурах сопровождается испарением As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Детальное изучение поверхностной окисной пленки толщиной 30—40 Å на GaAs с применением химического травления проведено в работе [49]. Окисление GaAs протекало при комнатной температуре. На поверхности отношение окисленных атомов Ga/As составляло 2 : 1, а на разделе окислы/GaAs отношение Ga/As составляло около 10 : 1. На этом разделе обнаружены также тонкий слой элементарного мышьяка и два неэквивалентных сорта атомов Ga, характеризующихся сдвигами Ga 3*d* 1,3 и 1,9 эВ

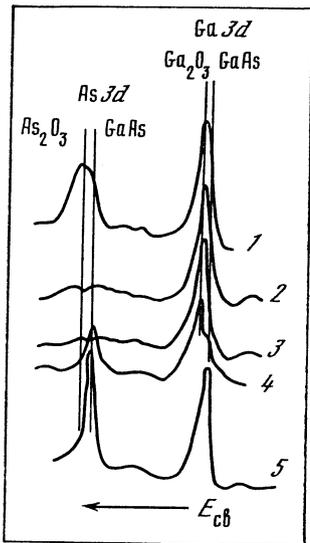


Рис. 5.6. Зависимость спектров окисленного AsGa от глубины травления

1 — поверхность; 2 — 200 Å; 3 — 800 Å; 4 — 2200 Å; 5 — неокисленный GaAs

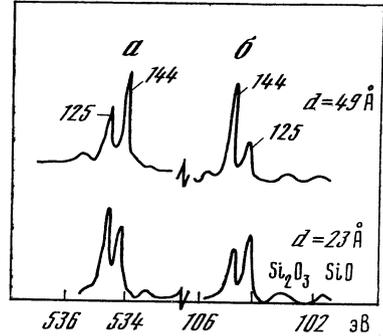
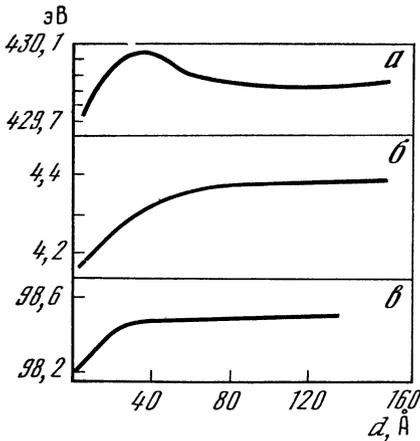
в сторону больших энергий от этой линии в GaAs. Это указывает на возможность образования связей As—O—Ga (наряду с образованием  $Ga_2O_3$ ).

Первоначальная стадия окисления GaAs (110) при экспозициях  $10^5$  —  $10^{14}$  Л и комнатной температуре, согласно [50], сопровождается диссоциативной адсорбцией кислорода и образованием окислов As и Ga. При этом как атомы Ga, так и атомы As соединяются с кислородом уже при первой стадии адсорбции кислорода. В работе [50] степень покрытия составляла около 0,5

монослоя. В отличие от этих результатов в работе [51] при степенях покрытия примерно на порядок меньше обнаружено, что вначале происходит окисление только мышьяка, поскольку энергия линии As 3d увеличивается, а линия Ga 3d не сдвигается. В работе [52], где изучалось окисление плоскостей (111) GaP и GaAs, также указывалось на некоторое предпочтение кислорода к адсорбции на атомах мышьяка и фосфора. В работе [53] обнаружено, однако, что линия Ga 3d несколько шире в стороне больших энергий связи в GaAs (110), что можно рассматривать как указание на участие атомов Ga во взаимодействии с кислородом. Для неупорядоченных плоскостей (110) в GaAs, полученных ионным травлением, обнаружена даже предпочтительная адсорбция кислорода к атому Ga.

В работе [54] на основе изменения характеристик фотоэлектронного спектра системы GaAs (110) +  $O_2$  при медленном и быстром нагревании предложена следующая модель начальной стадии адсорбции. Атом кислорода адсорбируется как к атомам Ga, так и к атомам As. Быстрое нагревание приводит к десорбции O и As, но не влияет на связь Ga—O (энергия и интенсивность линии Ga 3d не изменяются, интенсивность линий O 1s и сдвинутой линии As 3d уменьшается). При медленном нагревании происходит перекачка кислорода от связи As—O к связям Ga—O (увеличение сдвига линии Ga 3d, уменьшение интенсивности сдвинутой линии As 3d, сохранение интенсивности O 1s). По-видимому, для неупорядоченных плоскостей (110) в GaAs эффект ионного травления аналогичен нагреву, и поэтому также наблюдается преимущественное окисление Ga.

Вопрос о предпочтительной адсорбции кислорода на атоме Ga или As в молекулярной или диссоциативной форме был предметом



**Рис. 5.7.** Зависимость энергий линий от толщины  $d$  окисла  $\text{SiO}_2$  на Si  
 а — разность  $\text{O } 1s - \text{Si } 2p$ ; б — разность  $\text{Si } 2p (\text{SiO}_2) - \text{Si } 2p (\text{Si})$ ; в — энергия линии  $\text{Si } 2p(\text{Si})$

**Рис. 5.8.** Линии  $\text{O } 1s$  (а) и  $\text{Si } 2p$  (б) окисла  $\text{SiO}_2$  на Si для различных толщин  $d$  окисла

Цифры у кривых — значения угла  $\theta$  в градусах

многочисленных работ в конце 70-х годов (см. литературу в [50, 53—55]). Очень важный момент при решении этого вопроса заключался в том, чтобы окисление проводить обычной невозбужденной молекулой  $\text{O}_2$ . Возбужденный кислород при окислении GaAs (110) дозой до  $10^{12}\text{L}$  приводит, например, к As,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$  и  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  [56]. При окислении InP и GaSb на ранних стадиях реакции как обычным, так и активным кислородом образуются окислы  $\text{A}_2\text{O}_3$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$  [56]. Окисление полупроводников  $\text{A}^2\text{B}^6$  рассмотрено в работе [57].

При окислении кремния кислородом также широко обсуждался вопрос о молекулярном или диссоциативном механизме адсорбции молекулы  $\text{O}_2$  к Si (см. литературу в [58]). Последняя детальная работа [58], посвященная этому вопросу, свидетельствует о диссоциативном характере адсорбции. Наибольший интерес представляет вопрос о характере переходного слоя между Si и  $\text{SiO}_2$ , или, что то же самое, о характере тонкого окисного слоя на кремнии (см. литературу в [58—60]). При малых толщинах окисной пленки энергия линий  $\text{O } 1s$  и  $\text{Si } 2p$  в окисле меньше, чем в массивном  $\text{SiO}_2$  (рис. 5.7 [59]). В принципе эти изменения можно объяснить, предполагая наличие стехиометрического окисла  $\text{SiO}_2$ , если учесть возможность сдвига уровня Ферми в запрещенной зоне  $\text{SiO}_2$  в сторону валентной полосы для тонкой пленки  $\text{SiO}_2$  вследствие наличия локализованных состояний на границе Si/ $\text{SiO}_2$  и увеличение межатомной релаксации для атомов Si и O вблизи полупроводникового субстрата кремния [58]. Однако обычно эти данные интерпретируют как существенное отличие тон-

кой пленки окисла на Si от SiO<sub>2</sub>. Предложены следующие варианты в зависимости от толщины пленки окисла: 1) смесь Si и SiO<sub>2</sub> при толщинах до 40 Å; 2) непрерывное изменение  $x$  в SiO <sub>$x$</sub>  вблизи 10 Å; 3) изменение степени окисления Si от 0 до 4 в области от 3 до 7 Å; 4) наличие пленки SiO между Si и SiO<sub>2</sub> (см. литературу в [60—62]); 5) случайное распределение четырех-, шести-, семи- и восьмичленных циклов из тетраэдров SiO<sub>4</sub>, связанных мостиковыми кислородами вблизи 30 Å. Ближе к границе Si/SiO<sub>2</sub> длина цикла уменьшается. Вблизи границы Si/SiO<sub>2</sub> находятся окислы состава Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO и Si<sub>2</sub>O [59]. В настоящее время нельзя считать окончательно решенным вопрос о характере границы Si/SiO<sub>2</sub>. В рамках этого подраздела поясним лишь аргументы, приведенные авторами [59] в пользу своей, наиболее сложной по сравнению с другими модели.

Величины энергий Si 2*p* и O 1*s* зависят от угла  $\theta$  O—Si—O между тетраэдрами. Этот угол равен примерно 120° при  $n = 4$ , 144° при  $n = 6$ , в среднем более 165° при некотором наборе  $n = 7, 8$  и 9 и в среднем равен 154° при  $n = 5, 7$  и 8. В целом угол  $\theta$  растет с увеличением длины цикла  $n$ . С увеличением угла  $\theta$  растет также величина Si 2*p*, а O 1*s*, как показывает расчет, уменьшается. После разложения линий Si 2*p* и O 1*s* на отдельные компоненты для пленок различной толщины (см. рис. 5.8, где максимумы Si 2*p* и O 1*s*, связанные с субстратом Si, опущены) обнаружены максимумы примерно в одном и том же энергетическом районе. Каждому максимуму приписан свой угол  $\theta$ . Данные по интенсивностям и энергиям Si 2*p* и O 1*s* согласуются с этой интерпретацией. Наряду с максимумами Si 2*p*, которые принадлежат атомам Si(IV) в циклах, обнаружены также максимумы, соответствующие более низким степеням окисления кремния (101,8 эВ для SiO и 103,1 эВ для Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Рентгеноэлектронная спектроскопия полезна также для изучения других реакций на поверхности полупроводников. В качестве примера укажем, что в работе [63] изучено взаимодействие Al с GaAs (110). При напылении малого количества алюминия на GaAs линия Al 2*p* имеет энергию 73,7 эВ, что несколько выше, чем в металле: это интерпретировано как наличие адсорбированного атома Al на поверхности. При напылении одного монослоя энергия Al 2*p* повышается до 74,0 эВ, что соответствует образованию AlAs. Одновременно обнаружена линия свободного Ga, который был вытеснен атомом Al из решетки GaAs. При дальнейшем росте толщины пленки алюминия энергия Al 2*p* принимает значение 73,1 эВ, характерное для металла.

#### 5.4. Исследование поверхностей излома и старения сплавов

При исследовании поверхностей излома обычно применяется оже-спектроскопия. Основное преимущество оже-спектроскопии при таких исследованиях по сравнению с рентгеноэлектронной спек-

троскопией заключается в том, что можно исследовать небольшие участки поверхности, отдельные зерна. Однако электронный луч может изменить первоначальный состав поверхности. Например, в работе [64] показано, что сегрегацию сурьмы на изломе стального образца может обнаружить только начальное сканирование энергий непосредственно возле линии Sb. Если электронный луч находится в исследуемой точке, то сурьма диффундирует из этой точки и уже повторная съемка оже-спектра не дает доказательств сегрегации сурьмы. В то же время рентгеноэлектронная спектроскопия позволила надежно зафиксировать сегрегацию Sb (до 10%) на изломе стали, содержащей 0,12% Sb [64]. Другое преимущество рентгеноэлектронной спектроскопии при подобных исследованиях — это возможность изучения химической природы соединений, сегрегирующих на поверхности.

В нашей стране рентгеноэлектронное изучение поверхности излома проводится В. А. Трапезниковым с сотрудниками [65—67]. Исследование изломов стали 37ХНЗ после различных термических обработок обнаружило сегрегацию сурьмы и хрома. Добавки молибдена резко уменьшают сегрегацию сурьмы на изломе. На изломах стали 30ХГСА и хромистых сталях с 5% Cr после различных режимов отпуска обнаружена сегрегация элементарных кремния и фосфора, содержание которой на изломе на два порядка выше, чем в объеме. Хром и марганец находятся на границах зерен излома в виде карбидов.

Исследование титановых сплавов марки ВТ9 с различным химическим составом позволило определить химический состав тонких пленок на границах зерен толщиной порядка моноатомного слоя и выявить повышенную сегрегацию бора и кремния, приводящую к снижению ударной вязкости. Знание распределения элементов по зерну и их взаимодействия позволило найти методы устранения или снижения вредного влияния примесей за счет корректировки состава и изменения композиции сплава.

Исследование алюминиевых сплавов В93 и В95 выявило на поверхности излома сегрегацию никеля и кремния, причем концентрация их превышает концентрацию в объеме в 200—600 раз. Резкое ухудшение качества полуфабрикатов из этих сплавов с верной структурой объяснено за счет перераспределения компонентов, в частности за счет обеднения границ магнием, что влияет на состав силицидов, ответственных в ряде случаев за разрушение изделий.

Успешное внедрение метода рентгеноэлектронной спектроскопии в заводскую практику оказалось возможным благодаря разработанным электронным магнитным спектрометрам, имеющим образцедержатели, рассчитанные на стандартные образцы для определения ударной вязкости с нагревом их до температур 1000°С. Рентгеноэлектронное изучение старения сплавов Al—Ag и Al—Zn проводилось в работах [68, 69]. Несколько неожиданным результатом оказалось появление второго максимума Ag 3d при старении сплава Ag—Al. Сдвиг по отношению к металлу достигает 2,3 эВ.

Сдвиг для линии Al 2p составлял 1,5 эВ. Эти добавочные максимумы связаны с выделением на поверхности гексагональной фазы  $Ag_2Al$ . Поскольку сдвиг внутренних уровней Ag и Al в  $Ag_2Al$  заведомо должен быть не столь велик, то можно предположить, что эта вторая поверхностная фаза не находится в электрическом равновесии с остальным образцом и сдвиг частично обусловлен различной зарядкой поверхностной фазы образца.

## 5.5. Исследование поверхности минералов. Флотация

Поверхностный состав минералов по ряду причин может отличаться от объемного. Рентгеноэлектронная спектроскопия является удобным методом для исследования поверхности минералов, поскольку она может определить количественное соотношение элементов на поверхности и характер химического соединения. Состав поверхности минералов особенно важен для понимания их флотационной способности, поэтому в последнее время началось применение рентгеноэлектронной спектроскопии для определения поверхностных соединений на минералах, образуемых при флотации (см. [70] и цитируемую там литературу).

В качестве примеров рассмотрим анализ поверхностных соединений образуемых на поверхности ZnS при обработке с помощью  $CuSO_4$  [70] и на поверхности PbS при обработке с помощью  $K_2Cr_2O_7$  [70], а также состав природного золота.

**Активация сфалерита ZnS с помощью  $CuSO_4$ .** Результаты исследований ZnS и ZnS с заметным содержанием Fe ( $ZnS_{Fe}$ ) представлены в табл. 5.1. Данные для некоторых соединений, использованные для идентификации поверхностных соединений, приведены в табл. 5.2. На основании данных таблиц можно сделать следующие выводы. На поверхности ZnS при обработке в водной среде  $CuSO_4$  образуется  $Cu_2S$ . Это следует из значений энергии линии Cu 2p<sub>3/2</sub>. Кроме того, в линии Cu 2p в соединении на поверхности минерала отсутствуют сателлиты, которые обычно наблюдаются для линии Cu 2p в CuS. Следовательно, в поверхностном слое содержится только  $Cu_2S$ , а CuS отсутствует. Кроме  $Cu_2S$ , на поверхности ZnS за счет процессов окисления обнаружены ионы  $SO_4^{2-}$ , о чем свидетельствует линия S 2p, равная 169,5 эВ. Анион  $SO_4^{2-}$  не связан с катионом  $Cu^{2+}$ , поскольку в этом случае следовало ожидать линию Cu 2p с энергией 935,8 эВ, интенсивность которой должна быть сравнимой с интенсивностью линии от  $Cu_2S$  с энергией около 932,5 эВ. По-видимому, анион  $SO_4^{2-}$  связан с цинком.

При увеличении концентрации  $CuSO_4$  увеличивается содержание  $Cu_2S$  и  $SO_4^{2-}$  на поверхности ZnS (табл. 5.1). Содержание железа в ZnS существенным образом влияет на содержание  $Cu_2S$  и  $SO_4^{2-}$  на поверхности: с увеличением содержания Fe в ZnS содержание  $Cu_2S$  увеличивается, а  $SO_4^{2-}$  — уменьшается.

**Таблица 5.1. Энергии связи (эВ) и атомные отношения для ZnS, обработанного CuSO<sub>4</sub>**

Концентрация CuSO <sub>4</sub> , мг/мл	Zn 2F <sub>3/2</sub>	S 2p	Cu 2p <sub>3/2</sub>	S/SO <sub>4</sub>	Zn/Cu
ZnS					
—	1022,0	162,1	—	—	—
20	1022,1	162,2/169,5 *	932,4	5,5	4,6
50	1022,1	162,2/169,5	—	5,5	4,6
100	1022,1	162,2/169,5	932,4	5,2	4,0
200	1022,1	162,2/169,5	932,4	5,2	4,1
500	1022,1	162,2/169,5	932,4	4,7	3,5
ZnS <sub>Fe</sub>					
—	1022,0	162,2	—	—	—
20	1022,0	162,2/169,5 *	932,3	19,1	3,5
50	1022,0	162,2/169,5	932,3	16,8	3,3
200	1022,0	162,2/169,5	932,3	15,8	2,9
500	1022,0	162,2/169,5	932,3	15,2	2,8

\* Наблюдаются два максимума S 2p.

**Таблица 5.2. Энергии связи (эВ)**

Соединение	Энергии связи			
Cu <sub>2</sub> S	Cu 2p <sub>3/2</sub>	932,6	S 2p	162,6
CuS	Cu 2p <sub>3/2</sub>	935,2	S 2p	162,2
CuSO <sub>4</sub> · nH <sub>2</sub> O	Cu 2p <sub>3/2</sub>	935,8	S 2p	169,5
PbO	Pb 4f <sub>7/2</sub>	138,3		
PbSO <sub>4</sub>	Pb 4f <sub>7/2</sub>	139,6	S 2p	168,8
Pb(OH) <sub>2</sub>	Pb 4f <sub>7/2</sub>	138,6		
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Cr 2p <sub>3/2</sub>	580,1	K 2p	293,0
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	Cr 2p <sub>3/2</sub>	577,7		

\* На поверхности Cr(OH)<sub>3</sub> или CrO(OH); значение в Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> равно 576,1 эВ.

**Депрессия галенита (PbS) с помощью K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.** На основе данных табл. 5.2 и 5.3 можно сделать вывод, что на поверхности PbS образуется Pb(OH)<sub>2</sub> + Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или PbCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. С определенностью сделать вывод о характере соединения на основе рентгеноэлектронных данных затруднительно, поскольку линии Pb 4f<sub>7/2</sub> и Cr 2p<sub>3/2</sub> должны иметь близкие значения в обоих случаях. Подчеркнем, что согласно рентгеноэлектронным данным образование

Таблица 5.3. Энергии связи (эВ) атомов галенита (PbS) после обработки их бихроматом калия

Концентрация $K_2Cr_2O_7$ , мг/л	Cr $2p_{3/2}$	S $2p$	Pb $4f_{7/2}$	Pb/Cr
—	—	160,9	137,7	—
20	577,4	161,4	138,5	2,0
50	577,4	161,4/168,0 *	138,5	1,3
100	577,4	161,4/168,0	138,5	1,1
200	577,4	161,4/168,0	138,5	1,1
500	577,4	161,4/168,0	138,5	1,1

\* Обнаружено два максимума S  $2p$ .

$PbCrO_4$  на поверхности PbS исключается, хотя образование хромата часто предполагается. При увеличении концентрации  $K_2Cr_2O_7$  соотношение Pb/Cr приближается к единице (табл. 5.3). На поверхности PbS обнаружен также ион  $SO_4^{2-}$ , его концентрация составляет около 20% от концентрации серы. Появление иона  $SO_4^{2-}$  связано с окислением сульфида свинца в водной среде за счет растворенного кислорода.

Поверхность природного золота [71]. Природное рудное и россыпное золото содержит до 50% серебра. Известно, что в процессе формирования золота не происходил переплав металла, поэтому в принципе распределение серебра в природном золоте может быть неравномерным; в частности, поверхность частиц золота может быть обогащена или обеднена серебром. В литературе имеются косвенные указания как на обогащение, так и на обеднение серебром поверхности природного золота.

В работе [71] рентгеноэлектронным методом определено отношение  $C^s$  (Ag/Au) на поверхности для частиц золота из различных месторождений. Особое внимание уделено отбору частиц из породы, который исключает изменение поверхностного состава. В частности, исследовались только частицы, извлеченные вручную из породы и не прошедшие никаких стадий взаимодействия с химическими реагентами. Результаты измерений представлены на рис. 5.9:  $7e$  — рудное золото;  $7a_1$ ,  $7a_2$  — россыпь одного месторождения. Крупность частиц:  $0,4 + 0,31$  ( $7a_1$ ),  $-0,1 + 0,08$  ( $7a_2$ ). На основании рис. 5.9 можно сделать следующие выводы.

1. Поверхность рудного золота (месторождений 1—4) обогащена серебром, причем это обогащение значительно выше, чем у сплавов Ag—Au такого же состава, и наблюдается также при значительных концентрациях серебра. Для наглядности проведена плавная кривая через соответствующие точки, однако имеющийся экспериментальный материал недостаточен, чтобы утверждать наличие некоторой универсальной зависимости поверхностных концентраций  $C^s$  (Ag/Au) от объемных  $C^v$  (Ag/Au) для

**Рис. 5.9.** Взаимосвязь поверхностных  $C^s$  (Ag/Au) и объемных  $C^v$  (Ag/Au) отношений концентраций Ag и Au

*I* — условная кривая для рудного золота;  
*II* — для сплавов

частиц рудного золота независимо от характера месторождения. В частности, для частиц рудного золота из весьма специфического месторождения с точки зрения геологии обнаружено поразительно большое обогащение поверхности серебром: отношение  $C^s$  (Ag/Au)/ $C^v$  (Ag/Au) составляет около 10, что значительно больше, чем для частиц из месторождения *I* с приблизительно одинаковыми значениями  $C^v$  (Ag/Au).

При исследовании образцов рудного золота с помощью ионного травления найдено, что толщина слоя, обогащенного серебром, составляет около 50—100 Å. Модельные эксперименты показали, что этот слой образуется в результате диффузии серебра к поверхности и его фиксации на поверхности частиц в виде оксида  $Ag_2O$ .

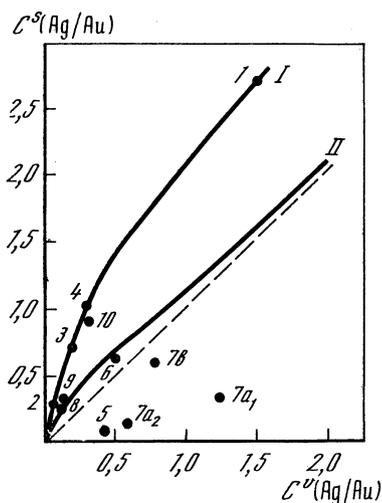
2. Поверхность россыпного золота (месторождения 5, 6, 7а) обеднена незначительно серебром.

Отметим, что для частиц из месторождения 6, которое в значительно меньшей степени подвергалось механическому воздействию в процессе переноса (россыпь погребенного типа), чем частицы месторождения 5 (россыпь открытого типа), обнаружено гораздо большее содержание серебра на поверхности, чем для частиц из месторождения 5. По-видимому, этот факт можно рассматривать как указание на механическое удаление серебра с поверхности частиц в процессе миграции золота в россыпях. Модельные эксперименты подтверждают этот результат.

Исследования образцов россыпного золота с помощью ионного травления показали, что для отдельных образцов поверхностный слой толщиной несколько микрометров совсем не содержит серебра. Слой, обогащенный золотом, в общем случае также составляет несколько микрометров.

3. Для частиц рудного золота из зон окисления (месторождения 7б, 8) обнаружено обеднение поверхности золота серебром по сравнению с рудным золотом такого же состава, но взятого не из зон окисления. Однако для образца из месторождения 10, взятого также из зоны окисления, это относительное обеднение поверхности серебром не обнаружено.

Исследовался также один образец вторичного золота (место-



рождение 9), поверхность которого оказалась обогащенной серебром.

Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что величина  $C^s$  (Ag/Au) для частиц природного золота существенным образом зависит от типа месторождения — рудное или россыпное золото, причем для рудного золота весьма существенно, взято золото из зоны окисления или нет.

## 5.6. Рентгеноэлектронное изучение лунного реголита

В работах [72, 73] было обнаружено, что поверхность частиц лунного реголита дает необычные спектры Fe 2p (рис. 5.10), имеющие максимум вблизи 707 эВ, где ожидается максимум металлического железа. Поскольку реголит в течение длительного времени находился в условиях земной атмосферы<sup>3</sup>, то следовало бы ожидать, что металлическое железо должно окислиться и этот максимум должен отсутствовать. В этом же спектральном районе может быть максимум Fe 2p в FeS<sub>2</sub>, однако сравнение интенсивностей сигналов Fe 2p и S 2p показало, что объяснить этот максимум наличием FeS<sub>2</sub> на поверхности нельзя. Позднее неокисленное железо на поверхности частиц лунного реголита было подтверждено в работах [74, 75], а в [76—78] обнаружены также неокисленные формы кремния и титана. Неокисленные формы найдены практически во всех образцах лунного реголита из различных районов Луны [72—79].

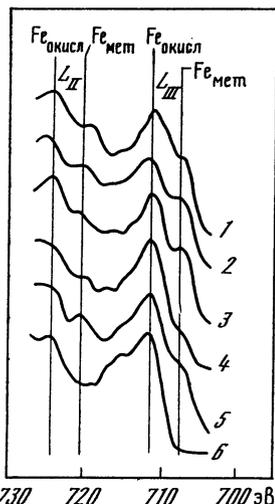


Рис. 5.10. Линия Fe 2p

1—6 — различные образцы реголита, доставленные станциями «Луна-20» (1—3), «Аполлон-12» (4), «Луна-16» (5), «Луна-16» (образец после растирания) (6)

неокисленных Fe, Ti и Si составляет около 10,5 и 5% от окисленных форм на поверхности и постепенно уменьшается с глубиной частицы. Слой, содержащий неокисленное железо, толще, чем для других неокисленных элементов. Другая особенность поверхности лунного реголита — это заметное отличие поверхностного состава от объемного, что было впервые обнаружено в работе

<sup>3</sup> Как показали дальнейшие исследования, даже многолетнее пребывание в атмосферных условиях мало влияет на вид спектра.

**Таблица 5.4. Поверхностные и объемные концентрации компонентов в реголите**

Образец *	SiO <sub>2</sub>	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO
«Луна-16»				
Поверхность	52	18	12	8
Объем	41,7	16,8	15,3	12,2
«Луна-20»				
Поверхность	52	7	23	8
Объем	42,3	7	22,7	17,1
«Луна-24»				
Поверхность	54	17	13	6
Объем	45	17,8	13,8	10,7
«Аполлон-11»				
Поверхность	50	17	14	9
Объем	43	16	13	12
«Аполлон-12»				
Поверхность	54	15	12	9
Объем	42	17	14	10

\* Номера образцов приведены в работе [78].

[82] и подтверждено позднее в [74, 75, 78]. В табл. 5.4 приведены данные для различных образцов лунного реголита: поверхностный состав частиц лунного реголита характеризуется более высоким содержанием SiO<sub>2</sub> и более низким содержанием CaO (и MgO [74, 75]). Отметим, что результаты работ [82, 75] находятся в хорошем количественном соответствии [78]. Изменения состава затрагивают только внешний слой частиц — уже растирание приводит к исчезновению рассматриваемого эффекта.

В настоящее время можно считать твердо установленным, что необычные поверхностные характеристики лунного реголита связаны с воздействием «солнечного ветра» — потока ионов (преимущественно протонов) и микрометеоритной бомбардировки, однако однозначное объяснение причины аномально низкой скорости окисления, например железа в условиях земной атмосферы, отсутствует. В качестве различных вариантов обсуждается, например, наличие сверхтонких пленок окислов, карбидов или силицидов [78], наличие запрещенной зоны в малых кластерах атомов железа, что заметно изменяет взаимодействие металл—кислород [78], высокая степень чистоты железа (или необычный состав ингибирующих добавок) [72, 73] и т. д. Одна из возможных причин заключается также в специфичной обработке поверхности потоком частиц «солнечного ветра» — в создании защитного слоя, аморфизации, уплотнений, уничтожения активных центров и т. д. Эксперименты [83, 84] действительно свидетельствуют об увеличении стойкости к кислотной коррозии и к поверхностному окислению

у металлических образцов, прошедших специальную ионную обработку (см. также обзор [85]). Механизм защитного действия ионной обработки не полностью ясен. Следует, однако, иметь в виду, что условия воздействия «солнечного ветра» и ионной бомбардировки заметно различаются. Защитное действие ионной бомбардировки может быть, например, вызвано образованием защитной пленки вследствие слоя загрязнений, которые в космических условиях отсутствуют.

Аномальные свойства поверхности, по-видимому, можно ожидать и у других минералов космического происхождения, а не только у лунного реголита (см., например, работу [86], посвященную реголиту Марса).

### 5.7. Изучение адгезии.

Рентгеноэлектронная спектроскопия позволяет решать вопрос о природе сил адгезии полимер—металл, о характере поверхности разрыва при отрыве полимера от металла внутри полимера или на границе полимер — металл и т. д. (см., например, обзор [87]). Приведем несколько примеров.

В работах [88, 89] исследован вопрос о поверхности разрыва медь—полимер. До гальванического напыления меди на поверхность полимера эта поверхность проходила особую обработку, включающую также стадию нанесения раствора хлорида двухвалентного олова. Интенсивность сигнала Sn  $3d$  на поверхностях разрыва наряду с другими спектральными данными служила для определения характера поверхности разрыва. Интенсивность сигнала Sn  $3d$  была на обеих поверхностях разрыва крайне мала для системы медь — полиэтилен — тетрафтолат, кроме того, отношение интенсивностей Cu  $2p$ /Cu  $3p$  свидетельствовало о наличии тонкой пленки полимера на металле. Следовательно, разрыв произошел внутри полимера. Напротив, в системе медь — полиуретан разрыв произошел на границе медь — полимер, причем переходный слой остался на медной стороне разрыва, поскольку поверхность полимера по составу соответствовала необработанному полимеру, а медная поверхность разрыва содержала большое количество олова. В работе [90] с помощью рентгеноэлектронных спектров также показано, что для двух изученных полимеров на алюминии разрыв происходит внутри полимера.

В работе [91] изучена причина повышения адгезии окисленной поверхности образца поливинилового спирта к металлам. С этой целью на поверхность постепенно напылялась медь. При очень малых покрытиях (0,005 монослоя) энергия Cu  $2p_{3/2}$  была на 1,2 эВ больше, чем в металлической меди (вследствие уменьшения межатомной релаксации). При двухслойном покрытии величина Cu  $2p$  приняла значение, характерное для металла. По мере добавления меди изменялись интенсивности C  $1s$  и O  $1s$ , причем интенсивность уровня C  $1s$  с энергией 286,6 эВ изменялась быстрее, чем с энерги-

ей 285 эВ. Появился новый максимум O 1s с энергией 530,6 эВ. Эти изменения интерпретированы как результат образования поверхностного комплекса с медью, что ведет к увеличению адгезии.

В работе [45] изучен вопрос о соединениях на границе раздела резина—бронза. Этот вопрос имеет практическое значение, потому что резину, применяемую для тормозов, нельзя присоединить непосредственно к стали. Вследствие этого резину покрывают слоем электролитической бронзы. Изучение состава показало, что на границе вулканизированная резина—бронза образуются сульфиды  $ZnS$  и  $Cu_xS$ , причем присутствие  $Cu_xS$  способствует хорошей адгезии между резиной и бронзой. (Между металлическим цинком и резиной адгезия отсутствует.) Однако количество  $Cu_xS$  в переходном слое необходимо контролировать, поскольку ее избыток ведет к хрупкости переходного слоя резина—бронза.

### 5.8. Исследование радиационных повреждений

Рентгеноэлектронный метод позволяет определять изменения количественного состава и изучать протекание химических реакций на поверхности под воздействием различных излучений: гамма- и рентгеновских лучей, ионных и электронных пучков (см. обзор [92]; воздействие ионных пучков рассмотрено в гл. 3).

Приведем несколько примеров по изучению изменения поверхностного состава под воздействием жесткого излучения. В работе [93] исследовано изменение  $NaNO_3$  под воздействием рентгеновского излучения. В спектре N 1s, кроме максимума, соответствующего группе  $NO_3^-$ , обнаружены максимумы, отнесенные к группам  $NO_2^-$ ,  $NO^-$  и  $N^-$  и  $N^{3-}$ . Состав поверхностной пленки зависит от температуры: при повышении температуры от температуры жидкого азота до комнатной обнаружено выделение  $N_2$ ,  $O_2$  и  $NO$ . В работе [94] изучена кинетика восстановления солей  $Cu(II)$ — $Cu(I)$  под воздействием рентгеновского излучения.

Особый интерес представляет рентгеноэлектронное изучение изменения состава поверхности под воздействием электронных пучков, поскольку радиационные повреждения в этом случае часто затрагивают лишь очень тонкий поверхностный слой, что можно наблюдать только рентгеноэлектронным методом. В качестве примера отметим серию работ Сасаки [95—97], в которых изучен распад нитрата, сульфата, хромата, вольфрамата, хлората, бромата

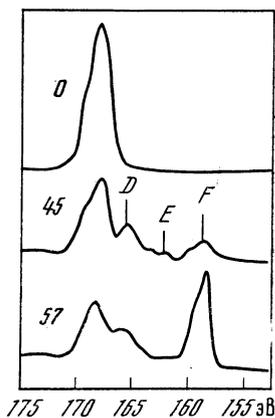


Рис. 5.11. Зависимость изменения линии S 2p в  $Li_2SO_4$  от дозы излучения  $I_c$ , кюри (цифры у кривых)

Максимумы соответствуют: D —  $SO_3^{2-}$ ; E — S; F —  $S^{2-}$

и периодата лития. При облучении  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  электронами с энергией 0,3—1,6 кэВ по мере увеличения дозы облучения  $I_c$  изменяются спектры S 2p (рис. 5.11 [95]) и O 1s. На основе энергий отдельных компонентов показано наличие  $\text{Li}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{S}$ , S и  $\text{Li}_2\text{O}$  и адсорбированных  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{O}_2^-$  и  $\text{O}_3^-$ . Относительные интенсивности позволяют определить кинетику образования этих продуктов.

Интересное явление обнаружено при электронном облучении  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ : весь спектр сдвинут на 2 эВ в сторону меньших энергий. В течение 20 ч этот сдвиг уменьшался, пока все линии не приняли первоначальное положение. Это явление объяснено отрицательной зарядкой поверхности в результате облучения.

В работе [98] на основе рентгеноэлектронных спектров сообщается, что воздействие электронов (2 кэВ) на бромосодалит приводит к резкому уменьшению содержания натрия и брома на поверхности. Нагревание способствует увеличению концентрации натрия и отчасти брома на поверхности.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

В настоящем приложении приводится компиляция экспериментальных данных различных авторов по энергиям связи внутренних уровней в элементах из работы Фогла и Мэртенсона <sup>1</sup>. Тип спектрометра (ABCDE), приведенный в табл. I—IV, описан ниже.

A — спектрометр ESCA-3 («Вакуум-Дженерейторс») в Университете Страхлида; B — высоковакуумный спектрометр, сконструированный фирмой «Вакуум-Дженерейторс» для Технического университета в Мюнхене; C и D — спектрометры фирмы «Хьюлетт-Паккард» в Упсалле и Институте им. М. Планка в Штуттгарте; E — высоковакуумный спектрометр, сконструированный фирмой «Кратос» для Института исследования твердых тел в Юлихе.

Таблица I. Энергия связи элементов 4, 11—14

Элемент	Спектрометр	1s	2s	2p
4 Be	A	111,8	—	—
11 Na	E	1070,8	63,5	30,4
12 Mg	A	1303,0	88,6	49,6
13 Al	A		117,9	72,8
14 Si	A			99,4
	E		150,3	99,1

Таблица II. Энергии связи элементов 20—31

Элемент	Спектрометр	2s	2p <sub>1/2</sub>	2p <sub>3/2</sub>	3s	3p <sub>1/2</sub>	3p <sub>3/2</sub>	3d
20 Ca	A	438,8		346,4	44,4	25,4		
	D	438,0	349,7	346,0	44,2			
22 Ti	A	560,7	460,3	453,6	58,7	32,7		
	C	561,0	460,1	453,9	58,6	32,5		
23 V	A	626,6	519,7	512,0	66,3	37,1		
	C	626,8	519,8	512,1	66,2	37,2		
24 Cr	A	695,7	584,0	573,9	74,0	42,0		
	C	696,3	583,6	574,3	74,3	42,3		
25 Mn	A	768,7	649,8	638,6	82,3	47,2		
	C	769,4	649,9	638,8	82,4	47,2		
26 Fe	A		719,8	706,8	91,2	52,8		
	C	844,6	719,9	706,7	91,3	52,6		
27 Co	A		792,9	777,8	100,9	58,8		
	D	925,1	793,4	778,3	101,0	59,0		
28 Ni	A	1008,4	869,8	852,6	110,9	68,0	66,2	
	C	1008,9	870,1	852,8	110,6		66,2	
29 Cu	A	1096,7	952,3	932,5	122,5	77,3	75,1	
31 Ga	A		1143,2	1116,4	159,5	103,5	100,0	18,7

<sup>1</sup> Fuggle J. C., Mårtensson N. Core Level binding energies in metals.— J. Electron Spectrosc., 1980, vol. 21, № 3, p. 275—281.

Таблица III. Энергии связи элементов 38—56

Элемент	Спектро-метр	3s	3p <sub>1/2</sub>	3p <sub>3/2</sub>	3d <sub>3/2</sub>	3d <sub>5/2</sub>	4s	4p <sub>1/2</sub>	4p <sub>3/2</sub>	4p <sub>3/2</sub>	4d <sub>3/2</sub>	4d <sub>5/2</sub>
38 Sr	D	358,7	280,3	270,0	136,0	134,2	38,9	21,6			20,3	
39 Y	A				157,7	158,8						
	C					158,8						
40 Zr	A		343,5	329,9	181,0	178,8						
	C	430,3	343,4	329,7	181,2	178,8	50,6	28,5			27,1	
41 Nb	C	466,6	376,1	360,6	205,0	202,3	56,4	32,6			30,8	
42 Mo	C	506,3	411,6	394,0	231,1	227,9	63,2	37,6			35,5	
44 Ru	B	586,2	483,3	461,2	284,1	279,9	75,0	46,5			43,2	
	C	586,1	483,7	461,5	284,2	280,0	75					
45 Rh	C	628,1	521,3	496,5	311,9	307,2	81,4	50,5			47,3	
46 Pd	A	672,0	559,9	532,3	340,5	335,3	87,6	55,7*			50,9*	
	C	671,2	559,9	532,3	340,4	335,1	87,6			52*		
47 Ag	A	718,9	603,7	573,0	373,9	367,9						
	B	718,7	603,6	572,7	373,9	367,9	96,7	63,7*			58,3*	
	C	719,4	604,1	573,3	374,2	368,2	97,4			60*	—	
48 Cd	D	772,0	652,6	618,4	411,9	405,2	109,8			63,9*		11,7
49 In	A	827,1	703,0	665,1	451,4	443,9	122,9					17,7
	C	827,2	703,3	665,4	451,4	443,9	122,9			73,5*		17,7
50 Sn	A	884,0	756,4	714,5	493,1	484,8	136,9					24,8
	C	885,3	756,6	714,7	493,3	484,9	137,2			83,6*		25,0
51 Sb	C	946	812,7	766,4	537,5	528,2	153,2			95,6*		33,3
52 Te	C	1006	870,8	820,0	583,4	573,0	169,4			103,3*		41,9
56 Ba	D				795,5	780,2	253,5				178,6	92,6

\* Одноэлектронное приближение для уровня неточно.

Таблица IV. Энергии связи элементов 56—92

Элемент	Спектро-метр	4s	4p <sub>1/2</sub>	4p <sub>3/2</sub>	4d <sub>3/2</sub>	4d <sub>5/2</sub>	4f <sub>5/2</sub>	4f <sub>7/2</sub>	5s	5p <sub>1/2</sub>	5p <sub>3/2</sub>	5d <sub>3/2</sub>	5d <sub>5/2</sub>	6s	6p <sub>1/2</sub>	6p <sub>3/2</sub>
56 Ba	D	253,5		178,6	92,6	89,9			30,3	17,0	14,8					
72 Hf	C		438,2	380,7	220,0	211,5	15,9	14,2	64,2		29,9					
73 Ta	C	563,4	463,4	400,9	237,9	226,4	23,5	21,6	69,7		32,7					
74 W	B	593,8	490,0	423,6	255,8	243,4	33,6	31,4	76,6							
	C	594,3	490,8	423,7	256,0	243,5	33,5	31,3	75,5							
75 Re	C	625,4	518,7	446,8	273,9	260,5	42,9	40,5	83,0	45,6	36,8					
76 Os	C	658,2	549,1	470,7	293,1	278,5	53,4	50,7			44,5					
77 Ir	C	691,1	577,8	495,8	311,9	296,3	63,8	60,8			48,0					
78 Pt	A	725,0	609,0	519,2	331,6	314,6	74,5	71,2			51,7					
	C	725,7	609,2	519,5	331,5	314,6	74,4	71,1			51,7					
79 Au	A	761,9	642,5	546,2	353,0	335,0	87,5	83,7			57,2					
	C	762,3	642,9	546,4	353,3	335,2	87,7	84,0	107,2	74,2	57,2					
80 Hg	D	802,2	680,2	576,6	378,2	358,8	104,0	99,9	127	83,1	64,5	9,6	7,8			
81 Tl	A	846,0	720,9	609,2	405,6	384,9	122,2	117,8		94,5	73,5					
	C	846,4	720,0	609,7	405,8	385,0	122,2	117,7		94,6	73,4	14,7	12,5			
82 Pb	A	891,7	761,9	643,4	434,5	412,3	141,7	136,9		106,2	83,2	20,8	18,2			
	C	891,8	761,9	643,5	434,1	412,0	141,6	136,8		106,6	83,3	20,6	18,0			
83 Bi	A		805,0	678,8	463,9	440,0	163,3	157,0		118,8	92,4	26,9	23,8			
	C	939	805,4	678,8	464,0	440,1	162,2	156,9		119,1	92,8	26,9	23,8			
90 Th	A			966,4	712,1	675,2	342,4	333,1		*	*	92,5	85,4	41,4	24,5	16,6
92 U	A			1043,0	778,3	736,2	388,2	377,4		*	*	102,8	94,2	43,9	26,8	16,8

\* Одноэлектронное приближение для уровня неточно.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ВТОРИЧНЫХ ИОНОВ

---

## Глава шестая

### ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА

#### 6.1. Параметры эмиссии вторичных ионов

При бомбардировке поверхности твердого тела быстрыми ионами происходит выбивание атомов и молекул материала как в нейтральном, так и в заряженном состоянии в виде положительных и отрицательных ионов, которые называются вторичными. Высокочувствительное масс-спектрометрическое измерение количества вторичных ионов является основой техники и методов анализа состава поверхности и объема твердых тел. Наиболее важными характеристическими особенностями метода масс-спектрометрии вторичных ионов (МСВИ) являются очень низкий порог чувствительности для большинства элементов (меньше  $10^{-4}$  монослоя), возможность измерения профилей концентрации малых количеств примесей с разрешением по глубине менее 50 Å, пространственное разрешение порядка микрометра, возможность изотопного анализа и определение всех элементов и изотопов, начиная с водорода.

В настоящее время метод МСВИ достаточно хорошо сформировался, разработаны соответствующая аппаратура, специальные методики анализа различных объектов, изучены многие физические аспекты процессов эмиссии вторичных ионов. И хотя далеко не все еще ясно и многое предстоит исследовать и открыть, тем не менее метод широко используется не только в исследовательских лабораториях, но и в промышленности, и следует ожидать дальнейшего широкого применения его в различных областях науки и техники.

Начиная с середины 1960 г. и до настоящего времени интерес к МСВИ как методу анализа поверхности и объема твердых тел постоянно возрастал, о чем свидетельствует количество публикаций по этому вопросу, появившихся за последние 10—12 лет, а также крупных обзоров и монографий, подводящих некоторые итоги исследований и разработок [1—4].

Для описания процессов эмиссии вторичных ионов (ВИЭ) и установления взаимосвязи между количеством ионов и физическими и химическими свойствами бомбардируемых мишеней использу-

ют следующие коэффициенты: коэффициент ВИЭ  $K_i^+ = N_i^+/N_0$ , где  $N_i^+$  — количество положительных вторичных ионов с определенным соотношением заряда к массе;  $N_0$  — количество первичных ионов; выход вторичных ионов для многокомпонентной мишени  $\gamma_i^+ = K_i^+/C_i$  ( $C_i$  — концентрация  $i$ -го компонента); коэффициент распыления  $S = N/N_0$ , где  $N$  — общее число распыленных частиц, т. е. сумма количества нейтральных ( $N^0$ ) и ионизированных ( $N_i^+$ ) частиц; коэффициент ионизации  $\beta_i^+ = K_i^+/S$ , характеризующий долю ионов в общем числе распыленных частиц,  $\beta_i^+$  изменяется в пределах от 0 до 1; степень ионизации  $\alpha_i^+ = N_i^+/N^0$ , т. е. отношение числа распыленных ионов к количеству распыленных атомов в нейтральном состоянии. Величина  $\alpha_i^+$  может принимать значения от 0 до  $\infty$ . При  $\beta_i^+ \ll 1$   $\alpha_i^+ = \beta_i^+$ .

В связи с тем, что определение абсолютных значений указанных коэффициентов связано с серьезными методическими трудностями, в ряде случаев процессы ВИЭ характеризуются относительными величинами коэффициентов. Например, относительный коэффициент  $K_{i\text{отн}}^+ = K_i^+/K_{\text{эт}}^+$ , где  $K_{\text{эт}}^+$  — коэффициент ВИЭ эталона.

Абсолютное значение  $K_i^+$  может быть определено через интегральный коэффициент эмиссии вторичных ионов  $K$ :  $K = \sum_{(i)} N_i/N_0$ , где  $\sum_{(i)} N_i$  — общее количество всех вторичных ионов, выбитых из поверхности потоком первичных ионов  $N_0$ .

Если абсолютное значение коэффициента  $K$  известно, то абсолютные значения  $K_i^+$  могут быть вычислены путем умножения  $K$  на величину относительной интенсивности соответствующей масс-спектральной линии в масс-спектре вторичной ионной эмиссии (при условии, что угловые распределения всех вторичных ионов одинаковы).

Для понимания механизма эмиссии, а также для рационального конструирования оптики вторичных ионов в аналитических устройствах необходимо знать угловые и энергетические распределения вторичных ионов, влияние энергии и тока первичных ионов, материала мишени и т. д. Типичные исследовательские установки для решения этих задач описаны в работах [5—13].

## 6.2. Зависимость ВИЭ от энергии и плотности тока первичных ионов

Эмиссия вторичных ионов возникает в том случае, если энергия первичных ионов превышает некоторое пороговое значение [5]. Эти значения пороговых энергий составляют 30—80 эВ и оказываются значительно выше полученных для распыления нейтральных частиц [14].

При повышении энергии первичных ионов интенсивность эмиссии вторичных ионов, как правило, усиливается. Например, в ра-

боте [6] зависимости  $K^+(E_0)$  построены для ионов  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ni}^+$ ,  $\text{Fe}^+$ ,  $\text{Si}^+$ ,  $\text{Al}^+$  и  $\text{Mg}^+$ , выбиваемых из соответствующих мишеней ионами аргона (рис. 6.1). Для всех исследованных в этой работе мишеней (за исключением  $\text{Al}$ ) коэффициент ВИЭ является функцией энергии  $E_0$ . Полученные закономерности близки к характеристикам  $S(E_0)$  для нейтральной составляющей катодного распыления [15].

Плотность тока первичных ионов является важным экспериментальным параметром, от которого зависит корректность измерения

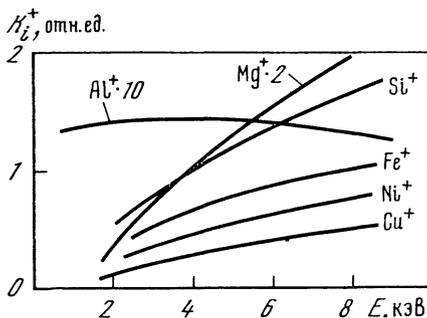


Рис. 6.1. Зависимость  $K_i^+$  от энергии первичных ионов  $\text{Ar}^+$

количества вторичных ионов различного происхождения. В общем случае  $N_i$  вторичных ионов  $i$ -й компоненты можно выразить суммой

$$N_i = N_i' + N_i'' \quad (6.1)$$

где  $N_i'$  и  $N_i''$  — количества вторичных ионов соответственно поверхностного и объемного происхождения, являющиеся функциями плотности тока первичного ионного пучка.

В работе [16] в результате рассмотрения адсорбционного равновесия между газами и поверхностью металла выведена следующая формула, связывающая величину  $N_i'$  с количеством  $N_0$  первичных ионов, приходящихся на единицу площади поверхности:

$$N_i' = ApN_0 / (B + Cp + DN_0), \quad (6.2)$$

где  $p$  — давление газа в области мишени;  $A, B, C, D$  — постоянные величины. Из этой формулы следует, что при увеличении  $N_0$  количество ионов поверхностного происхождения стремится к постоянному значению  $Ap/D$ . Это значение будет достигаться при тем меньшей величине  $N_0$ , чем меньше давление газа в вакуумной камере, где помещена мишень. При достаточно больших значениях  $N_0$  степень покрытия поверхности металла адсорбированными частицами газа и молекулами химических соединений частиц газа с атомами металла становится ничтожно малой. Тогда зависимость величины  $N_i$  от  $N_0$  может быть выражена формулой

$$N_i'' = \beta_i^+ n_i N_0 \gamma(\theta), \quad (6.3)$$

где  $n_i$  — объемная концентрация  $i$ -го компонента в исследуемом образце;  $\beta_i^+$  — вероятность ионизации;  $\gamma(\theta)$  — коэффициент, учитывающий экранирующее действие частиц, находящихся на поверхности;  $\gamma(\theta) \rightarrow 1$  при больших значениях  $N_0$ . Подставив в (6.1) значение величин  $N_i'$  и  $N_i''$ , из формул (6.2) и (6.3) можно получить общее выражение для зависимости  $N_i$  от  $N_0$  в виде

$$N_i = ApN_0 / (B + C + DN_0). \quad (6.4)$$

Из приведенных соотношений следует, что при определенных значениях  $N_0$  зависимость  $N_i$  от  $N_0$  становится линейной и может быть описана уравнением

$$N_i = a + bN_0, \quad (6.5)$$

где  $C = Ap/D$  и  $B = \beta_i^+ n_i$  — постоянные величины. В этом случае тангенс угла наклона прямой пропорционален объемной концентрации  $i$ -го компонента.

Если давление и состав остаточных газов, а также плотность первичного пучка таковы, что выполняется неравенство  $N_i'' \gg N_i'$ , то вкладом ионов поверхностного происхождения ( $N_i'$ ) можно пренебречь. В этом случае уравнение (6.5) примет вид

$$N_i = N_i'' = bN_0 \quad (6.6)$$

и величиной, характеризующей объемную концентрацию  $i$ -го компонента, можно считать число ионов  $N_i$ , эмиттированных единицей площади поверхности мишени.

При повышении плотности тока до 3—5 мА·см<sup>-2</sup> может наблюдаться аномальное усиление эмиссии вторичных ионов. Этот эффект обусловлен процессами ионизации в газовой фазе в результате прямого взаимодействия первичных ионов и распыленных нейтральных атомов [17, 18]. Такой процесс взаимодействия легко обнаруживается для материалов с высоким значением коэффициента распыления (например, золото, цинк, олово).

### 6.3. Зависимость коэффициента ВИЭ от температуры мишени

Систематические исследования температурных зависимостей коэффициентов ВИЭ выполнены в работах Я. М. Фогеля [19]. На основании этих исследований разработана методика использования явления ВИЭ для изучения взаимодействия газов с поверхностью металлов [19, 20].

Поскольку ток вторичных ионов  $I_i^+$  пропорционален коэффициенту ВИЭ  $K_i^+$ , поверхностной концентрации исследуемых частиц  $n_i$  и первичному току  $I_0$ , т. е.  $I_i^+ = I_0 K_i^+ n_i$ , то сведения об изучаемых процессах получают путем построения зависимости  $I_i^+$  от температуры мишени и давления взаимодействующего с ней газа, поэтому постоянство  $K_i^+$  необходимо для правильного определения  $n_i$ . Проследить зависимость  $K_i^+$  от температуры можно было бы путем постановки эксперимента, в котором одновременно измеряются  $I_i^+$  и  $n_i$ , но последнюю величину очень трудно измерить.

Поэтому первоначально в суждениях о характере зависимости  $K_i^+(T)$  исходили из косвенных данных, основанных на изучении температурных зависимостей вторичных ионных токов. При относительно низких температурах мишеней, как правило, наблюдает-

ся падение величины  $I_i^+$  с ростом температуры. Лишь при достаточно высоких температурах количество распыленных ионов остается неизменным [1, 21]. Этот случай соответствует выбиванию ионов из решетки металла. Ниже указанной температуры на поверхности металла появляется окисел, из которого также выбиваются ионы металла. Интенсивность пучка ионов  $Me^+$  начинает изменяться с температурой соответственно изменению покрытия поверхности металла окислами  $MeO$ . Это видно из сопоставления кривых  $I_i^+(T)$  для ионов  $Me^+$  и  $MeO^+$ . Если бы существовала зависимость  $K_i^+$  от температуры, то функция  $K_i^+(T)$  имела бы монотонный характер. Однако во многих случаях кривые  $I_i^+(T)$  имеют немонотонный ход, который можно объяснить соответствующими изменениями поверхностей концентрации частиц адсорбированных газов и молекул поверхностных соединений [1, 19].

#### 6.4, Угловые зависимости ВИЭ

**Монокристаллы.** В работах В. Е. Юрасовой [12] было впервые показано, что при бомбардировке по нормали грани (001) меди ионами аргона и неона наблюдается ярко выраженная анизотропия углового распределения.

Коэффициенты анизотропии, определяемые как отношение разности токов в максимумах и минимумах к току в максимумах, оказались максимальными как для ионов  $Ne^+$ , так и  $Ar^+$  (4,2 кэВ) при углах падения  $\theta = 40 \div 50^\circ$  и соответствовали направлению плотной упаковки  $\langle 110 \rangle$ .

При повышении энергии ионов от 4 до 6 кэВ изменений в распределении вторичных ионов по азимутальному углу не замечалось. Увеличение энергии ионов до 20 кэВ приводит к уменьшению ширины максимумов в угловых распределениях.

Изменение угла бомбардировки не вызывает сколько-нибудь существенного изменения угловых распределений, однако при наклонном падении первичного пучка появляется возможность наблюдать эмиссию также в направлении  $\langle 100 \rangle$ .

Одним из важнейших выводов, полученных в рассматриваемых работах, является доказательство совпадения картины распределения вторичных ионов по углам вылета при нормальном и наклонном падении первичного ионного пучка и распределения нейтральных распыленных частиц в тех же условиях. В дальнейшем эта закономерность была подтверждена в других работах [22].

Исследована также анизотропия коэффициента ВИЭ  $K_i^+$  в зависимости от азимутального угла  $\alpha$  при вращении мишени вокруг оси, перпендикулярной ее поверхности [23, 24]. Объектами исследования служили монокристаллы  $Mo$  с гранями (001), (101), (111) и  $Nb$  — (100). Мишени бомбардировали пучком ионов  $Ar^+$  под углом  $60^\circ$  к нормали с энергией 8 кэВ и плотностью тока  $1,5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Азимутальный угол  $\alpha$  изменялся от 0 до  $360^\circ$ .

На рис. 6.2 приведены зависимости тока ионов  $^{93}\text{Mo}^+$  от угла поворота мишени при бомбардировке граней (001), (101) и (111). Как видно из рисунка, угловые зависимости имеют периодический характер, причем число минимумов ионного тока и их угловые положения существенно зависят от индексов  $\{hkl\}$  исследуемых граней. Так, например, при бомбардировке грани (001) минимумы наблюдаются через каждые  $45^\circ$  и  $90^\circ$ , для грани (111) — через  $30^\circ$  и  $60^\circ$ . На грани (101) минимумы тока соответствуют углам  $0^\circ$ ,  $35^\circ$ ,  $75^\circ$ ,  $105^\circ$ ,  $145^\circ$ ,  $180^\circ$ ,  $215^\circ$ ,  $255^\circ$ ,  $285^\circ$ ,  $325^\circ$ .

Для объяснения полученных закономерностей можно использовать теорию каналирования Линдхарда [25] со следующими допущениями, предложенными Ондерделинденом [26] для описания ориентационной зависимости коэффициента распыления: а) каналируемая часть пучка не вносит вклада в распыление; б) действие неупорядоченного пучка эквивалентно распылению, вызванному пучком той же интенсивности на поликристаллической мишени. Полагая, что степень ионизации не зависит от углового положения монокристалла [27], каналированную часть пучка можно считать практически потерянной не только для распыления, но и для ВИЭ, поскольку отсутствует источник частиц, подходящих для ионизации.

Таким образом, минимумы ионного тока связаны с каналированием первичных ионов, а максимумы — с переходом к «неупорядоченной» ориентации кристалла. В работах [27—30] показано, что бомбардировка кристалла в «прозрачных» направлениях приводит к резкому уменьшению коэффициента распыления, что вызвано уменьшением вероятности выбивания поверхностных атомов, поскольку каскад столкновений развивается в более глубоких слоях. Это обстоятельство является основной причиной уменьшения коэффициента ВИЭ при бомбардировке монокристалла в направлении каналирования.

Важно отметить, что результатом каналирования первичного пучка являются также уменьшение интенсивности свечения [31, 32] и коэффициента ионно-электронной эмиссии [33]. В этом случае ослабление интенсивности вторичных процессов связано с уменьшением числа возбужденных атомов решетки, являющихся источником фотонов и электронов.

Обнаружение ориентационных эффектов ВИЭ поставило перед

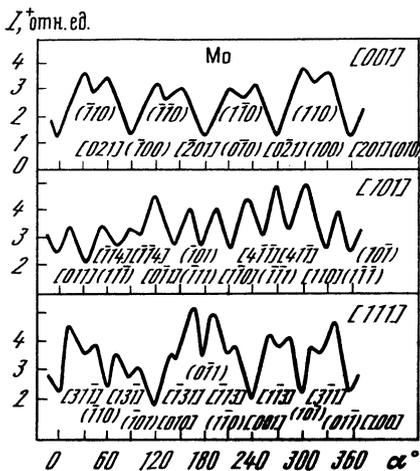


Рис. 6.2. Зависимость тока вторичных ионов  $^{93}\text{Mo}^+$  от угла поворота монокристалла Mo вокруг осей [001], [101], [111]

исследователями необходимость решения практической задачи ликвидации этих эффектов, что требуется, например, при выполнении элементарного и послойного анализа монокристаллических объектов. Наиболее простыми являются способы, связанные с на-

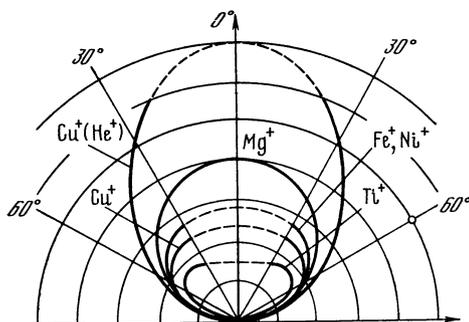


Рис. 6.3. Угловое распределение вторичных ионов  $Mg^+$ ,  $Al^+$ ,  $Ti^+$ ,  $Fe^+$ ,  $Ni^+$  и  $Cu^+$  при бомбардировке соответствующих мишеней ионами с энергией 8 кэВ

пуском кислорода в вакуумную камеру или обеспечением расфокусировки первичного ионного пучка. Для многих монокристаллов эти приемы дают полную ликвидацию анизотропии углового распределения. Авторы работ [28, 29] предлагают более сложные приемы, например бомбардировку мишени несколькими ионными пучками в разных направлениях или использование в качестве первичных тяжелых ионов  $W^+$ ,  $AlF^+$ ,  $WF_5^+$ .

**Поликристаллические металлы.** Зависимость коэффициента ВИЭ  $K_i^+$  от угла падения бомбардирующих ионов  $\theta$  изучена в работе [6] на примере Al- и Cu-мишени (табл. 6.1). Как видно из таблицы, при увеличении угла  $\theta$  коэффициент  $K_i^+$  возрастает.

Таблица 6.1. Зависимость  $K_i^+$  от угла падения первичных ионов  $Ar^+$ . ( $E_0 = 8$  кэВ) [6]

Мишень	$K_i^+$				
	0°	15°	30°	45°	60°
Al	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	—	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$4,6 \cdot 10^{-2}$
Cu	$6 \cdot 10^{-4}$	—	$7 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$

В работах [6, 34] были получены угловые распределения вторичных ионов при нормальном и наклонном падении первичных ионов. Исследовались мишени из Mg, Al, Ti, Fe, Ni и C при бомбардировке ионами благородных газов. При нормальном падении угловые распределения простых однозарядных ионов меди и алюминия примерно соответствуют закону Ламберта, т. е. интенсивность эмиссии пропорциональна косинусу угла, под которым ее измеряют. Однако в направлениях, близких к нормали, наблюдается отклонение от этого закона, а именно: распределение, как говорят, становится более «плоским» или даже «вогнутым» (например, для магния). На рис. 6.3 приведены некоторые типичные угловые распределения для вторичных ионов различных металлов. Замена ионов  $Ar^+$  ионами  $Kr^+$ ,  $Xe^+$  и  $Ne^+$  не вносит никаких изменений в угловые распределения. Однако в случае ионов  $He^+$  угло-

вое распределение ионов  $Al^+$  практически подчиняется закону косинусов, тогда как угловое распределение ионов  $C^+$  становится более «удлиненным», чем следует ожидать по этому закону.

Важно отметить также, что при увеличении отношения массы атома мишени к массе бомбардирующего иона угловое распределение все больше вытягивается в направлении нормали к поверхности. Этот факт может быть связан с усилением роли рассеяния первичных ионов в обратном направлении на отдельных атомах приповерхностного слоя, что приводит к выбиванию большего числа частиц в этом направлении.

### 6.5. Энергетическое распределение вторичных ионов

Исследованию энергетических спектров посвящено значительное число работ, относящихся к изучению физических характеристик ВИЭ. Наиболее полные обзоры этих работ даны в монографиях [1, 2].

Определение энергетических распределений вторичных ионов осуществляется достаточно хорошо известными методами задерживающего поля с применением полусферических либо плоских сеток. Для более точных измерений применяют электростатические анализаторы с отклонением пучка — цилиндрические конденсаторы [2, 9, 35, 36], тороидальные конденсаторы, полусферические конденсаторы [37], анализаторы типа цилиндрического зеркала [38], а также электростатические зеркала [39]. Поскольку в энергетических спектрах вторичных ионов тонкая структура в распределениях  $dN/dE$  не наблюдается, то применение сложных энергоанализаторов с большим разрешением нецелесообразно и можно удовлетвориться в большинстве случаев скромным разрешением в 2—3 эВ.

Исследование энергетических распределений вторичных ионов  $Al^+$  и  $Cu^+$ , выбиваемых из соответствующих мишеней при нормальном падении ионов  $Ar^+$  с энергией до 8 кэВ, показало, что при увеличении угла вылета ионов происходит увеличение их средней энергии  $\bar{E}$  [34]. Были определены следующие значения средних энергий для угла сбора  $30^\circ$  и энергии ионов  $Ar^+$  8 кэВ:  $\bar{E} = 50$  и 160 эВ (ошибка  $\pm 20\%$ ). На рис. 6.4 приведены типичные энергетические спектры для алюминия и меди, полученные дифференцированием кривых поля задержки.

Исследование монокристалла меди [10, 12] показало, что энергетический спектр ионов  $Cu^+$ , выбитых в направлении наиболее плотной упаковки  $\langle 110 \rangle$ , уже, чем для промежуточных направле-

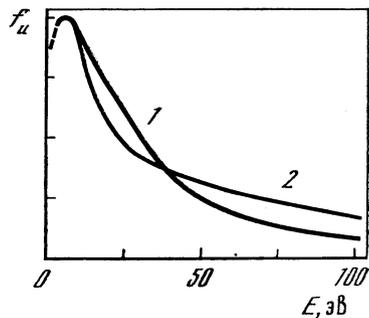


Рис. 6.4. Энергетические спектры вторичных ионов  $Al^+$  (1) и  $Cu^+$  (2), распыленных из соответствующих мишеней ионами  $Ar^+$  с энергией 8 кэВ

ний. Степень отличия спектров уменьшается с увеличением энергии вторичных ионов. Более сильный кристаллографический эффект получен при бомбардировке монокристалла меди ионами  $Ar^+$  с энергией 10 кэВ [40]. Например, выход ионов с наиболее вероятной энергией в направлении  $\langle 110 \rangle$  примерно в 2,5 раза выше по сравнению с выходом в промежуточном направлении.

Первым исследованием, в котором в одних экспериментальных условиях изучено большое число объектов (15 поликристаллических металлов), является работа [41], из которой приведем следующие важные выводы:

1) на энергетических кривых обнаружены перегибы в области энергий вторичных ионов 10—100 эВ;

2) форма низкоэнергетической части кривых приближается к функции  $N^+(E) \sim \exp(-mE)$ , где  $0,01 < m < 0,10$ . Форма высокоэнергетической части кривой справа от перегиба стремится к функции  $N^+(E) \sim E^{-n}$ , где  $1 < n < 2$ . Для ионов  $Ar^+$  параметр  $n = 1,4$ ;

3) кривые энергораспределения проявляют некоторую периодичность в зависимости от порядкового номера  $z$ .

Важной характеристикой энергетического спектра является значение наиболее вероятной энергии вторичных ионов. Методика определения этой величины разработана в работе Блэза и Слодзиана [42], где показано, что при бомбардировке мишеней из  $Cu$  и  $Ni$  ионами  $Ar^+$  с энергией 8 кэВ наиболее вероятная энергия для ионов меди равна 4,5 эВ, а для никеля — 3,5 эВ. Для энергий свыше 30 эВ энергетическое распределение ионов  $Cu^+$  и  $Ni^+$  практически идентично. В этой же работе получены энергетические распределения полиатомных ионов  $Cu_2^+$ ,  $Cu_3^+$ ,  $Ni_2^+$ . Сопоставляя эти распределения с данными для одноатомных ионов, видим, что энергетическая дисперсия полиатомных ионов много меньше дисперсии одноатомных ионов. Наиболее вероятные энергии сложных ионов — порядка нескольких электронвольт. Полученные данные позволяют сделать важный вывод о взаимосвязи наиболее вероятной энергии с энергией связи распыляемого атома. Это направление успешно развивается в последние годы, что видно, например, из работ [43—45].

В ряде работ специально исследовалось влияние кислорода на вид энергетического спектра вторичных ионов [46, 47]. Было установлено, что при адсорбции  $O_2$  происходит сдвиг в сторону меньших энергий значения наиболее вероятной энергии примерно на 1 эВ. Количество быстрых ионов при окислении не изменяется, тогда как количество медленных существенно возрастает. Это говорит о том, что энергетический спектр ионов, выбиваемых из окислов, уже спектра, соответствующего чистому металлу.

В работе [45] исследованы энергетические распределения вторичных ионов при бомбардировке металлов ионами  $Ar^+$  с энергией 8 кэВ и плотностью тока  $1,5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Для этого были выбраны металлы из различных групп периодической системы элементов, отличающиеся между собой также коэффициентом ВИЭ.

Анализ экспериментальных данных позволяет сделать следующие выводы. Самая высокая концентрация медленных ионов среди распыляемых частиц наблюдается для золота, а самое большое число быстрых ионов содержит энергетический спектр ванадия. Вторичные ионы с энергией более 100 эВ в спектре золота не обнаружены. Сравнение распределений для разных элементов показывает, что благодаря разной скорости убывания функций  $N^+(E)$  число ионов в данном энергетическом интервале у разных металлов может значительно изменяться. Элементы различаются значениями средних энергий  $\bar{E}$  вторичных ионов, полуширинами энергораспределений  $E_{0,5}$  и максимальными энергиями  $E_{\max}$ . Средние энергии определялись по формуле

$$\bar{E} = \int_{E_0}^{E_{\max}} EN^+(E) dE / N^+(E) dE. \quad (6.7)$$

Установлено, что наиболее «острые» распределения имеют Au и Co с минимальными значениями средних энергий. Наиболее высокие средние энергии имеют ионы при распылении V и Mn. Средняя и максимальная энергии ионов уменьшаются по мере заполнения 3d-оболочки (V, Mn, Co). Для элементов одной группы (V, Nb, Ta) также наблюдается тенденция к уменьшению  $\bar{E}$  и  $E_{\max}$  с ростом атомного номера. Аналогичный периодический характер был обнаружен ранее для средней энергии  $E_n$  нейтральных распыляемых атомов [14].

## 6.6. Зависимость коэффициента ВИЭ от атомного номера материала мишени

Коэффициент ВИЭ  $K_i^+$  — один из важнейших количественных параметров, характеризующих явление вторичной ионной эмиссии. При известных значениях коэффициента распыления можно легко определить коэффициент или степень ионизации по известному значению  $K_i^+$ . Кроме того, с помощью коэффициентов ВИЭ для различных элементов можно определить коэффициент относительной чувствительности, представляющий практический интерес при количественном анализе в масс-спектрометрии вторичных ионов.

В связи с тем, что определение абсолютных значений  $K_i^+$  связано с серьезными методическими трудностями, в подавляющем большинстве работ интенсивность эмиссии характеризовалась относительными коэффициентами или, в лучшем случае, приводились абсолютные значения токов ионов разных типов. Отметим, что сопоставление результатов, полученных разными авторами, следует делать осторожно, учитывая, что масс-спектр и токи вторичных ионов существенно зависят от экспериментальных условий, например от давления и состава остаточного газа, от состояния поверхности мишени и объемных загрязнений.

Первыми систематическими исследованиями по определению абсолютных значений  $K_i^+$  для различных материалов, бомбарди-

руемых ионами инертных газов, являются работы [6, 48]. В дальнейшем такие исследования выполнялись другими авторами и был накоплен большой экспериментальный материал.

Анализ результатов большого числа исследований, выполненных различными авторами, показывает наличие чрезвычайно большого разброса данных по коэффициентам ВИЭ для одних и тех же элементов [18]. Разница в интенсивностях эмиссии для одного и того же металла может достигать более одного порядка. Наибольший разброс данных наблюдается для элементов, имеющих наибольшее сродство к кислороду и поэтому наиболее предрасположенных к вариациям эмиссии ионов при изменении состава остаточных газов и парциального давления кислорода. Однако, несмотря на существенный разброс данных, можно сделать предварительный вывод о значительной вариации коэффициента ВИЭ от элемента к элементу. Более точные закономерности были установлены при систематическом исследовании большого числа материалов при строгом соблюдении чистоты и постоянства экспериментальных условий. Такое исследование было выполнено в работах [49—51] на 45 чистых металлах.

Поликристаллические металлические мишени бомбардировали ионами  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{He}^+$  и  $\text{O}_2^+$  с энергией 8 кэВ при плотности тока  $1,5\text{—}2 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ , чем обеспечивалось получение ионов объемного происхождения. Спектр изотопов распыляемых ионов записывали после достижения стабильных значений вторичных токов. Абсолютные значения токов определенного изотопа определяли при постоянном значении первичного тока путем измерения интегрального ионного потока, поступившего на коллектор масс-спектрометра.

Для полиизотопных материалов измеряли сумму вкладов всех изотопов данного элемента. При постоянном потоке первичных ионов абсолютные значения вторичных ионных токов пропорциональны величине  $K_i^+$ . Значения этих токов для 45 металлов приведены в табл. 6.2. Элементы расположены в таблице в порядке убывания величины  $I_i^+$  для первичных ионов  $\text{Ar}^+$ . Приведенные данные позволяют сделать ряд важных выводов, представляющих интерес с практической точки зрения и важных для понимания некоторых особенностей механизма образования ионов. Следует указать прежде всего на то, что эмиссия ионов есть структурно-чувствительное явление, так как зависит от строения и свойств материала мишени. Величина вторичных ионных токов зависит не только от материала мишени, но и от сорта первичных частиц и может отличаться на три порядка для ионов  $\text{Ar}^+$  (например, Lu и Cd), на три с половиной порядка для  $\text{He}^+$  (Al и Pt) и на четыре порядка для ионов  $\text{O}_2^+$  (Al и Pt). В этом отношении ВИЭ есть самое чувствительное явление по сравнению с такими вторично-эмиссионными процессами, как катодное распыление и ионно-электронная эмиссия.

Для объяснения закономерностей процессов эмиссии вторичных ионов представляет интерес сравнить полученные данные с расположением элементов в периодической системе, т. е. проследить

Таблица 6.2. Значения токов вторичных ионов

Эле- мент	$I^+, 10^{-13} \text{ A}$			Эле- мент	$I^+, 10^{-13} \text{ A}$		
	Ag <sup>+</sup>	He <sup>+</sup>	O <sub>2</sub> <sup>+</sup>		Ag <sup>+</sup>	He <sup>+</sup>	O <sub>2</sub> <sup>+</sup>
Lu	55,3	9,33	95,6	Cr	1,67	6,18	138
Mg	24,6	18,8	208	Fe	1,66	1,90	49,7
Sc	22,2	115	1000	Rh	1,47	1,67	107,2
Tb	19,6	12,0	107,5	Ru	1,46	2,26	94,2
Al	15,3	212	1835	Sm	1,34	8,25	115
Nb	15,2	5,20	100	Bi	1125	0,431	1,80
Er	12,4	8,70	82	Ni	1,08	1,02	15,7
Gd	10,6	6,56	73,6	Mo	1,05	7,38	135
Ho	9,15	10,9	96,5	La	0,915	2,09	65
Hf	88,60	5,43	40,2	Ce	0,823	2,59	73,7
Y	6,15	30,2	262	Zr	0,756	7,38	132,5
V	5,77	38,7	1010	W	0,710	2,12	35,5
Dy	5,71	10,6	106,2	Ta	0,596	3,32	26,5
Tm	4,51	27,8	101	Pt	0,382	0,051	0,31
Mn	4,31	2,79	59,5	Pb	0,230	3,45	4,53
Yb	4,27	11,4	123,5	Cu	0,227	0,656	4,97
Ti	3,66	16,7	405	Ag	0,181	0,319	0,807
Be	3,37	33,3	812	Pd	0,148	0,105	7,4
In	3,34	63,7	217	Zn	0,145	0,354	2,76
Co	3,20	0,953	25	Sn	0,070	0,572	2,13
Pr	2,46	9,85	103	Au	0,045	0,059	0,24
Nb	2,16	12,3	148	Cd	0,040	0,055	0,408
Re	2,14	8,21	108				

зависимость  $K_i^+$  от атомного номера  $z$ . На рис. 6.5 приведены зависимости логарифма относительной интенсивности  $\lg(I^+/I_{\text{Fe}}^+) = \lg K_i^+$  от  $z$  для исследованных металлов при бомбардировке ионами Ag<sup>+</sup>, He<sup>+</sup> или O<sub>2</sub><sup>+</sup>. В качестве условного эталона взято железо. Анализ этих данных позволяет установить определенную периодическую зависимость  $K_i^+$  от атомного номера элемента, характер которой несколько изменяется с сортом первичных ионов.

Для ионов O<sub>2</sub><sup>+</sup> отмечается практически линейное (в полулогарифмической шкале) уменьшение коэффициента ВИЭ в ряду 3d-переходных металлов (исключая ванадий).

Для понимания механизма ионизации важно также установить зависимость  $K_i^+$  от некоторых параметров, характеризующих свойства массивного материала и изолированных атомов, покидающих мишень в результате распыления. В качестве основных параметров были выбраны работа выхода электрона  $\phi$ , плотность электронных состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$ , энергия меж-

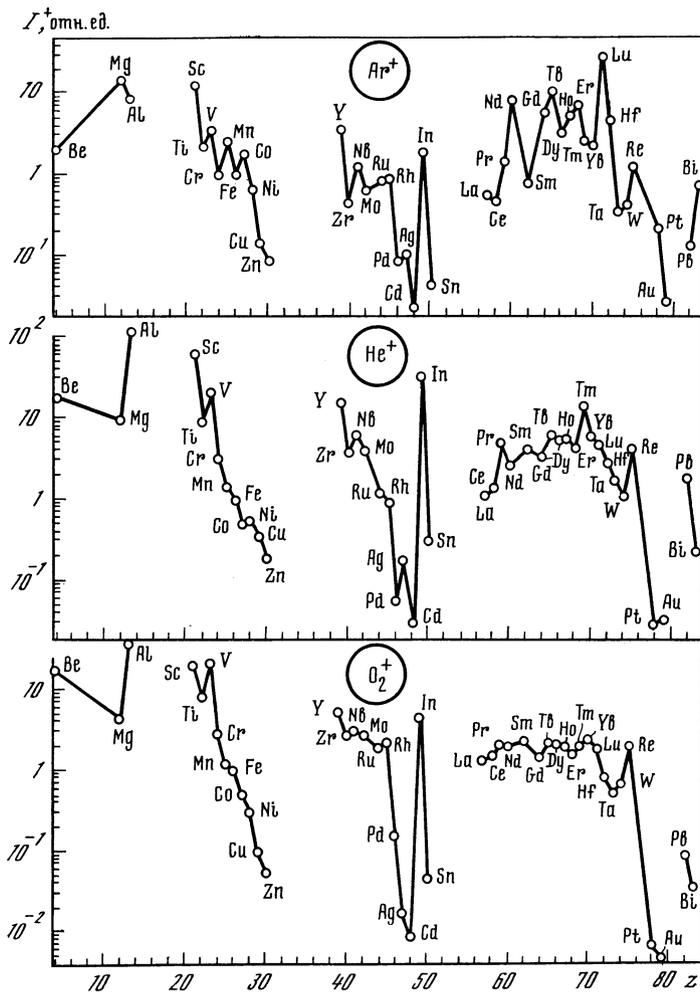
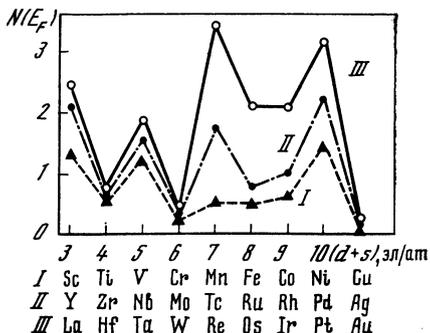


Рис. 6.5. Зависимость относительных коэффициентов вторичной ионной эмиссии от атомного номера элемента Бомбардировка ионами  $Ar^+$ ,  $He^+$ ,  $O_2^+$ , 8 кэВ

Рис. 6.6. Зависимость плотности электронных состояний на поверхности Ферми для металлов I, II, III больших периодов от числа внешних  $d + s$  электронов в атоме



I Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu  
 II Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag  
 III La Hf Ta W Re Os Ir Pt Au

атомной связи  $H$ , энергия ионизации свободного атома  $V_i$  и средняя энергия распыленных частиц  $E$ . Анализ сделан для ионов  $\text{Ag}^+$ .

Совместное рассмотрение полученных результатов с данными [52] показало, что если между работой выхода и  $K_i^+$  трудно установить взаимно-однозначное соответствие, то характер изменения интенсивности ВИЭ с увеличением атомного номера хорошо согласуется с изменением обратной величины энергии ионизации  $1/V_i$ . Однако изменение только одного этого параметра, хотя и весьма важного, не объясняет все особенности зависимости  $K_i^+ = f(z)$ . Например, в группе элементов Sc, Y, La уменьшается эмиссия вторичных ионов, тогда как значения  $V_i$  и  $\phi$  для них практически одинаковы.

В связи с тем, что в некоторых моделях механизма ионизации обращают внимание на важность такого параметра, как плотность электронных состояний на уровне Ферми, можно сопоставить характер зависимости  $N(E_F)$  для  $d$ -переходных металлов от полного числа внешних  $d + s$  электронов с периодичностью  $K_i^+(z)$ . Зависимость для  $N(E_F)$  взята из [53] и показана на рис. 6.6. Установлено, что изменение интенсивности ВИЭ в периодах в случае ионов  $\text{Ag}^+$  качественно хорошо согласуется с ходом кривой  $N(E_F)$ , причем уменьшение плотности  $N(E_F)$  в группах с ростом главного квантового числа соответствует падению интенсивности эмиссии. Эти данные подтверждают важность учета влияния данного параметра на вероятностные процессы электронного обмена между поверхностью металла и отлетающей частицей.

Так как в ряде теорий катодного распыления вводится энергия межатомной связи, то можно сопоставить зависимость теплоты сублимации  $H$  от порядкового номера элемента  $z$  и  $K_i^+(z)$ . Оказалось, что однозначного соответствия между изменением интенсивности ВИЭ и энергией связи нет. В то время как энергия связи в ряду элементов сначала увеличивается, а затем падает, коэффициент  $K_i^+$  имеет общую тенденцию к уменьшению с ростом порядкового номера  $z$ . Однако для элементов, входящих в одну группу, можно отметить четкую взаимосвязь между этими характеристиками. Для подгрупп IB, IIB, IIIB  $K_i^+$  является возрастающей функцией энергии связи, а для подгрупп IVB, IIIA—VIIA — убывающей функцией.

Таким образом, анализ зависимостей  $K_i^+ = f(z)$  показывает, что количество вторичных ионов нельзя связывать с действием одного какого-нибудь параметра. Необходимо учитывать совокупность факторов, степень влияния которых также не является постоянной, а зависит от природы металла и первичного иона.

С учетом рассмотренных корреляций можно записать в общем виде

$$K_i^+ = f[V_i, H, N(E_F), (V_i - \phi)] \quad (6.8)$$

и подобрать явный вид функции, который будет удовлетворительно аппроксимировать зависимость  $K_i^+ = f(z)$ .

Для ионов аргона имеем

$$K_{i \text{ отн}}^+ = A \frac{N(E_F)}{V_i - \varphi} \exp[-B(V_i + 0,1H)], \quad (6.9)$$

где  $A = 1,73 \cdot 10^{-7}$  эВ;  $B = 2$  эВ<sup>-1</sup>.

Сопоставляя данные по энергетическим распределениям вторичных ионов, приведенные выше, с изменением коэффициента ВИЭ от атомного номера мишени, можно заключить, что вероятность выбивания ионов прямо связана со средней энергией распыленных частиц. Следовательно, в эмпирической формуле (6.9) необходимо учесть этот параметр. В результате получим следующую формулу для относительного коэффициента ВИЭ:

$$K_{i \text{ отн}}^+ = 7,7 \cdot 10^5 \frac{EN(E_F)}{V_i - \varphi} \exp[-2(V_i + 0,1H)]. \quad (6.10)$$

Теперь можно объяснить некоторые особенности ВИЭ отдельных элементов. Элементы группы III, имеющие один ( $n - 1$ )  $d$ -электрон (подгруппа IIIA) или один  $np$ -электрон (подгруппа IIIB), имеют малые значения  $V_i$  и  $H$ , но высокую плотность состояний  $N(E_F)$ . Поэтому эти элементы характеризуются высоким коэффициентом  $K_i^+$ . Более высокая интенсивность ВИЭ элементов VA подгруппы V и Nb по сравнению с эмиссией элементов IVA подгруппы Ti и Zr также обусловлена более высокой величиной  $N(E_F)$  и уменьшением энергии ионизации.

При бомбардировке ионами  $\text{Ar}^+$  обнаружена аномально низкая эмиссия для палладия. Это можно объяснить весьма высоким потенциалом ионизации атомов палладия, связанным, по-видимому, с заполнением  $4d$ -оболочки за счет отсутствия  $5s$ -электронов. Резкое повышение эмиссии Re по сравнению с эмиссией W также обусловлено уменьшением энергии связи внешнего электрона с атомом (или еще более сильным уменьшением параметра  $(V_i - \varphi)$  и увеличением плотности состояний  $N(E_F)$ ).

Установлена также аномально высокая эмиссия ионов гафния в IVA-подгруппе элементов. Это связано с аномально низким значением энергии ионизации и энергии сублимации  $H$ , которые, видимо, и играют доминирующую роль в процессе ионизации.

Для ионов  $\text{Ar}^+$  самую высокую интенсивность эмиссии вторичных ионов имеет лютеций. Этот элемент характеризуется полностью достроенной  $4f$ -оболочкой с одним  $5d$ -электроном и высокой плотностью электронных состояний на уровне Ферми. Кроме того, он имеет самый низкий потенциал ионизации. Важно отметить, что для этого элемента  $K_i^+$  из поверхностных окисных соединений ниже, чем из чистого металла. Следовательно, высокая эмиссия ионов  $\text{Lu}^+$  не может объясняться влиянием окисления за счет кислорода остаточного газа.

Исследование 13 лантанидов с целью установления влияния заполнения внутренней  $4f$ -оболочки не показало какой-либо стро-

гой зависимости от атомного номера. Можно лишь отметить, что при бомбардировке ионами  $Ag^+$  изменение  $K_i^+(z)$  качественно согласуется с изменением в этом ряду энергии межатомной связи. Сравнивая изменение интенсивности ВИЭ лантанидов в зависимости от  $z$  для ионов разных газов, нашли, что переход от  $Ag^+$  к  $He^+$  и  $O_2^+$  приводит к уменьшению амплитуды «пульсаций» коэффициента  $K_i^+$ , а уровень средней интенсивности повышается.

Как видно из табл. 6.2, для большинства элементов переход к ионам  $He^+$  дает более высокие значения ионных токов по сравнению с ионами  $Ag^+$ . Учитывая, что коэффициент распыления для ионов  $He^+$  много меньше, можно сделать вывод о высокой степени ионизации частиц, распыленных более легкими ионами.

### 6.7. Зависимость коэффициента ионизации от материала мишени

Коэффициент ионизации  $\beta_i^+$ , характеризующий вероятность того, что часть распыленных частиц покинет поверхность в заряженном состоянии, можно определить с помощью простого соотношения

$$\beta_i^+ = K_i^+/S. \quad (6.11)$$

Следовательно, для экспериментального определения этого параметра необходимо измерять не только коэффициент ВИЭ, но и знать величину коэффициента распыления. В связи с тем, что коэффициенты  $K_i^+$  и  $S$  чрезвычайно чувствительны к экспериментальным условиям и не могли быть измерены в одном эксперименте на одной и той же мишени, имеющиеся в литературе данные по  $\beta_i^+$  весьма малочисленны и противоречивы. Тем не менее было установлено, что коэффициент ионизации для металлов является чрезвычайно малой величиной ( $10^{-2} - 10^{-5}$ ).

Для более глубокого понимания природы ВИЭ представляет интерес совместное рассмотрение процесса распыления и ионизации выбиваемых атомов.

Общие закономерности процессов распыления поверхности твердых тел ионными пучками (или катодного распыления) изучены достаточно подробно и освещены в ряде монографий [14, 15]. Установлено, что коэффициент распыления зависит от ряда параметров: энергии и массы, атомного номера бомбардирующего иона; угла его падения на поверхность мишени; массы, атомного номера и энергии связи в кристаллической решетке атомов мишени; состояния и температуры мишени.

В многочисленных работах по катодному распылению показано, что структура электронных оболочек бомбардирующих ионов и атомов мишени, а также их заряд оказывают большое влияние на результаты взаимодействия иона с атомами, а следовательно, и на величину  $S$ . Максимальным распыляющим действием обладают ионы с заполненной  $d$ -оболочкой и ионы инертных газов, у которых имеется заполненная  $p$ -оболочка с шестью электронами.

Минимальное действие оказывают ионы элементов с двумя электронами на внешней орбите ( $\text{He}^+$ ) и протоны.

Изменение коэффициента распыления с увеличением атомного номера вещества изучалось в довольно широком диапазоне энергий (от 100 эВ до 45 кэВ) и масс ионов. Однако систематических исследований такого рода, выполненных на большом числе объектов в одних экспериментальных условиях, соответствующих МСВИ, чрезвычайно мало. Систематические измерения коэффициентов распыления для большого числа металлов при бомбардировке мишеней ионами  $\text{Ag}^+$  с энергией 8 кэВ под углами 0 и  $60^\circ$ , отсчитываемых от нормали к поверхности мишени, выполнены в работе [45].

На рис. 6.7 показано полученное изменение коэффициента  $S$  с возрастанием атомного номера  $z$ . Общий характер зависимости  $S(z)$  хорошо согласуется с другими исследованиями. Естественно, что абсолютные значения  $S$  не совпадают. Важно отметить, что коэффициент распыления есть периодическая функция порядкового номера металла и в отличие от  $K_i^+$  он менее чувствителен к природе материала мишени (различие между минимальным и максимальным значениями составляет около одного порядка).

Для описания процессов распыления в исследуемом диапазоне энергий широко используются каскадные теории [54]. В соответствии с этими теориями бомбардирующая частица, многократно рассеиваясь в изотропной среде, создает группу атомов отдачи, которые, в свою очередь, взаимодействуют с другими атомами мишени, передавая им часть своей энергии. Развитие каскада прекращается после того, как энергия частиц уменьшается до нескольких электронвольт, т. е. до меньших значений, чем необходимо для смещения атомов из их положений в узлах кристаллической решетки. Если в результате распространения каскада поверхностные атомы получают энергию, превышающую их энергию связи ( $A$ ) и соответствующий импульс, то они покидают поверхность, т. е. происходит процесс распыления.

Сравнивая зависимости от  $z$  коэффициентов распыления и вторичной ионной эмиссии, можно отметить важную закономерность, состоящую в том, что в большинстве случаев они имеют взаимно противоположный ход. Это значит, что труднораспыляемые элементы имеют более высокие коэффициенты ВИЭ. Исходя из соотношения  $\beta_i^+ = K_i^+/S$ , можно заключить, что при этом растет коэффициент ионизации, т. е. эффективность образования ионов из распыляемых частиц. Этим еще раз подтверждается взаимосвязь явлений при ионной бомбардировке.

Одним из параметров, действующих противоположным образом в процессе распыления и ионизации, является энергия связи атомов поверхности мишени [44, 55].

Коэффициент распыления зависит от энергии связи поверхностных атомов  $A$  и в первом приближении обратно пропорционален  $A$ .

Согласно квантовомеханической модели механизма ВИЭ Шрое-

ра и др. [44], коэффициент ионизации пропорционален  $A^2$ . Коэффициент эмиссии можно определить по формуле

$$K_i^+ = 0,231 \frac{A^{3/2} S(\theta)}{a M^{1/2} (V_i - \varphi)^3}. \quad (6.12)$$

В результате совместного рассмотрения моделей распыления Зигмунда и механизма ионизации Шроера и др. [43, 45] получена формула для коэффициента ионизации

$$\beta_i^+ = 0,231 \frac{A^{5/2}}{a M^{1/2} (V_i - \varphi)^3}, \quad (6.13)$$

где  $a$  — «толщина» поверхности;  $M$  — атомная масса;  $V_i$  — потенциал ионизации;  $\varphi$  — работа выхода.

Результаты вычисления  $\beta_i^+$  с помощью данного уравнения приведены на рис. 6.8. Можно отметить хорошее функциональное соответствие расчетных и экспериментальных зависимостей  $\beta_i^+$  от атомного номера металла.

Сопоставление значений  $S$  и  $\beta_i^+$  в ряду элементов показывает, что, несмотря на увеличение потока распыленных атомов, эффективность ионизации с ростом атомного номера уменьшается. Важно еще раз подчеркнуть, что труднораспыляемые металлы обладают большей эффективностью ионизации.

Рассмотрим более подробно влияние природы первичного иона на коэффициент ионизации. Как показал обзор существующих моделей механизма ВИЭ [1, 2, 55], во всех квантовомеханических мо-

Рис. 6.7. Коэффициенты распыления металлов, бомбардируемых ионами  $Ar^+$  с энергией 8 кэВ под углом  $60^\circ$  к нормали

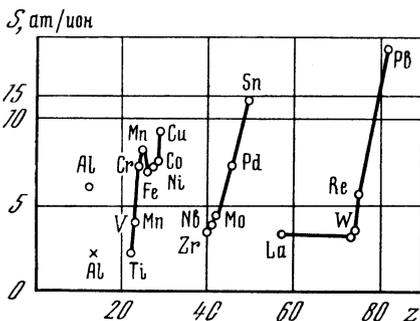


Рис. 6.8. Зависимость коэффициента ионизации  $\beta_i^+$  от атомного номера мишени

1 — эксперимент; 2 — расчет

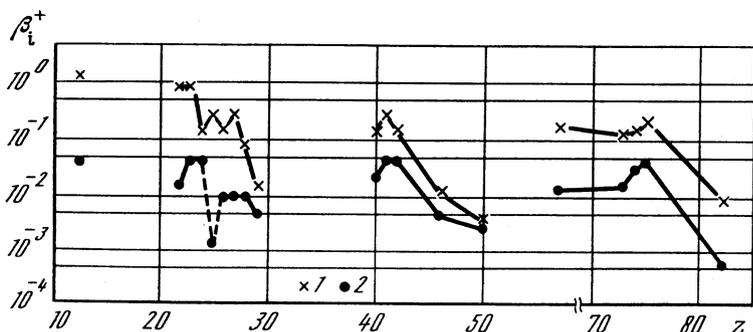


Таблица 6.3. Средние скорости ( $\bar{v}$ ,  $10^4$  м/с) распыленных ионов

Первичный ион	Элемент							
	Al	Tl	Mn	Ni	Cu	Sn	Ta	Au
Ag <sup>+</sup>	1,51	1,3	1,46	1,02	0,9	0,59	0,66	0,4
He <sup>+</sup>	—	1,62	1,65	1,21	1,37	1,3	1,09	0,56
O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	3,95	—	4,09	—	—	—	1,5	0,78

делях в формулах для вычисления коэффициентов ионизации  $\beta_i^+$  фигурирует величина средней скорости распыляемых частиц, причем с ростом последней так или иначе увеличивается вероятность ионизации этих частиц. Другие параметры, через которые могло бы проявиться влияние природы ионов разной массы (для инертных газов), в теориях не приводятся. Рассмотрим с этих позиций экспериментальные данные.

В работе [56] были измерены средние энергии  $\bar{E}$  распыленных атомов при бомбардировке различных металлических мишеней ионами инертных газов разной массы (Ne, Ar, Kr, Xe). Было показано, что с уменьшением массы первичного иона значения средних энергий увеличиваются. Результаты расчета средних скоростей вторичных ионов, выполненного на основе анализа спектров энергетического распределения вторичных ионов при бомбардировке металлов ионами He<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup> и O<sub>2</sub><sup>+</sup>, приведены в табл. 6.3, из которой видно, что средние скорости вторичных ионов при бомбардировке ионами He<sup>+</sup> оказываются выше, чем при бомбардировке ионами Ag<sup>+</sup>. Это увеличение скорости вторичных частиц может быть связано с тем, что значительную роль в распылении играют ионы He<sup>+</sup>, отраженные от второго или третьего атомного слоя более тяжелых по сравнению с атомами гелия атомов кристаллической решетки. Такой эффект был обнаружен, например, при бомбардировке металлов протонами [57]. Согласно теории переноса [54], распыленный атом получает энергию в результате однократного парного соударения. Следовательно, обратно рассеянный ион He<sup>+</sup>, потеряв в поверхностном слое малую часть энергии, может выбить поверхностный атом, сообщив ему значительный импульс. Отражение более тяжелых ионов Ag<sup>+</sup> гораздо меньше, и распыление происходит главным образом за счет развития каскада атом-атомных столкновений.

На рис. 6.9 в логарифмических координатах построена зависимость усиления вероятности ионизации  $\beta_{(He^+)}/\beta_{(Ag^+)}$  при бомбардировке металлов ионами He<sup>+</sup> по сравнению с ионами Ag<sup>+</sup> от отношения скоростей распыленных ионов  $\bar{v}_{(He^+)}/\bar{v}_{(Ag^+)}$ . Прямая линия соответствует теоретической функции  $(\beta_{(He^+)}/\beta_{(Ag^+)}) = (\bar{v}_{(He^+)}/\bar{v}_{(Ag^+)})^{2,5}$ . Как видно из рисунка, увеличение вероятности ионизации при бомбардировке ионами He<sup>+</sup> достаточно хорошо объясняется для

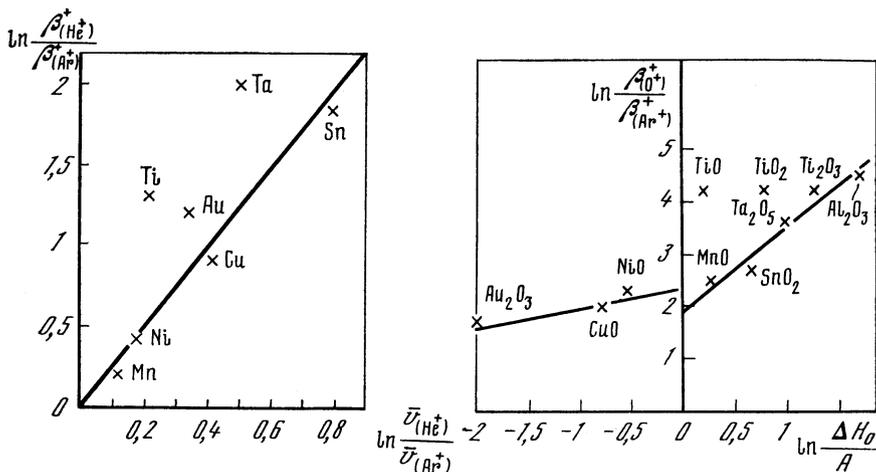


Рис. 6.9. Зависимость повышения вероятности ионизации,  $\beta_{(He^+)}^+ | \beta_{(Ar^+)}^+$  от отношения скоростей распыления ионов  $\bar{v}_{(He^+)} | \bar{v}_{(Ar^+)}$

Рис. 6.10. Зависимость отношения коэффициентов ионизации  $\beta_{(O^+)}^+ | \beta_{(Ar^+)}^+$  от отношения теплоты образования окисла к теплоте сублимации  $\Delta H_0/A$

некоторых металлов возрастанием скорости распыленных ионов, что согласуется с теоретическими зависимостями  $\beta^+ \sim \bar{v}^n$ , где  $n \leq 2,5$ . Однако для таких металлов, как Ta и Au,  $n = 4$  и  $3,5$  соответственно. Следовательно, для этих металлов рост скорости частиц не является определяющим в повышении вероятности ионизации при бомбардировке ионами гелия. Дополнительным фактором в этом случае может служить увеличение неупругих потерь, приводящих к большому числу перевозбужденных частиц, являющихся источником вторичных ионов [58, 59].

При бомбардировке ионами  $He^+$  вероятность неупругих потерь, а следовательно, и выход возбужденных атомов будут выше по сравнению с более тяжелыми ионами аргона. Согласно некоторым моделям ионизации это обстоятельство приводит к более интенсивной эмиссии вторичных ионов, что, видимо, и наблюдается для Ti, Au и Ta.

Рассмотрим некоторые эффекты, связанные с бомбардировкой металлов ионами  $O_2^+$ . В этом случае основным фактором усиления ВИЭ является, конечно, окисление поверхности. Существенную роль будет также играть образование в области максимальной концентрации имплантированного кислорода ионных связей типа Me—O.

На рис. 6.10 приведена зависимость  $\beta_{(O^+)}^+/\beta_{(Ar^+)}^+$  от отношения теплоты образования окисла к теплоте сублимации металла  $\Delta H_0/A$  (в логарифмических координатах). Видно, что эта зависимость для металла с высоким средством к кислороду ( $\Delta H_0/A > 1$ ) достаточно хорошо описывается функцией  $\beta_{(O^+)}^+/\beta_{(Ar^+)}^+ = e^{1,9} (\Delta H/A)^{1,6}$ .

Сопоставление этой функции с формулой Шрёера показывает, что усиление эмиссии при бомбардировке  $O_2^+$  по сравнению с  $Ar^+$  обусловлено увеличением энергии связи в результате окисления поверхности, т. е. переходом от металлической к более сильной ионной связи. При этом степень усиления эмиссии оказалась довольно близкой к предсказываемой теорией квадратичной зависимости от энергии связи (в дальнейшем этот вывод подтвердился при использовании массивных окислов [60]). Кроме того, вклад в усиление эмиссии вносит также увеличение скорости распыления по сравнению с ионами аргона, которое характеризуется множителем  $e^{1,9}$  и соответствует отношению  $(v_{O-Me}/v_{Ar-Me})^{1,9}$ .

Интересно также отметить, что обнаруженная корреляция  $\beta_{(O)}^+/\beta_{(Ar)}^+$  и  $\Delta H_0/A$  позволяет предположить преимущественное образование при бомбардировке ионами кислорода того или иного типа окисла (например,  $Ti_2O_3$ , а не  $TiO$  или  $TiO_2$ ). При бомбардировке ионами  $O_2^+$  элементов с малым сродством к кислороду ( $Ni$ ,  $Cu$ ,  $Au$ ) окисление поверхности не будет играть решающей роли в усилении эмиссии ( $\Delta H_0/A < 1$ ). В этом случае доминирующими факторами будут те же, что и при бомбардировке ионами  $He^+$ . Средняя скорость распыленных ионов для  $O_2^+$  заметно выше, чем для  $Ar^+$ . Кроме того, меньшая относительная масса кислорода и большая скорость ( $v_{(O)}/v_{(Ar)} = 1,6$ ) ионов  $O_2^+$  приведут к большим неупругим потерям, роль которых отмечалась выше.

Таким образом, можно заключить, что природа первичных ионов играет важную роль в изменении вероятности ионизации распыленных атомов. При этом следует учитывать процессы, связанные как с развитием каскада и передачей импульса, так и с электронным возбуждением в кристаллической решетке мишени.

## 6.8. Особенности эмиссии полиатомных ионов

В масс-спектре вторичной положительной эмиссии находятся, как правило, ионы следующего происхождения: вещества мишени; объемных загрязнений материала мишени; той же природы, что и ионы первичного пучка; молекул и осколков молекул, находящихся на поверхности мишени химических соединений; молекул или осколков молекул, адсорбированных на поверхности мишени. Если измерения выполняются в условиях высокого или сверхвысокого вакуума и обеспечивается чистота поверхности, то масс-спектр состоит из одноатомных одно- или многозарядных ионов и полиатомных ионов атомов мишени.

Установлено, что для переходных металлов первого большого периода интенсивность эмиссии комплексных ионов монотонно понижается с увеличением числа атомов в ионах типа  $Me_n^+$ . В работах [61—64] отмечается, что для таких металлов, как  $Zr$ ,  $Mo$ ,  $Ta$ ,  $W$ ,  $Nb$  и  $Cu$ , отношения  $K_{Me_z}^+/K_{Me}^+$  больше единицы. Например, выходы ионов  $Nb_2^+$  в 2 раза превышают выходы одноатомных ионов. Авторы работы [63] предложили следующее объяснение наблюдае-

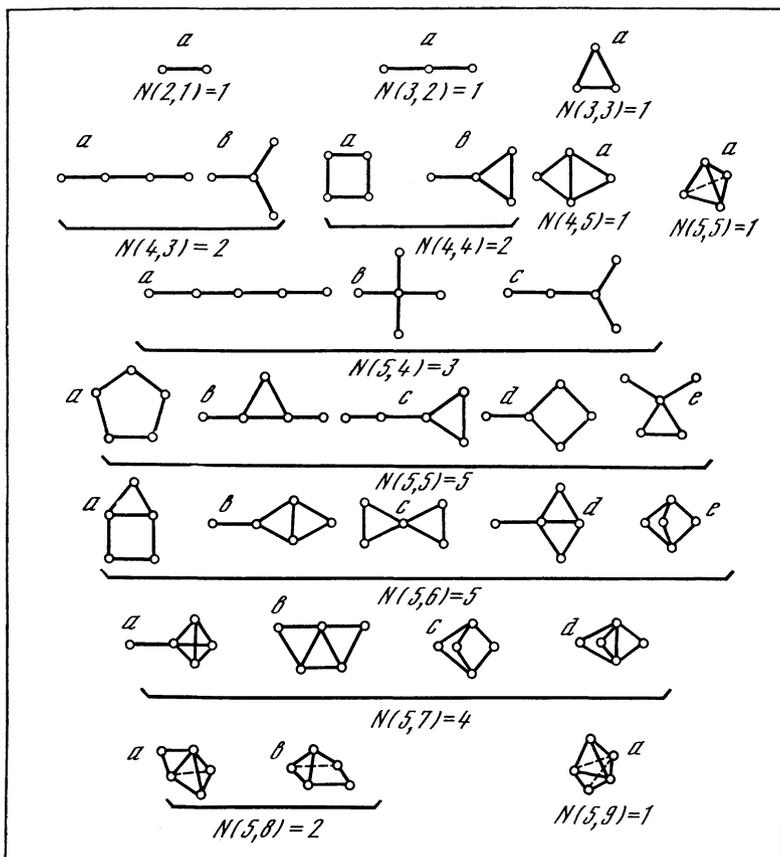


Рис. 6.11. Различные конфигурации кластеров при одних и тех же значениях  $n$  и  $Z_n$

$\alpha - \epsilon$  — типы конфигураций

мой закономерности. Если два возбужденных атома покидают поверхность в виде молекул, то их энергии возбуждения складываются. Поскольку энергии ионизации молекул незначительно отличаются от энергии ионизации изолированного атома, то в первом случае вероятность ионизации может оказаться выше, чем во втором. Этот эффект тем значительнее, чем выше вероятность ионизации атомов, и не должен проявляться, например, для золота и меди, атомы которых имеют высокие значения энергии ионизации.

Однако в работе [62] показано, что  $K_{Cu_{2n}}^+/K_{Cu_{2n+1}}^+$  меняется в зависимости от  $n$  и эта зависимость носит периодический характер. Для объяснения механизма этого явления предложена модель, учитывающая влияние электронной структуры материала мишени, а также влияние характеристик эмиттируемого комплекса

на вероятность его ионизации. Суть этой модели заключается в следующем. Энергия распада комплекса может быть выражена как разность между обменной электронной энергией, получаемой при сближении атомов из бесконечности до размеров комплекса, и кулоновской энергией отталкивания ядер. Количество связей  $Z_n$  для пар атомов, находящихся друг от друга на минимальном расстоянии  $d$ , можно подсчитать, используя рис. 6.11, где показано возможное количество конфигураций  $N(n, Z_n)$  для одинаковых  $n$  и  $Z_n$ . Получены следующие выражения, определяющие кулоновскую энергию взаимодействия  $\mathcal{E}_c^+$  при образовании ионов  $\text{Cu}_n^+$ :

$$\mathcal{E}_c^+ = -E_j + (n - 1)\omega^+ + K + \beta^+, \quad (6.14)$$

где  $E_j$  — энергия, необходимая для отрыва внешнего  $s$ -электрона;  $\omega^+$  и  $\beta^+$  — интеграл перекрытия;  $K$  — параметр, учитывающий конфигурацию комплекса.

Для вычисления энергии молекулярных уровней использовано приближение, предложенное в [65]. При расчете кулоновской энергии отталкивания  $\mathcal{E}_c$  считается, что она пренебрежимо мала для атомов, отстоящих на расстоянии больше, чем  $d$ , и пропорциональна числу  $Z_n$  для близлежащих атомов. Согласно (6.14) в предположении независимости  $\omega^+$  и  $\beta^+$  от  $n$  и конфигурации кластера максимальное значение  $\mathcal{E}_c$  соответствует максимальному значению  $K$ . Поэтому из всех предложенных конфигураций (см. рис. 6.11) наиболее стабильными являются те, для которых  $K$  наибольшее. В частности, при одинаковом  $n$  полиатомный ион с большим числом связей  $Z_n$  может оказаться менее стабильным, если его конфигурация не соответствует максимальному значению  $K$ .

При вычислении энергии взаимодействия можно ограничиться изучением только сильных связей внешних  $d$ -электронов. При этом влияние  $d$ -электронов на стабильность комплекса, проявляющееся при высоких значениях  $n$ , считается незначительным. Таким образом, предлагаемая модель не предназначена для точного определения геометрических характеристик стабильных форм ионов для каждого значения  $n$ . Однако с помощью предложенного подхода можно оценить стабильность той или иной формы, или, другими словами, оценить вероятность «выживания» эмиттируемых ионов.

Так как вероятность ионизации распыленного комплекса зависит от энергии его ионизации  $\Delta_n^+$ , в работе [67] был сделан также расчет этого параметра для объяснения периодической зависимости  $K_{i(n)}^+$ . Энергия ионизации вычислялась как разность между энергией последнего заполненного уровня и нулевой энергией. Оказалось, что зависимость  $K_{i(n)}^+$  изменяется в той же последовательности, что и зависимость от  $n$  величины  $(-\Delta_n^+)$ . Согласно представлениям, развитым в работах [66—68], это означает, что вероятность ионизации и стабильность комплексов, характери-

зующихся нечетными значениями  $n$ , выше, чем ионов с четными индексами. Данная теория объясняет также монотонный характер спада интенсивности эмиссии полиатомных ионов с увеличением  $n$ , экспериментально установленный для переходных металлов первого большого периода [69] и легких элементов (Li и Be) [70].

Отметим, что эмиссия полиатомных и молекулярных ионов является наименее изученной областью и представляет собой важную самостоятельную задачу, решение которой открывает новые уникальные возможности применения явления ВИЭ для изучения твердых тел.

## 6.9. Влияние окисления образцов на ВИЭ

После того как во многих лабораториях обнаружили высокую чувствительность явления ВИЭ к состоянию поверхности и зависимость от вакуумных условий, были выполнены систематические исследования влияния воздействия на мишень различных газов. Обзор этих работ дан в монографии [1]. Наиболее сильное влияние на выход вторичных ионов оказывают процессы хемосорбции кислорода и окисления. В результате исследования влияния парциального давления кислорода на закономерности ВИЭ было развито целое направление по применению этого явления для исследования взаимодействия газов с поверхностью твердых тел. Была предложена модель так называемой химической эмиссии, объясняющая существенное увеличение величины  $K_i^+$  в результате воздействия  $O_2$  [46, 71, 72].

Следует отметить, что влияние окисления сильно проявляется в кинетических зависимостях тока вторичных ионов, т. е. в изменении его величины за время бомбардировки поверхности мишени ионами инертных или активных газов.

Рядом исследователей было показано, что интенсивность эмиссии вторичных ионов существенно изменяется в процессе бомбардировки и принимает стабильные значения только после определенного времени распыления поверхности. В работе [73] это было продемонстрировано на примере алюминиевой мишени, а в работе [74] — на примере железа.

В нашей лаборатории было проведено систематическое изучение влияния физико-химического состояния на кинетику ВИЭ на большом числе объектов, бомбардируемых ионами аргона и кислорода. Основным средством изменения физико-химического состояния поверхности исследованных металлов служили контролируемые процессы окисления и адсорбции при комнатной температуре и доза ионной бомбардировки. Создание окисных пленок толщиной в несколько десятков ангстрем на воздухе осуществляли по известной методике [75]. Влияние чистого кислорода исследовали с помощью напуска в вакуумную камеру газа при определенном давлении. Физико-химическое состояние поверх-

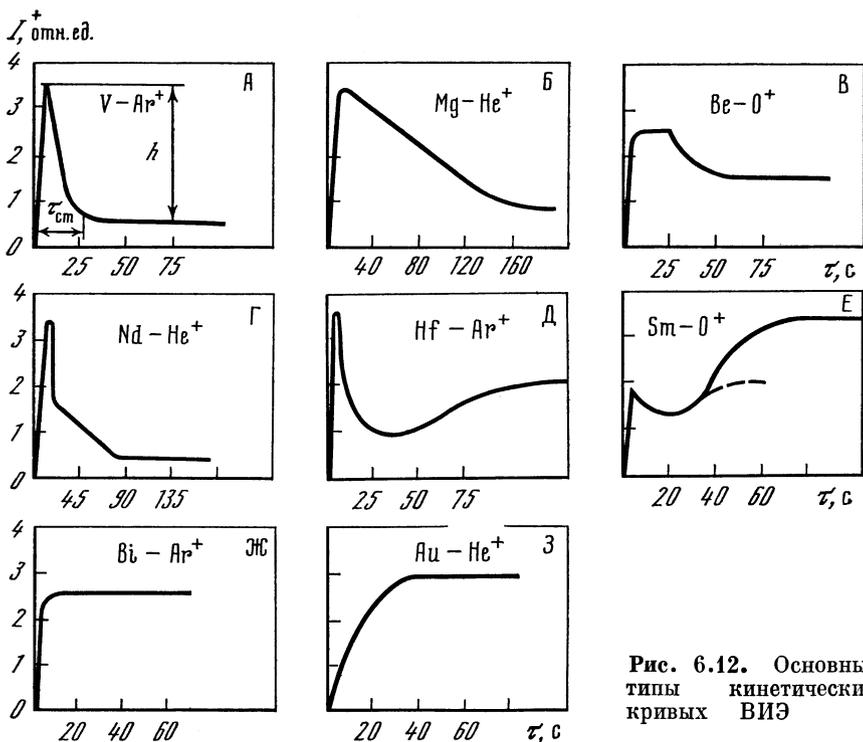


Рис. 6.12. Основные типы кинетических кривых ВИЭ

ности контролировали методами оже-электронной спектроскопии и спектроскопии потенциалов появления.

Как отмечалось выше, ток вторичных ионов существенно зависит от степени покрытия поверхности молекулами кислорода или ее окисления. Эта закономерность наиболее четко проявляется при записи кинетических кривых  $K_i^+$  ( $\tau$ ) в процессе бомбардировки окисленной поверхности.

Исследование кинетики ВИЭ позволяет надежно установить условия получения стабильных значений тока вторичных ионов. Кроме того, такое исследование представляет и самостоятельный интерес с точки зрения возможности применения ВИЭ для изучения процессов окисления и адсорбции с использованием сравнительно высоких плотностей ионных токов. Кинетику ВИЭ изучали в зависимости от сорта материала мишени, плотности тока ионов аргона  $j_0^+$  и дозы экспозиции  $D$  образца в атмосфере кислорода при различных давлениях  $p$ .

Благодаря наличию на исходной поверхности образцов окисного слоя в начальный момент ионной бомбардировки наблюдается, как правило, резкое возрастание интенсивности ионного тока (окисный пик). По мере распыления окисного слоя интенсивность эмиссии уменьшается. Через определенное время  $\tau_{ст}$  интенсивность вторичного ионного тока уже не изменяется, что

соответствует динамическому равновесию между скоростью адсорбции остаточного газа на поверхности и скоростью его удаления под действием ионной бомбардировки.

Если при достижении  $\tau_{ст}$  перекрыть ионный пучок на некоторое время, то кинетическая зависимость  $K_1^+(\tau)$  будет определяться воздействием на поверхность кислорода остаточной атмосферы (адсорбционный пик).

На рис. 6.12 приведены основные типы кинетических кривых, полученных при бомбардировке разных металлов ионами  $Ar^+$ ,  $He^+$  и  $O_2^+$  при постоянной плотности тока  $j_0^+ = 1,5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Наиболее часто встречаются кривые типа А. Такой вид кривой типичен для первичных и адсорбционных пиков при бомбардировке ионами  $Ar^+$  элементов с высоким сродством к кислороду (Sc, Ti, V, Cr, Nb, Mo, Ta, некоторые лантаниды), а также для адсорбционных пиков при бомбардировке ионами  $He^+$  мишеней из Ta, Mg, Al, Mn, некоторых лантанидов. При бомбардировке ионами  $O_2^+$  кривые типа А встречаются реже (Mg, Fe, Co, Ta). Кинетические кривые рассматриваемого типа отличаются быстротой протекания переходного процесса, т. е. малыми значениями  $\tau_{ст}$  (9 — 40 с).

Кинетические зависимости типа Б получены при бомбардировке Al, Y, In, Ti и лантанидов ионами  $Ar^+$ , а Be, Mg, Sc и V — ионами  $He^+$ . Величина  $\tau_{ст}$  для этого случая имеет значения от 45 до 115 с и обусловлена малой скоростью распыления прочных окислов. Для первичных ионов  $O_2^+$  типичны кривые типа В с большим временем нарастания и спада ионного тока.

Кинетическая кривая типа Г представляет собой суперпозицию кинетических кривых А и Б и наблюдается обычно при бомбардировке ионами  $He^+$  элементов с высоким сродством к кислороду. При этом острый всплеск (типа А) обусловлен эмиссией из тонкого, сформированного за время экспозиции слоя, а последующее спадание интенсивности (типа Б) связано с наличием неразрушенного до конца окисла.

В том случае, когда вероятность ионизации при распылении окисла ниже по сравнению с чистым элементом, наблюдаются зависимости типа Д и Е. Кинетика типа Д наблюдается в начальный момент бомбардировки ионами  $Ar^+$  мишеней из Hf и W, после длительной бомбардировки ионами  $He^+$  мишеней из Ru и для системы  $O_2^+$ —Mn. Поверхностный пик типа Е характерен для Lu, бомбардируемого ионами  $Ar^+$ , и для Sc, La, Cd, Nd, Sm при бомбардировке ионами  $O_2^+$ . Адсорбционный пик типа Е встречается при бомбардировке Ag ионами  $Ar^+$  и Cu, Zn, Pd, Cd ионами  $He^+$ .

Поверхностный пик отсутствует для элементов с высоким сродством к кислороду при бомбардировке их ионами  $O_2^+$ .

Если на поверхности металла образуется плохо распыляемое соединение, эмиссия из которого ниже, чем из самого металла, имеет место кинетика типа З (Zn, Zr, Hf, Pt на  $Ar^+$ ; Ag, Hf, W, Au — на  $He^+$ ; Zn, Au — на  $O_2^+$ ).

Анализ большого числа кинетических зависимостей ВИЭ позволил установить периодическую зависимость относительной высоты пика  $h = (I_{\text{пик}}^+ - I_{\text{ст}}^+)/I_{\text{ст}}^+$  от атомного номера элемента, бомбардируемого ионами  $\text{Ag}^+$ . Величина поверхностного пика уменьшается до нуля с ростом атомного номера в пределах больших периодов. В группах также отмечается уменьшение этого параметра.

С точки зрения надежности анализа ионов объемного происхождения представляет интерес остановиться на природе адсорбционных пиков, которые появляются при повторной бомбардировке поверхности мишени. Этот пик — результат адсорбции остаточного кислорода на очищенной предварительной бомбардировкой поверхности мишени. При равных условиях интенсивность этого пика зависит от свойств материала мишени и парциального давления кислорода в вакуумной камере. Энергия связи  $E$  хемосорбированного газа, имеющего сродство к электрону  $S$ , определяется формулой [14]

$$E = (S - \varphi)e + e^2/4d. \quad (6.15)$$

Увеличение работы выхода электрона в ряду элементов приводит к уменьшению энергии связи и, следовательно, энергии адсорбции. Поэтому наибольший адсорбционный пик дают элементы с высоким сродством к кислороду и малой работой выхода.

Однако в рассматриваемом случае не принято во внимание влияние предварительной бомбардировки поверхности ионами инертного газа на процесс адсорбции. В работе [76] было установлено, что внедрение ионов инертных газов существенно влияет на отношение металлов к окислению в атмосферных условиях.

С учетом этого наблюдения затем было исследовано влияние дозы облучения  $D_0$  ионами  $\text{Ag}^+$  и  $\text{He}^+$  на работу выхода электронов и величину поверхностного и адсорбционного пиков [77—79].

Установлено, что изменение работы выхода в зависимости от дозы облучения характеризует процесс очистки поверхности, завершение которой совпадает с установлением стабильного значения  $K_i^+$ . Дальнейшее увеличение дозы облучения не приводит к изменению  $e\varphi$ , характеризующей чистый элемент [80].

## Глава седьмая

# АППАРАТУРА ДЛЯ МСВИ

### 7.1. Ионные источники

Любое устройство для масс-спектрометрии вторичных ионов содержит источник первичных ионов, вакуумную камеру, в которой размещают исследуемые объекты, масс-анализатор и детектор вторичных ионов. Параметры источника первичных ионов во многом определяют характеристики конкретного прибора и круг

решаемых задач. Идеальный ионный источник должен иметь высокую яркость, давать однородный по составу пучок ионов с малым разбросом по энергии, легко регулируемый и постоянный по сечению пучка плотность ионного тока, должен быть экономичным с энергетической точки зрения и с точки зрения расхода рабочего вещества, а также должен работать при возможно более низком давлении, чтобы не ухудшать вакуумные условия в камере исследуемого образца.

В большинстве типов ионных источников отбор ионов производят из плазмы, полученной тем или иным способом в ограниченном объеме, наполняемом рабочим веществом в газо- или паробразном состоянии. Поэтому свойства получаемого ионного пучка тесно связаны со свойствами плазмы, как таковой, свойствами границы плазмы, где производят отбор ионов, и со свойствами вытягивающего промежутка, в котором происходит первичное формирование пучка.

Вопросам работы ионных источников различных типов посвящено несколько монографий [1, 2] и обзоров [3—6], однако рассмотренные в них источники в основном предназначены для работы в различных ускорительных устройствах, в которых величина ионного тока должна быть большой, а диаметр пучка по понятиям МСВИ играет второстепенную роль.

В известных реализованных масс-спектрометрах вторичных ионов, ионных масс-спектральных микроскопах и ионных зондах использовался ряд различных типов ионных источников. Наиболее часто применялись радиочастотные источники [7—9], источники типа Пеннинга и дуоплазмотроны с горячим и холодным катодами [10—21].

Все основные типы ионных источников, применяемых в МСВИ, показаны на рис. 7.1 и 7.2, на которых применены единые обозначения: газовый поток показан сплошной стрелкой; ионный пучок — штриховой стрелкой; магнитомягкие материалы — редкой штриховкой, немагнитные материалы — густой штриховкой. Источники питания на рисунках обозначены следующим образом:  $V_A$  — анодное напряжение или напряжение разряда;  $V_E$  — вытягивающее напряжение;  $V_F$  — напряжение накала;  $V_M$  — напряжение питания катушки магнита;  $V_R$  — напряжение смещения; ВЧГ — высокочастотный генератор;  $V_T$  — напряжение на промежуточном электроде;  $B$  — направление магнитного поля.

Высокочастотный источник (рис. 7.1, а) является простым и удобным для получения ионов легких газов. Плазма рабочего газа образуется в результате безэлектродного высокочастотного разряда в диэлектрическом сосуде (в кварцевой или пирексовой колбе), в котором поддерживается вакуум  $10^{-1}$  — 1 Па. Высокочастотный генератор мощностью 50—200 Вт с частотой 10—30 МГц обеспечивает формирование плотной плазмы, из которой через узкий канал вытягивают ионный пучок. На рисунке показаны два варианта включения вытягивающего напряжения.

Недостатком высокочастотного источника является прежде

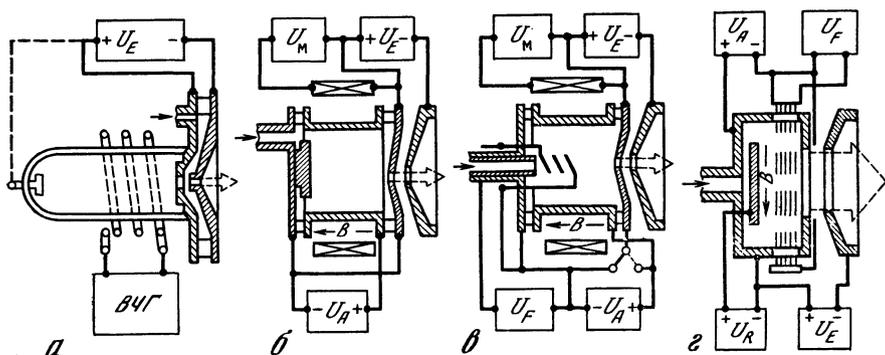


Рис. 7.1. Типы ионных источников

всего наличие сильных помех и наводок, осложняющих работу измерительного тракта вторичных ионов.

Источник Пеннинга с холодным катодом (рис. 7.1, б) также отличается простотой и имеет высокую надежность. В этом источнике кольцевой анод размещен между двумя катодами, в одном из которых имеется отверстие для вытягивания ионного пучка. Вся система помещена в продольное магнитное поле, вынуждающее электроны в разряде совершать движение по циклоидальным орбитам, что резко повышает степень ионизации рабочего газа и снижает рабочее давление. Применение постоянных магнитов и оптимизация геометрии электродов позволяют создать очень простой источник, в котором рабочее давление находится на уровне  $10^{-3}$ — $10^{-2}$  Па, а напряжение разряда одновременно является вытягивающим напряжением. В результате достаточно плотный для МСВИ пучок ионов с энергией 4—4,5 кэВ получают при наличии единственного высоковольтного источника питания и при потреблении энергии 4—5 Вт.

Источник Пеннинга с горячим катодом показан на рис. 7.1, в. В этом источнике в зависимости от включения источника  $V_A$  реализуется либо режим осцилляции электронов между двумя катодами, либо режим прямого прохождения электронов с катода на анод. В режиме осцилляции вероятность ионизации увеличивается, что дает более низкое рабочее давление, более высокую плотность выходного тока и более высокий КПД, но в то же время приводит к большему разбросу ионов по энергии и к меньшему эмиттансу, чем в случае прямого прохождения. При прямом прохождении электронов ионы извлекаются через отверстие в электроде при потенциале анода, который, если не считать нескольких вольт анодного падения потенциала, находится под потенциалом плазмы. В результате разброс ионов по энергии составляет несколько электронвольт.

Накаливаемый катод можно использовать для получения паров рабочего вещества с целью получения ионов веществ, находящихся при нормальных условиях в твердом состоянии.

При очень низких давлениях в камере источника вероятность

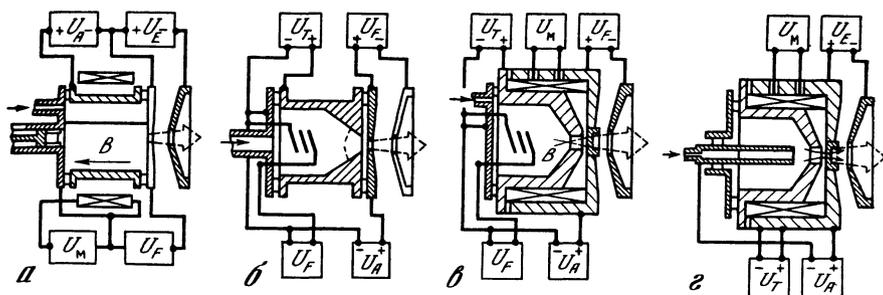


Рис. 7.2. Типы ионных источников

образования плазмы невелика, и источник Пеннинга работает в режиме источника с электронным ударом.

Источник с электронным ударом (рис. 7.1, *г*) хорошо известен и широко применяется в масс-спектрометрии. В этом источнике поток электронов от накаливаемого катода направляется полем постоянного магнита и проходит через отверстие в анодную коробочку. Электроны могут отражаться антикатодом для увеличения эффективной электронной плотности. Давление газа поддерживается в источнике очень низким, так что вторичной ионизации не происходит, поэтому наблюдается линейная зависимость между давлением и выходным ионным током. Более того, поскольку плазма не образуется, можно увеличить вытягиваемый ионный ток с помощью выталкивающего электрода, помещенного внутри анодной коробочки и поддерживаемого под потенциалом  $V_R$ . Ионные токи в этом источнике получаются в диапазоне  $10^{-9}$ — $10^{-8}$  А, зато ионы имеют минимальный разброс по энергии и пучок отличается высокой чистотой. Источники этого типа применяются в сверхвысоковакуумных системах при дифференциальной откачке и используются при исследовании процессов на поверхности.

Магнетронный источник (рис. 7.2, *а*) сходен по принципу действия с источником Пеннинга с накаливаемым катодом, но отличается устройством от последнего. В магнетронном источнике катод выполняют в виде прямой нити или ленты, смонтированной коаксиально или почти коаксиально с цилиндрическим анодом, закрытым дисками под потенциалом катода. Магнитное поле, параллельное оси анода, вынуждает электроны двигаться по спирали, как в магнетроне, чем и обеспечивается высокая эффективность ионизации рабочего газа.

Плазмотронные источники (рис. 7.2, *б—г*) обеспечивают наивысшие плотности ионных токов и наивысшие яркости пучков из всех плазменных источников ионов. Простейший источник этого типа — уноплазмотрон (рис. 7.2, *б*). В нем повышение плотности плазмы достигается за счет геометрического контрагирования в коническом объеме промежуточного электрода. В этом объеме

образуется плазменный пузырь, ограниченный двойным электрическим слоем, причем обращенная наружу поверхность пузыря имеет сферическую форму, что обеспечивает фокусировку электронов плазмы на выходном отверстии, чем и обусловлена высокая эффективность ионизации. Уноплазмотрон обычно рассматривается как предварительный шаг на пути создания дуоплазматрона, однако простота этого источника, отсутствие магнитов, возможность использования в широком диапазоне температур делают этот

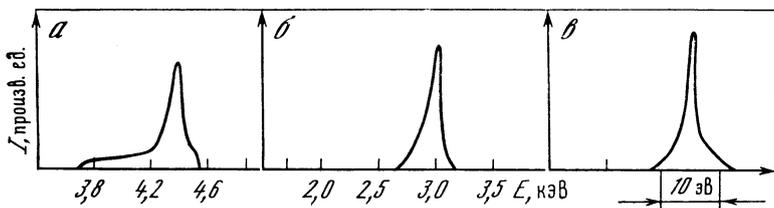


Рис. 7.3. Разброс по энергиям ионов, полученных из различных источников а — высокочастотный источник, емкостная связь, частота генератора 220 МГц, вытягивающее напряжение 4,5 кВ; б — источник Пеннинга, вытягивающее напряжение 3,0 кВ; в — дуоплазмотрон

источник перспективным для использования в работе по МСВИ. Разброс по энергиям ионов, полученных из типичных источников, показан на рис. 7.3.

Широкое применение в различных устройствах для МСВИ в настоящее время получил дуоплазмотрон с горячим или холодным катодом (рис. 7.2, в, г), который имеет ряд преимуществ по сравнению с другими источниками ионов. К этим преимуществам относятся большая интенсивность ионного пучка, высокая газовая экономичность и возможность получения положительных, отрицательных и многозарядных ионов [1, 2, 22—29].

В дуоплазматроне ионы вытягиваются по оси системы из плазмы дуги низкого давления, горячей между горячим или холодным катодом и анодом. Выходное отверстие просверлено в аноде по оси разряда в случае вытягивания положительных ионов. Для увеличения плотности плазмы и повышения степени ионизации перед анодной диафрагмой разряд сильно концентрируется последовательно фокусирующим действием промежуточного электрода и сильного аксиального магнитного поля, создаваемого магнитной линзой, полюсными наконечниками которой являются анод и промежуточный электрод (рис. 7.2, в, г).

## 7.2. Масс-спектрометры

В качестве анализатора масс вторичных ионов можно использовать масс-спектрометры с секторным магнитным полем любого типа, в которых развертка по массам осуществляется без изменения ускоряющего напряжения, а масс-спектральное разрешение не хуже 300. Следует отметить, что получение такого разрешения — не

Таблица 7.1. Разрешение (на 10% высоты пика), необходимое для разделения элементов, углеводов, многозарядных и полиатомных ионов

Массовое число	Дублет	$M/\Delta M$	Массовое число	Дублет	$M/\Delta M$
27	$C_2H_3-^{27}Al$	642	14	$Si^{2+}-N$	960
63	$C_5H_3-^{63}Cu$	670	28	$Si^+-Fe^{2+}$	2980
138	$C_{10}H_{12}-^{138}Ba$	570	56	$Si^{+2}-Fe^+$	2895
208	$C_{15}H_{28}-^{208}Pb$	866	58	$^{28}Si.^{30}Si-Ni^+$	3800
238	$C_{17}H_{34}-^{238}U$	1100			

простая задача, поскольку разброс вторичных ионов по энергиям весьма значителен. Поэтому для исследований, требующих проведения измерений тяжелых ионов, необходимо применение масс-спектрометров с двойной фокусировкой — по массам и энергиям. Можно также применять масс-анализаторы, особенности устройства которых делают их малочувствительными к разбросу энергий вторичных ионов. Такими масс-анализаторами являются, например, квадрупольные и монополюсные приборы.

Известные специализированные экспериментальные установки для МСВИ представляют собой, как правило, достаточно сложные сооружения [7, 10—21, 30—36], однако многие задачи могут быть решены при использовании в качестве базы для создания установки серийных промышленных масс-спектрометров. Наиболее подходящим для этой цели оказался простой и недорогой масс-спектрометр МИ-1305, на основе которого был создан ряд установок [37, 38].

В большинстве практических случаев для МСВИ достаточно применения масс-анализаторов с разрешением  $M/\Delta M = 300 \div 400$ . Однако при анализе объектов сложного состава, кластерных ионов с большой массой и микропримесей необходимо применение приборов со значительно более высоким разрешением с целью разделения возможных наложений ионов различных типов. В табл. 7.1 показано масс-спектральное разрешение, необходимое для разделения ионов элементов в диапазоне массовых чисел от 27 до 238 от ионов углеводов, а также для разделения многозарядных и полиатомных ионов в диапазоне массовых чисел от 14 до 58.

Для осуществления МСВИ высокого разрешения, как правило, применяют классические схемы двойной фокусировки Маттауха — Герцога [15, 16, 32, 33]. Строго говоря, создание таких систем сводится к установке источников первичных ионов на искровые масс-спектрографы и введению соответствующей вытягивающей оптики для транспортировки вторичных ионов к входной щели масс-спектрографа. Поскольку искровые масс-спектрографы чрезвычайно сложны и громоздки, то их применение оправдано

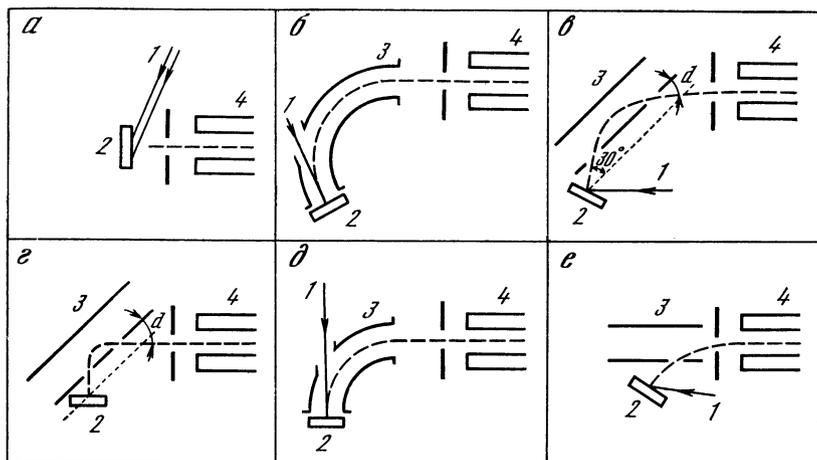
в случае постановки задач, решение которых более простыми средствами затруднительно или вообще невозможно.

В последнее десятилетие широкое распространение в МСВИ получили квадрупольные и монополярные масс-фильтры [39—41], важной особенностью которых является относительная простота конструкции, допускающая применение их в сверхвысоковакуумных системах, а также сравнительно слабое влияние разброса анализируемых ионов по энергии на масс-спектральное разрешение. Эта особенность делает такие фильтры весьма привлекательными для использования в исследованиях процессов ВИЭ. В обзоре Г. Либля [42] отмечается, что первый прибор с квадруполем для МСВИ был создан Кроном в 1961 г. [43]. В 1967 г. появилось сообщение о создании в Лионе микроанализатора с квадрупольным масс-фильтром, а затем о применении квадруполя для анализа ВИЭ Макдональдом в Канберре. В 1970 г. Беннигховен и Лобах построили прибор с квадруполем для МСВИ в сверхвысоком вакууме [44]. В 1972 г. нами было опубликовано описание масс-спектрометра вторичных ионов с монополярным масс-фильтром [9]. Затем Виттмаак и др. опубликовали описание своего прибора DIDA [20], а в 1973 г. Шуберт и Трэси описали прибор с квадруполем и энергоанализатором на половине цилиндрического зеркала, установленным перед квадруполем [45]. После этих работ появилось множество публикаций о применении квадрупольных масс-фильтров в экспериментальных и промышленных приборах (см. литературу в [42]), и в настоящее время этот тип анализатора можно без преувеличения считать главным в прикладной масс-спектрометрии вторичных ионов [46].

К основным достоинствам квадруполя относится прежде всего возможность регулировать разрешение чисто электрическими средствами без механических подстроек. Важным преимуществом является линейная зависимость между массовым числом и амплитудой приложенного постоянного напряжения  $U$  или переменного  $V$ , что позволяет легко индцировать шкалу масс. Отсутствие инерционных элементов в квадруполе позволяет осуществлять различные варианты быстрого сканирования по шкале масс, выбор нужных пиков в любой последовательности и т. д.

Поскольку в реальных приборах стержни квадруполя имеют конечную длину, то это сказывается на предельном возможном разрешении. Показано, что предельное разрешение реальных приборов  $R = n^2/12,2$ , где  $n$  — число периодов переменного напряжения за время нахождения иона в квадруполе. Отсюда следуют необходимость повышения рабочей частоты, применение достаточно длинных стержней и снижение энергии анализируемых ионов.

В современных квадруполях с высоким разрешением (до нескольких тысяч  $M/\Delta M$ ) и широким диапазоном масс (до 1000 и более) применяются стержни длиной 250—300 мм, частоты 1—5 МГц, напряжение  $V = 3 \div 5$  кВ при мощностях высоко-частотных генераторов несколько сотен ватт.



**Рис. 7.4.** Схема входных энергоанализаторов в МСВИ квадруподем  
*a* — непосредственный ввод ионов; *б* — 127-градусный цилиндрический конденсатор;  
*в* — половина цилиндрического зеркала; *г* — 90-градусное плоское зеркало; *д* — 90-градусный цилиндрический конденсатор; *е* — плоский конденсатор; 1 — первичный пучок;  
 2 — мишень; 3 — энергоанализатор; 4 — квадруполь

Поскольку ионы разной массы имеют примерно одинаковую энергию  $eE_z$  в  $z$ -направлении, то

$$n = fL (m/2E_z e)^{1/2}, \quad (7.1)$$

где  $f$  — частота переменной составляющей;  $L$  — длина стержней;  $m$  и  $e$  — масса и заряд иона соответственно. Поэтому максимально достижимое разрешение увеличивается пропорционально массе. В результате в масс-спектре, записанном при постоянной скорости развертки, пики находятся на одинаковом расстоянии по всей шкале масс. Приборы же характеризуются величиной разрешения, отнесенного к массовому числу:

$$R = KM. \quad (7.2)$$

В приборах среднего класса  $K = 1,0 \div 1,2$ , в приборах высокого класса  $K = 5 \div 10$ .

Заметим, что работоспособность и параметры квадрупольных и монопольных приборов зависят от точности изготовления и юстировки, которая должна осуществляться на уровне микронных допусков, а также от стабильности частоты и амплитуды питающих напряжений, где должна обеспечиваться погрешность не более  $(100R)^{-1}$ .

В приборах для МСВИ с квадрупольными масс-анализаторами важным моментом является согласование параметров пучка вторичных ионов с входными параметрами квадруполя. Несмотря на слабое влияние разброса вторичных ионов по энергиям, пучок тем не менее приходится фильтровать, поскольку высокоэнер-

гетический «хвост» тянется до сотен электронвольт, а это слишком много для квадруполя с высоким разрешением. С другой стороны, максимум энергораспределения вторичных ионов находится при 10—20 эВ, т. е. ионы можно запускать в квадруполь прямо с начальными энергиями, без ускорения. Это, конечно, снижает эффективность сбора вторичных ионов и чувствительность измерений, но многие авторы предпочитают простоту устройства чувствительности, поэтому перед квадруполем устанавливают простой фильтр энергий и часто этим ограничиваются (рис. 7.4).

Типичной установкой для МСВИ с квадруполем является промышленный прибор DIDA (дифференциальный послыйный анализатор) [20, 21, 47], схема которого показана на рис. 7.5. В этом

приборе высокоэнергетические вторичные ионы отфильтровываются простым параллельным конденсатором 7, что способствует повышению разрешения масс-фильтра.

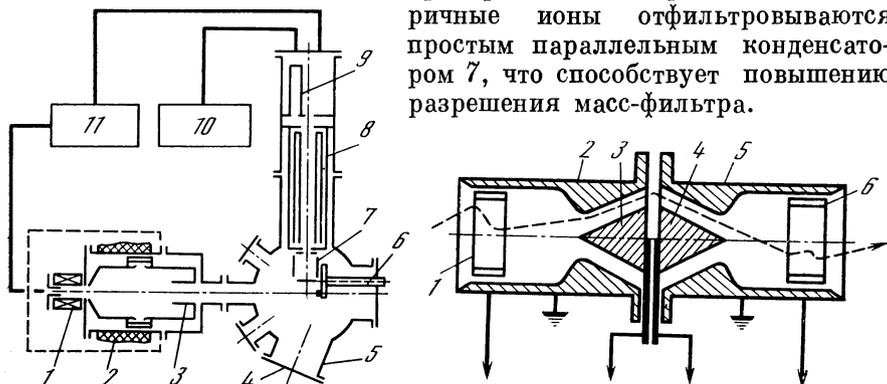


Рис. 7.5. Схема прибора DIDA

1 — ионный источник; 2 — изолятор; 3 — входная диафрагма; 4 — окно для наблюдения; 5 — вакуумная камера; 6 — держатель образцов; 7 — конденсатор для энергоанализатора; 8 — квадруполь; 9 — КЭУ; 10 — система регистрации; 11 — блоки питания

Рис. 7.6. Осесимметричный энергоанализатор

1 — собирающая линза; 2 — ведущий экран; 3 — ведущий конус; 4 — выходной конус; 5 — выходной экран; 6 — коллиматор

Поскольку квадруполь является осесимметричным прибором, то наиболее целесообразно анализировать с его помощью пучки круглого сечения. Большинство энергоанализаторов с отклонением дают на выходе более или менее плоский пучок, что приводит к дополнительным потерям ионов. Значительно более эффективными являются осесимметричные энергоанализаторы. В одном из них [35] энергоанализ осуществляется за счет двойного отклонения электродами конической формы (рис. 7.6). В другом типе [48] энергоанализ происходит с помощью системы полусферических сеток, установленных между образцом и квадруполем. Потенциалы этих сеток подобраны так, чтобы вторичные ионы сначала тормозились, а затем ускорялись. При этом на входную диафрагму квадруполя фокусируются только ионы в определенном диапазоне энергий, а остальные отфильтровываются.

Следует подчеркнуть, что во всех приборах стараются избежать прямого просвета от поверхности образца до детектора, поскольку при ионной бомбардировке возникает ряд сопутствующих процессов, приводящих к образованию быстрых нейтральных частиц, фотонов, электронов. Попадание их в квадруполь, а затем в детектор ионов приводит к возникновению фона и шумов, что резко снижает чувствительность.

Отметим, что при импульсной ионной бомбардировке МСВИ может быть осуществлена с помощью времяпролетных масс-спектрометров (см., например, [49, 50]).

### 7.3. Регистрация ионов, вакуумные системы

Во всех приборах для МСВИ применяются как обычные детекторы ионов, содержащие простые плоские коллекторы, цилиндры Фарадея, ВЭУ и КЭУ, так и специальные устройства, разработанные для регистрации вторичных ионов и позволяющие эффективно измерять токи положительных и отрицательных ионов, а также осуществлять отсечку ионов с высокими начальными энергиями.

Простейший приемник ионов с энергоанализом был разработан нами применительно к стандартному промышленному магнитному масс-спектрометру [51].

При использовании для регистрации ионов ВЭУ и КЭУ следует учитывать, что попадание на вход умножителей быстрых нейтральных частиц, фотонов и электронов приводит к возникновению фона, шумов, что сужает динамический диапазон. Поэтому обычно ВЭУ и КЭУ смещают в сторону от оси квадруполя или монополя, чтобы не было прямого просвета, и ионы отклоняют с помощью соответствующих полей (см., например, [52]). Для уменьшения фона можно также применять технику модуляции пучка вторичных ионов с использованием на выходе усилителей с синхронным детектором.

При проведении МСВИ в широком диапазоне масс следует учитывать наличие дискриминационных эффектов в ВЭУ и КЭУ при увеличении масс. При том же количестве ионов на входе детектора сигнал на выходе меньше для тяжелых ионов. Как показали систематические исследования [53], влияние массы иона  $m_i$  на эффективность регистрации  $\gamma_i$  удовлетворительно описывается зависимостью

$$\gamma_i = C m_i^{-0.4}, \quad (7.3)$$

где  $C$  — константа в диапазоне масс от  $^{14}\text{N}^+$  до  $^{238}\text{U}^+$ .

Дискриминационные эффекты уменьшаются, если увеличивать энергию, с которой ионы бомбардируют поверхность первого электрода ВЭУ или КЭУ [54]. Поэтому в ряде установок применяют детекторы ионов с предварительным преобразованием ионного потока в соответствующий поток вторичных электронов, что осуществляется путем бомбардировки ионами металлического электрода, находящегося под высоким (до 30—40 кВ) напряже-

нием. Вторичные электроны, выбитые ионами, ускоряют и направляют на сцинтиллятор, световой выход которого регистрирует с помощью ФЭУ, расположенного снаружи вакуумной системы. Такой детектор впервые предложен Дэли [55], в дальнейшем усовершенствован и применяется в ряде экспериментальных установок [56—59].

Специфические особенности ВИЭ как поверхностного процесса, на который оказывает влияние адсорбция молекул остаточных газов в вакуумной камере, где производят бомбардировку мишеней и измерение вторичных ионных токов, вызывают необходимость предъявлять весьма жесткие требования к используемым вакуумным системам.

Основной причиной высокого фона углеводородных пиков в масс-спектре вторичных ионов является загрязнение атмосферы остаточных газов в вакуумной системе парами масла при использовании диффузионных паромасляных насосов. Поэтому в МСВИ желателен применение безмасляных вакуумных систем с ртутными, криосорбционными, турбомолекулярными и магнито-разрядными откачными средствами.

Поскольку давление рабочего газа в области разряда ионных источников составляет  $10-10^{-2}$  Па, а в рабочей камере, где бомбардируются исследуемые образцы, вакуум должен быть не хуже  $10^{-4}-10^{-5}$  Па, то необходимо применять дифференциальную откачку с помощью дополнительной вакуумной системы.

Для сохранения идентичных вакуумных условий при исследовании различных объектов должна быть применена шлюзовая система, обеспечивающая быструю смену образцов. В шлюзах сверхвысоковакуумных установок используют вентили с металлическими уплотнениями, а транспортировку образцов в камеру и обратно производят с помощью транспортного стержня, движущегося в достаточно длинной трубе из нержавеющей стали. На одном конце стержня находится держатель образца, а на другом — ферромагнитная насадка. Управление осуществляется мощным постоянным магнитом, движущимся снаружи вдоль трубы и перемещающим ферромагнитную насадку, а следовательно, и образец.

С целью получения надежных данных с высокой воспроизводимостью, особенно при исследовании влияния различных обработок на ВИЭ мишеней одного химического состава, необходимо вводить в рабочую камеру одновременно партию образцов и обеспечивать последовательный их анализ без нарушения вакуумных и других экспериментальных условий.

Особенно высокие требования предъявляются к вакуумным системам устройств для анализа микропримесей или поверхностных явлений [17]. В этом случае обязательным является изготовление всех деталей из нержавеющей стали и тяжелых моноизотопных металлов, в частности тантала.

#### 7.4. Масс-спектральные микроскопы

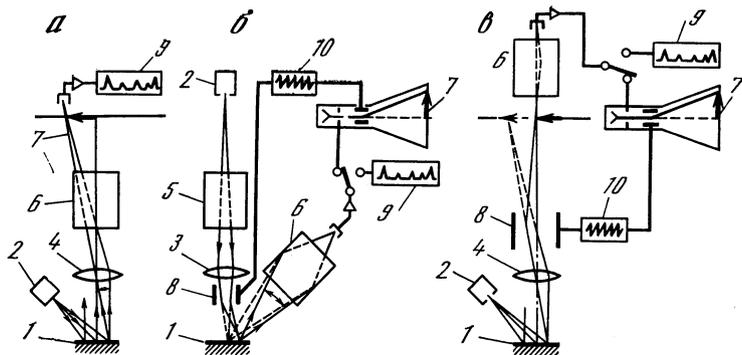
Вторичные ионы образуются в тех местах бомбардируемой поверхности, где налетающий ион передает свою энергию поверхностным атомам кристаллической решетки объекта. Поэтому вторичные ионы являются представителями атомов определенного сорта, локализованных в микроучастках исследуемой поверхности. Определение количества вторичных ионов, испускаемых из этих микроучастков, позволяет судить об исходном количестве соответствующих атомов, т. е. установить их локальную концентрацию. Другими словами, измерение локальной плотности вторичного ионного тока может при определенных условиях служить основой для осуществления локального химического или изотопного анализа состава поверхности твердых тел.

Вместе с тем распыление поверхности при ионной бомбардировке — это процесс обнажения все более глубоко залегающих слоев вещества мишени. Поэтому последовательно анализируя локальный состав вторичных ионов в процессе распыления, получают уникальную возможность изучать трехмерные концентрационные распределения.

Для локальных измерений вторичного ионного тока в отдельных участках изучаемой поверхности применяют три различных типа устройств. В устройствах первого типа (рис. 7.7, а) вторичные ионы, выбитые из поверхности исследуемого объекта, ускоряются и фокусируются эмиссионной линзой, формирующей увеличенное ионное изображение. Это изображение сепарируют по массам стигматичным масс-спектральным анализатором с достаточно хорошими оптическими свойствами. Выделенное анализатором ионное изображение, состоящее из ионов определенного типа, конвертируют в электронное изображение, а последнее конвертируют в оптическое, которое наблюдают на флуоресцирующем экране или регистрируют на фотопленке. Такие устройства называются ионными масс-спектральными микроскопами.

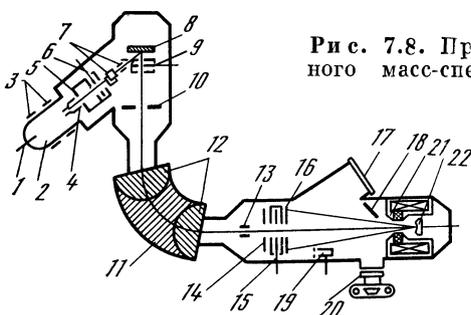
Устройства второго типа сконструированы таким образом, что первичный ионный пучок облучает на поверхности мишени участок минимальной площади. Диаметр этого участка определяет достигаемую локальность измерений. Качественный и количественный анализ состава выбитых из облучаемого участка вторичных ионов проводят с помощью масс-спектрометра. Применение техники телевизионного сканирования первичного пучка синхронно с лучом приемного кинескопа, яркость которого модулируется выходным сигналом масс-спектрометра, позволяет получать увеличенные изображения поверхности объекта в ионах выбранного типа. Устройства этого класса называются ионными микрондами (рис. 7.7, б).

В устройствах третьего типа увеличенное ионное изображение бомбардируемой поверхности получают с помощью эмиссионной линзы. Затем из этого изображения выделяют диссекторной диафрагмой небольшой участок, и ионы из этого участка подвергают



**Рис. 7.7.** Методы локального анализа на основе МСВИ

1 — образец; 2 — источник ионов; 3 — оптика первичного пучка; 4 — оптика вторичного пучка; 5 — масс-фильтр первичных ионов; 6 — масс-фильтр вторичных ионов; 7 — отфильтрованное по массам ионное изображение; 8 — отклоняющая система; 9 — система регистрации масс-спектра; 10 — генератор развертки



**Рис. 7.8.** Принципиальная схема ионного масс-спектрального микроскопа

масс-спектральному анализу, чем и достигается необходимая локальность. Кроме того, ионное изображение можно по участкам путем сканирования последовательно пропустить через диафрагму, предварительно настроив масс-анализатор на одну определенную массу. Сигнал с выхода масс-спектрометра модулирует яркость приемного кинескопа, развертка которого синхронизирована с разверткой ионного изображения относительно диафрагмы (рис. 7.7, в). Такой прибор может быть назван диссекторным масс-спектральным микроскопом.

Масс-спектральная микроскопия — сравнительно молодой метод исследования. Первый масс-спектральный микроскоп создан Кастеном и Слодзианом в начале 60-х годов [7, 60], первый ионный микрозонд — Либлем в 1967 г. [11], первый диссекторный микроскоп разработан в лаборатории автора в 1977 г. [19].

Схема одного из простейших масс-спектральных микроскопов показана на рис. 7.8. Этот микроскоп разработан в Институте металлофизики АН УССР совместно с Физико-техническим институтом низких температур АН УССР [61—65] и в основных чертах воспроизводит ионно-оптическую схему, впервые реализованную Слодзианом [7].

Пучок первичных ионов получают из высокочастотного плазменного источника. Плазма рабочего газа образуется в пирексовом баллоне 2 в результате высокочастотного разряда в вакууме порядка  $10^{-1}$  Па. Высокочастотное напряжение от генератора (50 МГц, 40 Вт) подводится к кольцам 3. Ионы вытягиваются из плазмы при приложении между анодом 1 и зондом 4 вытягивающего напряжения порядка 2 кВ. В иммерсионной линзе 5 ионы ускоряются до энергии 10 кэВ и затем фокусируются конденсорной линзой 6 на поверхности исследуемого образца. Угол бомбардировки устанавливается с помощью отклоняющей системы 7. При взаимодействии первичного пучка ионов с образцом 8, являющимся катодом эмиссионного объектива 9 и имеющим потенциал порядка +3,5—4,0 кВ, происходит эмиссия вторичных ионов, отражающих состав поверхности образца. Эти ионы ускоряются и фокусируются эмиссионной линзой так, что образуется реальное увеличенное в 10—20 раз ионное изображение, которое является суперпозицией элементарных изображений, образованных ионами разного типа. Для уменьшения хроматических aberrаций и получения контраста в кроссовере эмиссионной линзы устанавливается апертурная диафрагма 10, которая отфильтровывает ионы с большой тангенциальной составляющей скорости. Затем пучок ионов, переносящий изображение поверхности образца, проходит через масс-анализатор 11, где разлагается на элементарные ионные изображения, образуемые ионами с определенным отношением массы к заряду. Масс-анализатор микроскопа 11 обеспечивает стигматичную фокусировку, обусловленную краевыми полями при наклонном входе и выходе ионного пучка. Угол наклона можно регулировать поворотными насадками полюсных наконечников магнитной призмы 12. Остаточный астигматизм изображения после разделения ионов по массам устраняется октопольным электростатическим стигматором 13.

Выбранное с помощью селекторной щели 14 элементарное ионное изображение проектируется телеобъективом 15 на катод преобразователя изображения 22, имеющий отрицательный потенциал порядка 10 кВ. Выбитые из катода при ионной бомбардировке вторичные электроны ускоряются двухэлектродной иммерсионной линзой, анод 21 которой является полюсным наконечником магнитной линзы. Последняя не влияет на ионное изображение, но фокусирует электронное изображение, наблюдаемое на экране 16 через смотровое окно 17. С помощью зеркала 18, расположенного под углом  $45^\circ$ , изображение фотографируют через смотровое окно фотоаппаратом 20, расположенным снаружи камеры микроскопа.

Описанный прибор не только обеспечивает получение ионных изображений, но и выполняет функции масс-спектрометра. При работе в этом режиме отфильтрованный ионный пучок принимается цилиндром Фарадея 19, ионный ток усиливают электрометрическим усилителем и регистрируют на самопишущем электронном потенциометре.

Важнейшими узлами любого масс-спектрального микроскопа являются эмиссионный объектив, магнитный сепаратор изображений и преобразователь изображения, позволяющий конвертировать ионное изображение в оптическое. Детальный анализ различных вариантов этих узлов проведен в работах [7, 60—72].

Теория и методы инженерных расчетов разработаны в настоящее время достаточно хорошо, и практически созданы ионно-оптические системы, позволяющие получить масс-спектральное разрешение порядка нескольких тысяч  $M/\Delta M$  при оптическом разрешении лучше 1 мкм.

Наивысшим достижением в этой области является микроскоп IMS-3F фирмы «Камека», созданный на основе идей и разработок Ж. Слodziана. Схема микроскопа IMS-3F показана на рис. 7.9. Первичный пучок получают из дуоплазмотрона с холодным катодом 3 и с помощью трех-

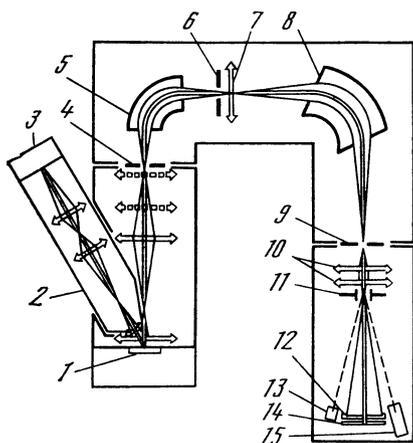


Рис. 7.9. Ионно-оптическая схема микроскопа-микроанализатора

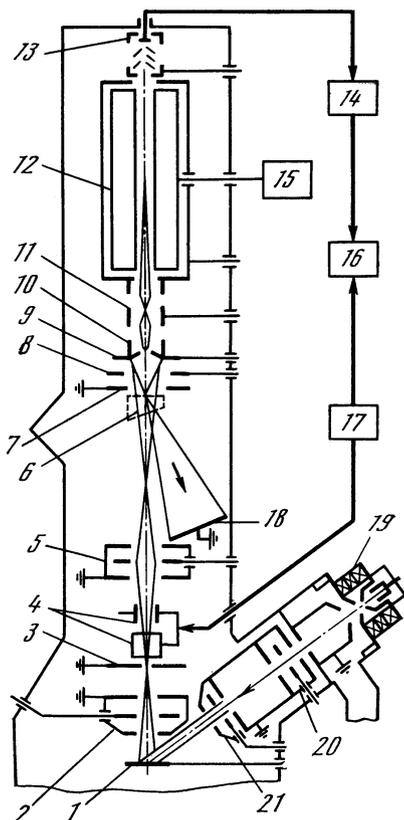
линзовой конденсорной системы 2 формируют пятно диаметром 3—500 мкм. Оптика вторичного пучка включает эмиссионную линзу и оптику переноса, состоящую из трех линз, обеспечивающих получение различных размеров кроссовера, т. е. различного увеличения в плоскости входной диафрагмы 4. Стигматичный тороидальный энергоанализатор 5 обеспечивает выделение определенной полосы энергий вторичных ионов, которую ограничивает селекторная щель 6. Перенос изображения и фокусировку его в ахроматической плоскости маг-

нитной призмы осуществляют с помощью линзы 7. Стигматичная магнитная призма 8 обеспечивает фокусировку по массам и энергиям ионов определенного типа на выходной щели 9, где и получается мнимое изображение. Превращение его в действительное производится сдвоенной электростатической проекционной линзой 10. Отклоняющей системой 11 это изображение направляется на микроканальную пластину 12, за которой расположен флуоресцирующий экран 14, либо на приемники ионов — цилиндр Фарадея 13 или ВЭУ 15.

Благодаря применению оптики переноса и системы с двойной фокусировкой в микроскопе IMS-3F можно получать масс-спектральное разрешение до 5000 в режиме масс-спектрометра и до 10 000 в режиме масс-спектрографа, когда вместо изображения поверхности образца 1 на микроканальную пластину проектиру-

Рис. 7.10. Схема диссекторного раствора микроскопа-микроанализатора

- 1 — образец;
- 2 — эмиссионный объектив;
- 3 — апертурная диафрагма;
- 4 — отклоняющая система;
- 5 — проекционная линза;
- 6 — магнитная призма для отклонения электронного изображения;
- 7 — 9 — электроды ионно-электронного преобразователя изображения;
- 10, 11 — тормозящая линза;
- 12 — масс-фильтр;
- 13 — ВЭУ;
- 14 — усилитель;
- 15 — генератор масс-фильтра;
- 16 — система регистрации и отображения;
- 17 — генератор развертки;
- 18 — электронное изображение на флюоресцирующем экране;
- 19 — дуоплазмотрон;
- 20, 21 — конденсорные линзы



ется выходной кроссовер со щели 9. При этом, варьируя размеры входного кроссовера с помощью оптики переноса так, чтобы они согласовывались с размером входной щели, представляется возможным увеличивать чувствительность измерений при увеличении масс-спектрального разрешения, правда, за счет уменьшения размеров площади образца, с которой снимаются вторичные ионы.

Масс-спектральные микроскопы рассмотренного выше типа имеют некоторые недостатки. К ним прежде всего относится сложность ионно-оптического тракта, поскольку масс-анализатор участвует в формировании ионных изображений. Кроме того, проведение анализа в точке на поверхности образца на различные элементы или проведение локального послойного анализа на различные элементы в таком микроскопе затруднено, поскольку изображение на экране смещается при перестройке спектрометра с одной массы на другую.

Нами разработан диссекторный ионный микроскоп-микроанализатор, в котором сочетаются качества ионного микроскопа и масс-спектрального микроскопа и создаются новые возможности для осуществления различных видов анализа поверхности и объема твердых тел [19].

Ионно-оптическая схема разработанного микроскопа показана на рис. 7.10. Вторичные ионы, выбитые из анализируемого объекта 1, ускоряются и фокусируются эмиссионным объективом 2, снабженным диафрагмой контраста 3. Сформированное ионное изображение можно отклонять в двух взаимно перпендикулярных направлениях с помощью отклоняющей системы 4, а затем проецировать с различным увеличением в преобразователь изображения, используя оптику переноса 5 (проекционную линзу или систему линз). Ионно-электронный преобразователь изображения известного типа [73] содержит анод 7, вентель 8 и катод 9. Новым элементом в таком преобразователе является наличие диссекторной диафрагмы в катоде. В зависимости от размера этой диафрагмы и увеличения ионного изображения на поверхности катода 9 через диафрагму проходит ионный поток с определенного участка объекта, чем и определяется локальность анализа.

Ускоренные в поле преобразователя ионы выбивают из катода вторичные электроны, образующие электронное изображение. Последние отклоняют с помощью небольшой магнитной призмы 6 и наблюдают на флюоресцирующем экране 18.

За ионно-оптическим преобразователем по оси диссекторной диафрагмы расположена тормозящая система, состоящая из двух линз, образованных цилиндрическими электродами 10, 11, причем первый электрод конструктивно и электрически связан с катодом ионно-электронного преобразователя, а последний электрод — с экраном квадрупольного фильтра масс 12, находящимся под высоким потенциалом, обеспечивающим в результате торможения ионного пучка такую его энергию, которая необходима для работы квадрупольного фильтра масс. Энергия поступающих в фильтр масс ионов определяется разностью потенциалов объекта и экрана и легко регулируется.

За квадруполем расположен детектор ионов 13, содержащий выходную ускоряющую линзу, отклоняющую систему и ВЭУ.

Устройство для получения и формирования первичного ионного пучка включает дуоплазмотрон с холодным катодом 19, фокусирующую систему из двух последовательно расположенных конденсорных линз 20 и 21 и отклоняющие пластины (на схеме не показаны), позволяющие осуществлять юстировку и сканирование первичного пучка по поверхности исследуемого объекта.

Общее ионно-оптическое увеличение микроскопа определяется произведением увеличений эмиссионного объектива, оптики переноса и преобразователя изображения. Изменяя оптическую силу оптики переноса, изменяют локальность анализа при постоянном размере диссекторной диафрагмы. При этом можно формировать в плоскости диафрагмы действительное изображение поверхности объекта, изображение мнимого и действительного кроссовера эмиссионной линзы. В последнем случае пучок вторичных ионов проходит через диафрагму полностью, и на выходе масс-фильтра получают спектр, соответствующий усредненному по полю зрения составу образца.

При подаче на отклоняющие пластины 4 соответствующих развертывающих напряжений и настройке масс-фильтра на определенную массу сигнал с детектора ионов после усиления подается на регистрирующее устройство, синхронизированное с отклоняющей системой. В результате в регистрирующем устройстве, например на экране электронно-лучевой трубки, получают изображение, характеризующее распределение ионов определенной массы по поверхности объекта.

Развитие масс-спектральной микроскопии далеко от своего завершения. Продолжается усовершенствование уже разработанных приборов, направленное на улучшение оптического и масс-спектрального разрешения, приборы автоматизируются, применяется управление режимами с помощью микропроцессоров, машинная обработка спектров и изображений [74]. С другой стороны, ведется поиск более простых средств масс-фильтрации ионных изображений, допускающих создание более простых и дешевых микроскопов. Некоторые перспективы в этом направлении связаны с возможностью использования фокусирующих свойств монополюсных радиочастотных масс-фильтров [75].

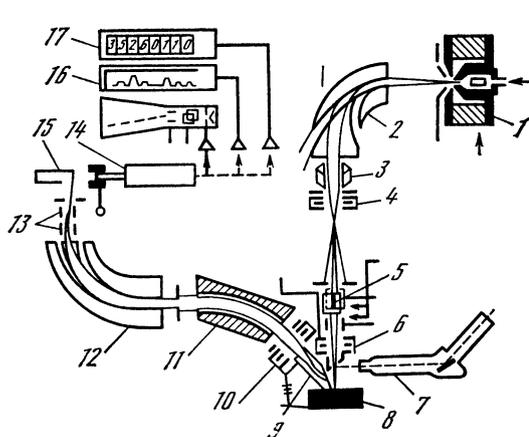
## 7.5. Ионные микронды

Схема первого современного ионного микронды, разработанного Либлем [41], показана на рис. 7.11. В этом приборе источником первичных ионов является дуоплазматрон с холодным катодом. Из этого источника можно получать положительные и отрицательные ионы. Первичные ионы подвергаются масс-сепарации в 90-градусном секторном магнитном поле с клинообразным зазором между полюсами. Достоинствами такого анализатора являются стигматичная фокусировка и отсутствие угловых аберраций второго порядка при весьма простой геометрической конфигурации. В магните ионы идут по трохлоидальным траекториям и выходят из него в виде параллельного пучка, который коллимируется полевой диафрагмой и затем в два приема уменьшается в размерах двумя конденсаторами.

Вторичные ионы собирают с помощью простой оптики сбора и направляют в специально разработанный масс-спектрометр с двойной фокусировкой. Для увеличения пропускания масс-спектрометра и уменьшения его геометрических размеров перед входом в него установлена одиночная линза, фокусирующая пучок вторичных ионов. Этот пучок подвергается энергоанализу в 45-градусном сферическом конденсаторе, за которым следует 90-градусный магнит с клиновым полем такого же типа, как и используемый для анализа первичных ионов.

Детектор ионов содержит ионно-электронный преобразователь, сцинтиллятор и ФЭУ и обеспечивает одинаково эффективную регистрацию положительных и отрицательных ионов. Между магнитом и выходной щелью помещены две пары отклоняющих пластин, которые можно использовать для быстрого переключения

**Рис. 7.11.** Схема ионного микрозонда



- 1 — дуоплазмотрон;
- 2 — магнитный сектор;
- 3 — отклоняющая система;
- 4 — конденсор;
- 5 — отклоняющая система;
- 6 — объектив;
- 7 — микроскоп;
- 8 — образец;
- 9 — система сбора вторичных ионов;
- 10 — одиночная линза;
- 11 — энергоанализатор;
- 12 — магнитный анализатор вторичных ионов;
- 13 — линза;
- 14 — детектор ионов;
- 15 — кинескоп;
- 16 — самопишсец
- 17 — счетчик

двух соседних пиков в масс-спектре, что чрезвычайно полезно для измерения изотопных отношений.

На базе этой разработки создан выпускаемый фирмой ARL микроанализатор IMMA. В дальнейшем Либлем был разработан комбинированный ионный и электронный микрозонд (UMPA) [12, 76].

Для анализа вторичных ионов в этом микрозонде применен также достаточно оригинальный масс-спектрометр с двойной фокусировкой, включающий 45-градусный сферический конденсатор в сочетании с одиночной линзой для увеличения телесного угла сбора ионов и секторный 180-градусный магнит с клинообразным зазором, для стигматичной фокусировки. Такая система обеспечивает масс-спектральное разрешение  $M/\Delta M = 250$ , полосу пропускания по энергии около 50 эВ и телесный угол акцептанса ионов  $1,5 \cdot 10^{-2}$  ср, что соответствует конусу с полууглом при вершине  $4^\circ$ .

Упрощенным вариантом ионного микрозонда Либля является прибор фирмы «Хитачи», разработанный в ее исследовательской лаборатории [77]. В этом приборе (рис. 7.12) первичный пучок не фильтруют, вторичные ионы собирают простой системой и подвергают анализу в масс-спектрометре с двойной фокусировкой. В этом приборе в дальнейшем была реализована интересная идея коррекции величины тока вторичных ионов определенной массы с учетом общего тока вторичных ионов [78].

Как было показано в предыдущей главе, эмиссия вторичных ионов зависит от ряда кристаллографических факторов и от геометрии взаимодействия первичного пучка с мишенью. В результате ионное изображение в микроскопе или в микрозонде содержит информацию не только о составе, но и о структуре мишени. Осо-

бенно сильно этот эффект проявляется при исследовании изломов, где ориентационные эффекты от отдельных фасеток излома могут оказаться сильнее, чем эффекты изменения концентрации элемента, распределение которого изучается. Очистить информацию о концентрации от структурных наложений можно, если в каждой точке измерить общий ионный ток и затем отнести к нему ионный ток, соответствующий изучаемому элементу. Осуществить эту операцию можно с помощью описанного в работе [78] монитора общего вторичного ионного тока, установленного между электростатическим и магнитным секторами. В этом мониторе часть вторичных ионов перехватывается алюминиевой пластиной ионно-электронного преобразователя, выбитые из пластины электроны ускоряются и возбуждают сцинтиллятор, фотовыход которого усиливается ФЭУ. Выходной сигнал усилителя ФЭУ подается на аналоговую схему деления, на второй вход которой поступает сигнал с выхода масс-спектрометра. В результате схема работает как измеритель отношения фильтрованного и нефилтрованного токов, а сигнал с выхода ее используется для модуляции яркости выходного кинескопа.

Описанные выше ионные микрозонды созданы как автономные системы со специально спроектированными масс-спектрометрами. Однако существует возможность присоединения ионного микрозонда к серийному масс-спектрометру с двойной фокусировкой. Такая возможность реализована в ионном микрозонде фирмы AEI, созданном на основе разработок Лонга и его сотрудников [16, 79]. В этом приборе система формирования первичного пучка, содержащая дуоплазмотрон с холодным катодом, магнитный сектор и две линзы, выполнена в виде приставки к серийному масс-спектрометру с искровым источником MS-7.

В последнее время в связи с широким распространением квадрупольных масс-спектрометров разработаны ионные микрозонды на их базе. Схема микрозонда такого типа показана на рис. 7.13. Существуют идеи повышения эффективности сбора вторичных ионов и повышения пропускания канала масс-спектрометра за счет применения целой комбинации квадрупольных масс-анализаторов, расположенных по кругу, а согласование оптики вторичного пучка с входами анализаторов осуществляется с помощью половин цилиндрического зеркала [80].

Наиболее принципиальным моментом при создании ионных микрозондов является формирование ионного пучка высокой плотности и малых размеров [81—84]. Основными ограничивающими параметрами в достижении этой цели являются яркость ионной пушки и сферическая абберрация объективной линзы, и поэтому ионный зонд сформировать намного труднее, чем электронный, поскольку оба указанных параметра неблагоприятны. Яркость ионных пушек много ниже, чем электронных, а электростатические линзы, которые приходится применять для формирования ионных потоков, имеют значительно большие сферические абберрации, чем магнитные линзы, используемые для фокусировки электронов.

Следует отметить, что при использовании дуоплазмотрона лимитирующим фактором при уменьшении диаметра зонда примерно до 2 мкм является сферическая aberrация. Дальнейшее уменьшение диаметра пучка лимитируется хроматической aberrацией. Отметим, кстати, что хроматическое уширение пучка практически не зависит от энергии ионов, поскольку увеличение энергии потребует пропорционального увеличения размеров линзы, что приводит к соответствующему увеличению коэффициента хроматической aberrации  $C_c$ .

В принципе при яркости дуоплазмотрона  $100 \text{ A} \cdot \text{см}^{-2}/\text{ср}$  можно получить пятно диаметром 200 нм при токе  $10^{-12} \text{ A}$ , что соответствует плотности первичного ионного тока  $\sim 3 \text{ mA} \cdot \text{см}^{-2}$ .

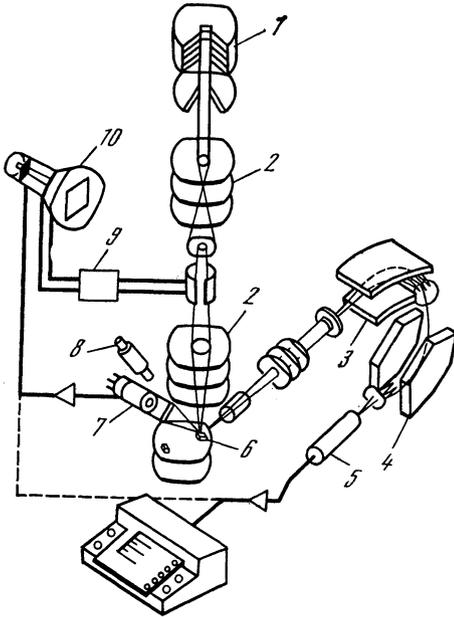
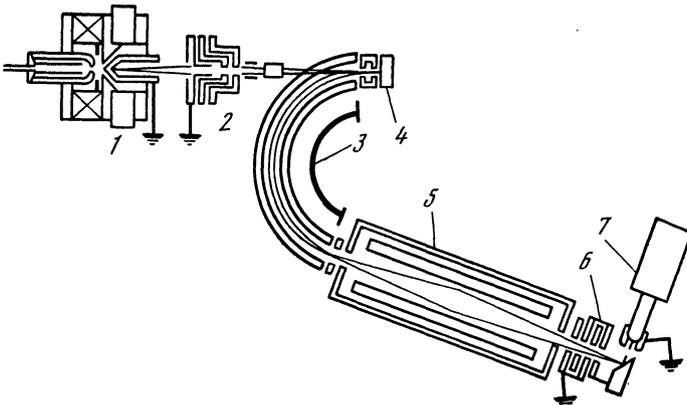


Рис. 7.12. Схема ионного микрзонда фирмы «Хитачи»

- 1 — источник ионов;
- 2 — оптика первичного пучка;
- 3 — электростатический анализатор;
- 4 — магнитный анализатор;
- 5 — ВЭУ;
- 6 — образец;
- 7 — ФЭУ со сцинтиллятором;
- 8 — оптический микроскоп;
- 9 — генератор развертки;
- 10 — ЭЛТ

Рис. 7.13. Схема ионного зонда фирмы ARL

- 1 — дуоплазмотрон;
- 2 — оптика первичного пучка;
- 3 — сферический энергоанализатор;
- 4 — образец;
- 5 — квадруполь;
- 6 — оптика вторичного пучка;
- 7 — детектор ионов



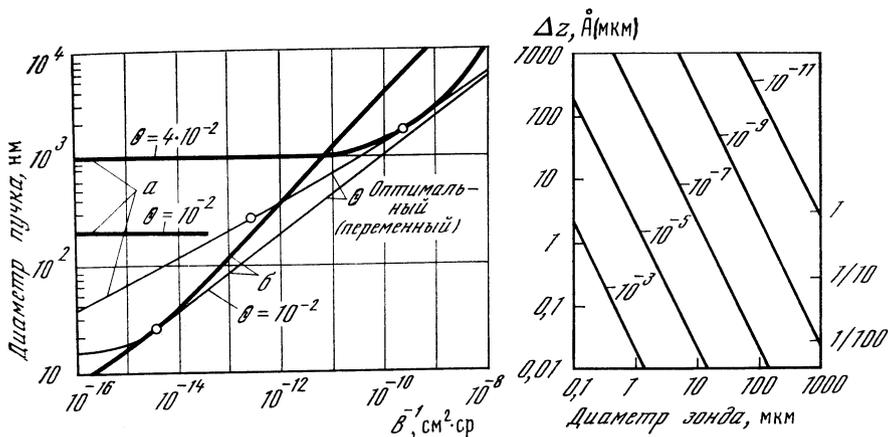


Рис. 7.14. Зависимость диаметра пучка  $B^{-1}$  для фиксированного апертурного угла  $\theta$  (толстые линии) и оптимального (тонкие)

а)  $\Delta V/V = 5 \cdot 10^{-4}$  (дуоплазматрон); б)  $\Delta V/V = 2 \cdot 10^{-5}$  (источник с поверхностной ионизацией);  $C_s = 2$  см;  $C_c = 4$  см

Рис. 7.15. Влияние параметров эмиссии и регистрации вторичных ионов на объем образца, который необходимо расплыть для получения  $10^2$  ионов (шкала в  $\text{Å}$ ) или  $10^6$  ионов (та же шкала в  $\text{мкм}$ )

Источники с поверхностной ионизацией, генерирующие, например, ионы  $\text{Cs}^+$ , имеют значительно меньший разброс ионов по энергии. Поэтому хроматическая aberrация линз проявляется значительно слабее и доминирующей остается сферическая aberrация вплоть до размера пятна 20 нм. При той же яркости источника ток в пятне такого размера будет  $10^{-13}$  А, что соответствует плотности около  $30 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ .

Для получения максимальных токов в микрозонде при малых его диаметрах необходимо правильно регулировать апертурный угол. На рис. 7.14 показана тонкими линиями зависимость диаметра пучка от отношения тока пучка к яркости источника для двух типов источников при оптимальном угле  $\theta$ . Однако на практике этот угол фиксированный, поэтому при повышении яркости уменьшение диаметра тормозится (толстые линии). Оптимальные рабочие точки соответствуют касанию тонких и толстых линий. При этом перемещение вдоль толстых линий в верхней их части, где их наклон равен  $45^\circ$ , соответствует постоянной плотности тока в пятне. Наклон менее  $45^\circ$  означает уменьшение плотности тока с уменьшением размеров пятна. Отсюда, в частности, следует, что отрицательное влияние пространственного заряда, существенное при больших токах и относительно толстых пучках, уменьшается до незначительного уровня при уменьшении диаметра пучка. Этот эффект можно проиллюстрировать следующим примером: в пучке ионов  $\text{Cs}^+$  при энергии 10 кэВ и токе  $10^{-11}$  А среднее расстояние между ионами вдоль оси пучка составляет 200 нм,

что слишком много для существенного влияния электростатического взаимодействия.

Кривые типа показанных на рис. 7.14 пригодны для описания систем, в которых диаметр сфокусированного пучка мал по сравнению с размером источника ионов. Иная ситуация наблюдается при использовании источников с полевой ионизацией или с полевой десорбцией (на жидких металлах) [85].

Яркость таких источников чрезвычайно высока, на шесть порядков выше яркости дуоплазмотрона, и для использования этой исключительно высокой яркости следует применять другие типы оптики [84].

Физический предел пространственного разрешения при ионном зондировании ограничен прежде всего рассеянием бомбардирующих ионов в образце, подобно тому как рассеяние электронов ограничивает пространственное разрешение в электронных микроанализаторах. В плоскости образца этот предел соответствует среднему диаметру каскада столкновений, вызываемого налетающим ионом в слое толщиной около 1 нм, из которого испускаются вторичные ионы. В типичных для ионного микроанализа условиях этот диаметр составляет около 10 нм, что характеризует предельную локальность анализа. Отметим, что «информационный» объем вещества составляет в этом случае около  $10^{-19}$  см<sup>3</sup>, что, по-видимому, является наименьшим анализируемым объемом для всех известных методов анализа. Однако пространственное разрешение ограничивается другим важным фактором, каким является необходимость обеспечения достаточной чувствительности. Иными словами, нужно набрать необходимое число вторичных ионов на выходе масс-спектрометра, чтобы полученный сигнал оказался информативным с аналитической точки зрения. Поэтому сама по себе погоня за малыми размерами зонда должна вестись с оглядкой на получаемую в результате чувствительность.

Если концентрационная чувствительность задана наперед, то можно определить минимальный объем образца, который требуется распылить для получения необходимого числа зарегистрированных ионов. Соотношение таких параметров, как относительная концентрация примеси  $C$ , эффективность ионизации  $\alpha$  и коэффициент пропускания  $K_{\Pi}$  тракта сбора и анализа вторичных ионов, удобно характеризовать общим коэффициентом чувствительности  $K_{\Psi}$ :  $K_{\Psi} = C\alpha K_{\Pi}$ . Если, например,  $K_{\Pi} = 10^{-1}$ ,  $\alpha = 10^{-2}$ , а  $C = 1$ , то  $K_{\Psi} = 10^{-3}$ ; при  $C = 10^{-2}$ ,  $K_{\Pi} = 10^{-3}$  и  $\alpha = 10^{-3}$   $K_{\Psi} = 10^{-8}$  и т. д. Поскольку анализируемая площадь объекта пропорциональна квадрату диаметра зонда, то для сохранения того же объема распыленного вещества при уменьшении диаметра зонда необходимо соответствующее увеличение толщины распыляемого в процессе анализа слоя  $\Delta z$ , т. е. уменьшение диаметра зонда, например, в 10 раз требует в 100 раз большего увеличения толщины распыляемого слоя.

На рис. 7.15 показано соотношение между диаметром зонда (пространственным разрешением) и толщиной распыляемого слоя

Дз при различных значениях  $K_{\text{ч}}$  (цифры у кривых) для получения  $10^2$  или  $10^6$  ионов на выходе масс-спектрометра. Анализ данных, приведенных на рисунке, указывает на исключительную важность обеспечения максимального пропускания тракта сбора и масс-анализа вторичных ионов для получения оптимального сочетания чувствительности и пространственного разрешения.

## Глава восьмая

# АНАЛИЗ СОСТАВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ МЕТОДАМИ МСВИ

### 8.1. Аналитические характеристики метода МСВИ

Масс-спектрометрическое исследование продуктов распыления при ионной бомбардировке является прямым методом определения элементного и изотопного состава любых твердых веществ.

Как и все другие методы анализа, метод МСВИ имеет определенные аналитические характеристики. Аналитичность данного метода, т. е. возможность установления однозначной связи между концентрацией анализируемого элемента и регистрируемым выходным сигналом, может быть охарактеризована ионным выходом  $\gamma_i^+$  — величиной ионного тока  $I_i^+$ , приходящейся на единицу первичного тока и единицу концентрации  $C_i$ .

При наличии однозначной линейной зависимости между  $I_i^+$  и  $C_i$   $\gamma_i^+$  описывается горизонтальной прямой в координатах  $\gamma_i^+ — C_i$ ; этот простой и удобный для анализа случай встречается весьма часто, например у металлических сплавов.

Различия в коэффициентах ионизации для разных элементов, а также изменение этих коэффициентов в случае, когда элементы образуют сплавы, не являются непреодолимым препятствием для разработки методов анализа, поскольку всегда можно заранее построить градуировочные кривые, используя для этой цели в качестве эталонов сплавы с известной концентрацией [1].

Методика эталонирования при полном учете всех влияющих на ВИЭ факторов довольно проста. Переход от эталонной градуировочной характеристики к измерению неизвестной концентрации  $i$ -компоненты осуществляется по формуле

$$C_i = K \frac{I_i^+}{I_{i(\text{э})}^+} C_{i(\text{э})}, \quad (8.1)$$

где  $I_i^+$  — вторичный ток  $i$ -компоненты в образце;  $I_{i(\text{э})}^+$  — вторичный ток  $i$ -компоненты эталона;  $C_{i(\text{э})}$  — концентрация  $i$ -компоненты в эталоне;  $K$  — коэффициент, учитывающий разницу условий сравнительных измерений пробы и эталона. Экспериментально

установлено, что во многих случаях зависимость тока вторичных ионов от концентрации соответствующей примеси является линейной. Это, в частности справедливо для примесных атомов в чистых материалах и для разбавленных и концентрированных твердых растворов, в которых не наблюдается изменение фазового состава при изменении концентрации компонентов. Если же зависимость  $I_i^+(C_i)$  линейна, то проблема эталонирования существенно упрощается, поскольку для построения градуировочной кривой достаточно измерить токи соответствующих ионов на одном эталоне. При анализе сплавов с переменным фазовым составом концентрационные зависимости тока усложняются. Но нелинейный характер калибровочной кривой при хорошей ее воспроизводимости не препятствует проведению анализа в области макроконцентраций. Следует, однако, подчеркнуть, что в этом случае метод МСВИ целесообразно применять для физико-химического анализа [2—4].

Количественные измерения состава методом МСВИ осложняются большим различием значений коэффициентов ВИЭ для разных элементов. Кроме того, абсолютные величины этих коэффициентов сильно зависят от экспериментальных условий, чем объясняется значительный разброс приводимых в литературе данных.

Для реального преодоления указанных трудностей необходимо с помощью внешних и внутренних эталонов определить для большого числа элементов и систем коэффициенты относительной чувствительности (КОЧ).

Для метода МСВИ этот коэффициент можно выразить через отношение выхода вторичных ионов определенного элемента к выходу вторичных ионов эталона.

При масс-спектрометрическом измерении токов вторичных ионов удобно определять КОЧ не для всех ионов  $i$ -го элемента, а для наиболее распространенного его изотопа. Тогда выход ионов  $n$ -го изотопа  $i$ -го элемента можно выразить следующим образом:

$$\gamma_{i(n)}^+ = I_{i(n)}^+ / I_0 C_i K_{\Pi}, \quad (8.2)$$

где  $I_{i(n)}^+$  — ток пика  $n$ -го изотопа  $i$ -го элемента, измеренный на коллекторе масс-спектрометра;  $I_0$  — ток первичного пучка;  $C_i$  — концентрация элемента  $i$ ;  $K_{\Pi}$  — коэффициент пропускания масс-спектрометра. Следовательно,

$$\text{КОЧ} = \frac{\gamma_{i(n)}^+}{\gamma_{\alpha(n)}^+} = \frac{I_{i(n)}^+ I_0 K_{\Pi(\alpha)} C_{i(\alpha)}}{I_{\alpha(n)}^+ I_0 C_i K_{\Pi}}. \quad (8.3)$$

Индекс « $\alpha$ » относится к эталону. При постоянных значениях  $I_0$  и равенствах  $K_{\Pi(\alpha)} = K_{\Pi}$  и  $C_i = C_{i(\alpha)}$

$$\text{КОЧ} = I_{i(n)}^+ / I_{\alpha(n)}^+. \quad (8.4)$$

Из выражения (8.4) легко получить минимальное значение обна-

Таблица 8.1. Значения коэффициентов относительной чувствительности (КОЧ) и минимальной концентрации  $\delta$

Элемент	КОЧ			$\delta, 10^{-5} \%$		
	Ag <sup>+</sup>	He <sup>+</sup>	O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup>	He <sup>+</sup>	O <sub>2</sub> <sup>+</sup>
Lu	15,6	2,64	16,6	0,40	3,3	0,527
Mg	11,4	13,3	86	0,55	0,65	0,101
Al	9,62	62,2	447	0,65	0,14	0,019
Sc	7,75	31	205	0,81	0,28	0,042
Tb	7,00	3,63	23,8	0,89	2,4	0,367
Er	4,50	2,03	15,8	1,39	4,27	0,554
Nd	4,13	1,11	17,8	1,51	7,8	0,49
Ho	2,88	3,03	21,4	2,18	2,9	0,41
Y	2,87	8,4	51,2	2,19	1,04	0,17
V	2,75	13,1	200	2,28	0,66	0,044
Cd	2,28	1,47	13,2	2,75	5,9	0,66
Hf	2,25	1,33	8,58	2,78	6,5	1,02
Be	2,19	15,5	163	2,86	0,65	0,053
Mn	2,15	0,95	13,5	2,90	9,1	0,645
Dy	1,88	2,84	23,1	3,33	3,06	0,38
Tm	1,68	6,7	22,1	3,73	1,3	0,396
Ti	1,56	7,14	127	4,0	1,21	0,069
In	1,50	30	53,8	4,17	0,29	0,162
Co	1,22	0,37	5,97	5,1	23,4	1,46
Nb	1,16	4,05	35,6	5,38	2,15	0,245
Yb	1,05	2,8	25,2	5,92	3,1	0,35
Pr	1,03	2,61	22,2	6,1	3,33	0,396
Cr	1,01	2,95	41,6	6,25	2,96	0,21
Fe	1,00	0,872	15,8	6,25	10	0,555
Ni	0,98	0,415	4,42	6,41	21	1,98
Rh	0,89	0,556	24	7,05	15,4	0,364
Ru	0,76	0,724	20,6	8,26	12,1	0,426
Re	0,65	2,14	20,5	9,6	4,08	0,351
La	0,49	0,725	12,8	12,8	12	0,68
Ce	0,40	0,773	14,7	15,6	11,2	0,59
Mo	0,385	1,86	25,2	16,3	4,67	0,35
Bi	0,358	0,13	0,464	17,5	67	18,9
Zr	0,296	2,08	28,2	21,2	4,2	0,31
Sm	0,275	1,84	19,5	22,8	4,73	0,45
Cu	0,262	0,235	1,26	23,8	37	6,95
W	0,187	0,477	5,83	33,3	18,3	1,5
Ta	0,186	0,853	5,43	33,4	10,2	1,61
Pt	0,112	0,013	0,076	56	667	114
Ag	0,108	0,07	0,135	58	123	64,6
Sn	0,094	0,202	0,558	66,7	43	15,7
Pb	0,086	1,08	1,22	72,5	8,05	7,15
Pd	0,042	0,033	1,55	147	262	5,63
Zn	0,034	0,107	0,918	185	81	9,5
Cd	0,019	0,016	0,106	333	547	82,7
Au	0,012	0,025	0,051	500	350	172

руживаемой концентрации  $\delta$ , т. е. чувствительность анализа:

$$\delta = I_{\min}^+ / I_{\text{а}}^+ \text{КОЧ}, \quad (8.5)$$

где  $I_{\min}^+$  — минимальное значение измеренного вторичного тока.  
Значения КОЧ и  $\delta$  определены нами с помощью масс-спектро-

метра МИ-1305 с ионным зондом. Исследованы чистые металлы, бомбардируемые ионами  $\text{Ag}^+$  и  $\text{He}^+$  с энергией 8 кэВ при плотности тока  $1,8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  [5, 6]. В табл. 8.1 приведены значения КОЧ и  $\delta$  для наиболее распространенных изотопов 45 чистых металлов при бомбардировке ионами  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{He}^+$  и  $\text{O}_2^+$ . Элементы в таблице расположены в порядке убывания значений КОЧ, определенных для ионов  $\text{Ag}^+$ . В качестве эталона выбрано железо при бомбардировке его ионами  $\text{Ag}^+$ . Как видно из таблицы, отличие в значениях КОЧ для разных металлов достигает трех порядков для ионов  $\text{Ag}^+$ , трех с половиной для ионов  $\text{He}^+$  и четырех для ионов  $\text{O}_2^+$ . Это, естественно, и обуславливает различную чувствительность анализа — от  $1,9 \cdot 10^{-7}$  до  $5 \cdot 10^{-3}\%$ . Указанная чувствительность анализа теоретически не является предельной. В работе [7] проведен теоретический анализ большого числа факторов, определяющих порог чувствительности масс-спектрометров, работающих по методу распыления ионной бомбардировкой. Показана принципиальная возможность создания масс-спектрометров с током вторичных ионов в пределах  $10^{-8} \text{ A}$ , что при использовании детекторов вторичных ионов с низким уровнем шумов соответствует динамическому диапазону в девять порядков. При идеальных условиях (отсутствие взаимного наложения линий, вредного влияния остаточных газов, первичного пучка и распыления электродов, большие различия исследуемых атомных масс) могут быть обнаружены примеси с концентрациями менее  $10^{-8}\%$  в зависимости от типа элемента.

Следует отметить, что высокие значения чувствительности могут быть достигнуты прежде всего при анализе таких элементов, как калий, натрий, кальций и литий, что чрезвычайно полезно для анализа сырья, полуфабрикатов и изделий из полупроводников.

Для аналитических целей важно подчеркнуть роль малоизученной пока отрицательной вторичной ионной эмиссии. Можно отметить, что коэффициенты эмиссии отрицательных ионов значительно выше для неметаллов, чем для металлов. Это обстоятельство можно с успехом использовать при анализе таких примесей, как углерод, кислород, хлор и т. п. В обычных условиях эмиссия отрицательных ионов металлов невелика, однако она может быть резко повышена (на порядок) при бомбардировке ионами цезия или же при бомбардировке ионами инертных газов поверхности металла, покрытой непрерывно возобновляемой пленкой цезия [8—13].

Метод МСВИ также успешно применяется для анализа изоляторов. Однако в этом случае возникают трудности, связанные с тем, что при бомбардировке положительными ионами поверхность мишени заряжается положительно, потенциал ее изменяется, чем и осложняется работа масс-спектрометра (сдвигается шкала массовых чисел, изменяется разрешающая способность). Это затруднение можно преодолеть, облучая поверхность мишени пучком медленных электронов от источника, поддерживаемого под потенциалом мишени. Другой эффективный способ состоит в бомбардир-

ровке мишени отрицательными ионами кислорода [14] либо йода [15].

При анализе изоляционных материалов, в частности геологических объектов, используются методы электронной бомбардировки и наложения на поверхность медной сетки, обеспечивающей снятие заряда.

## 8.2. Качественный анализ состава

Первым этапом любого анализа является расшифровка масс-спектра, т. е. идентификация пиков, соответствующих атомарным, молекулярным и кластерным ионам. Эта задача может быть однозначно решена на приборах с высоким масс-спектральным разрешением, когда удается разрешить соответствующие дублеты и триплеты. Однако большинство приборов для МСВИ не обеспечивает такого разрешения, поскольку для многих приложений оно оказывается менее важным, чем высокая чувствительность, которой приходится жертвовать для получения высокого разрешения.

Расшифровка масс-спектров низкого и среднего разрешения осложняется тем, что они не являются простой линейной суперпозицией спектров отдельных элементов, поскольку КОЧ сильно различаются между собой. На эти эффекты оказывают влияние различия в энергораспределениях ионов разных типов, а также структурные факторы.

Облегчающим дело обстоятельством является сохранение изотопных отношений в масс-спектре ВИЭ, что позволяет во многих случаях надежно идентифицировать соответствующие пики.

В большинстве случаев качественный анализ в настоящее время производят вручную на основании общих представлений о закономерностях формирования простых и комплексных ионов. Если известен основной элементный состав образца, то расшифровку спектра начинают с идентификации линий, массовые числа которых соответствуют наиболее распространенным изотопам основных компонентов. Контроль правильности расшифровки для многоизотопных элементов осуществляется путем сравнения отношений высот соответствующих пиков с величинами природных распространенностей изотопов этих элементов.

На втором этапе идентифицируют многозарядные (обычно двухзарядные) ионы основных компонентов. Массовые числа их в спектре (т. е. отношения  $m/e$ ) в 2 раза меньше массовых чисел соответствующих однозарядных ионов. При этом, за исключением специальных случаев, токи двухзарядных ионов на один — три порядка меньше токов однозарядных ионов.

Идентификацию многоатомных ионов начинают с поиска двухатомных комбинаций атомов основных компонентов и ведут с учетом равной вероятности комбинаций различных изотопов данного элемента. Например, для иона  $Ti_2^+$  природная распространенность на массовом числе 96 вычисляется как сумма произведений природных распространенностей пар изотопов  $^{46}Ti$   $^{50}Ti$ ,  $^{47}Ti$   $^{49}Ti$  и

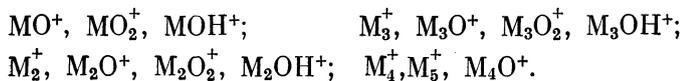
$^{49}\text{Ti}$   $^{48}\text{Ti}$ . Количество пиков в масс-спектре соответственно увеличивается и составляет пять для  $\text{Ti}^+$ , девять для  $\text{Ti}_2^+$ , тринадцать для  $\text{Ti}_3^+$  и т. д.

Для режимов бомбардировки, которые наиболее часто применяются в МСВИ (ионы аргона или кислорода с плотностью тока  $1\text{--}2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  при давлении остаточных газов  $10^{-4}\text{--}10^{-5}$  Па), характерно уменьшение интенсивности эмиссии многоатомных ионов с увеличением числа атомов в кластере. Однако при МСВИ в сверхвысоком вакууме может наблюдаться более интенсивная эмиссия двухатомных кластеров или даже сложная «пилообразная» зависимость величин соответствующих ионных токов от числа атомов в кластере.

Дальнейшая расшифровка масс-спектра связана с идентификацией пиков, соответствующих типичным для МСВИ молекулярным и кластерным ионам окислов  $\text{M}_x\text{O}_y$ , гидридов  $\text{M}_x\text{H}_y$  и гидроксидов  $\text{M}_x\text{O}_y\text{H}$ , а также гибридных молекул  $\text{M}_x\text{N}_y$ . Образование комплексных ионов, содержащих атомы кислорода и водорода, во многом зависит от природы исследуемой мишени и от экспериментальных условий анализа.

Визуальная идентификация линий спектра усложняется из-за возможных наложений изотопов различных элементов. Для решения вопроса о происхождении линии в спектре нужно располагать заранее подготовленной информацией о возможных комбинациях и наложениях. Так, например, в работе [16] предложен простой способ, позволяющий получить информацию о комбинациях химических элементов, ионы которых могут соответствовать той или иной спектральной линии. Выбор между этими комбинациями предоставляется исследователю и осуществляется на основании знания ориентировочного химического состава и природы анализируемого образца.

Хорошие перспективы в развитии приемов качественного анализа имеет применение ЭВМ. Так, в работе [17] предложена программа для ЭВМ, предназначенная для альтернативной идентификации масс-спектральных линий. Идентификацию начинают с поиска элемента, наиболее распространенный изотоп которого соответствует наиболее интенсивной спектральной линии. Затем определяют максимальные токи  $I^+$ , которые могут иметь ионы изотопов этого элемента в масс-спектре. Величины  $I^+$  всех изотопов вычисляют пропорционально их природным распространенностям и вычитают из интенсивностей соответствующих линий спектра. Аналогичную идентификацию выполняют для всех наиболее интенсивных линий спектра либо (по желанию) переходят к рассмотрению молекулярных и кластерных ионов, типичных для МСВИ:



Природные распространенности изотопов, необходимые для определения величин  $I^+$  комплексных ионов, вычисляют на осно-

вании природных распространенностей изотопов атомов, образующих комплекс.

Такая программа предоставляет оператору возможность выбора описания масс-спектра в величинах токов ионов различного атомного состава. Однако сделать этот выбор нелегко, если состав исследуемого образца неизвестен. Аналогичным образом осуществляется работа программы при идентификации линий масс-спектра по заданным элементам, наличие которых в образце установлено с помощью других методов исследования. Использование программ в этом режиме является перспективным при выполнении количественного анализа с помощью ЭВМ.

В наших работах [18, 19] показана возможность формальной расшифровки масс-спектров, полученных от образцов неизвестного состава. Вопрос о том, какие ионы являются более предпочтительными для описания масс-спектра, решается на основании расчета критериев  $D$ . Смысл этих критериев становится понятным при рассмотрении рис. 8.1. Предположим, что некоторая

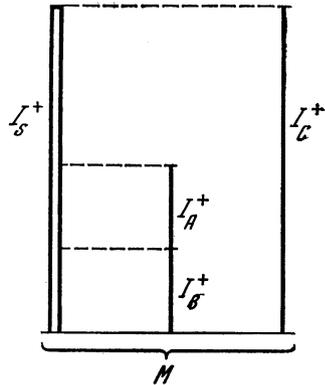


Рис.8.1. Схема к расшифровке масс-спектра

спектральная линия  $S$  может быть частично или полностью идентифицирована вкладами ионов изотопов  $A, B$  и  $C$ , имеющих одинаковые массовые числа. Из рис. 8.1 видно, что если сумма максимально возможных токов ионов изотопов  $A$  и  $B$  ( $I_A^+ + I_B^+$ ) меньше, чем интенсивность спектральной линии  $I_S^+$ , то изотоп  $C$  действительно соответствует линии  $S$ , так как в противном случае эта линия не может быть идентифицирована без остатка.

Практически удобнее вычислять не сумму, а отношение суммы токов ионов к интенсивности спектральной линии. Такой критерий, например, для ионов  $C$  равен  $D_C = (I_A^+ + I_B^+)/I_S^+ = 0,5$  (рис. 8.1). Аналогичным образом вычисляют критерии для ионов  $A$  и  $B$ :  $D_A = D_B = 1,25$ . Величина критерия  $D$  определяет, насколько данный ион является более (или менее) предпочтительным для описания спектральной линии, чем вся совокупность других ионов, пригодных для идентификации этой линии. Чем меньше величина  $D$ , тем полнее данный ион соответствует масс-спектру.

Отметим далее, что математическая расшифровка масс-спектра имеет смысл решения недоопределенной системы линейных уравнений, левые части которых представлены интенсивностями спектральных линий, а правые — суммами неизвестных токов ионов изотопов, имеющих одинаковые массовые числа. Например, для случая, изображенного на рис. 8.1, эта система сводится к одному уравнению с тремя неизвестными токами ионов:  $I_S^+ = X_A^+ + X_B^+ + X_C^+$ , где  $0 \leq X_{A,B,C}^+$ . Использование симплекс-метода мате-

матического программирования позволяет выбрать такое решение недоопределенной системы, которое удовлетворяет минимуму некоторой функции, связывающей между собой искомые величины. Минимизируемая функция составлена так, что в нее входят неизвестные токи ионов  $X^+$  вместе с предварительно вычисленными критериями  $D$  и неидентифицированные остатки спектральных интенсивностей. Отыскивается такое решение, которое соответствует минимальным критериям  $D$  и минимальным остаткам. Это означает, что результаты расшифровки спектра содержат информацию о наиболее предпочтительных ионах (минимизация критериев), которые позволяют наиболее полно, без остатка, интерпретировать масс-спектр (минимизация остатков).

### 8.3. Физические основы количественного анализа

Применение МСВИ в качестве метода количественного анализа основано на знании закономерностей и механизма эмиссии вторичных ионов. К сожалению, квантовомеханические модели, позволяющие рассматривать эмиссию ионов как совокупность процессов, протекающих в приповерхностных слоях и вблизи поверхности, не дают количественных результатов. С их помощью удается качественно объяснить эмиссию из относительно простых объектов, таких, как металлы, бинарные сплавы и простые соединения [20—29]. Количественная интерпретация результатов, полученных при анализе более сложных материалов, затруднена в связи с недостаточной конкретизацией большинства моделей, а также в связи с отсутствием необходимых данных о физических характеристиках поверхности.

Поэтому в аналитическом плане более приемлемыми являются термодинамические модели ВИЭ, построенные в предположении о существовании в области распыления равновесной или неравновесной локальной плазмы [30—32], которая состоит из нейтральных, а также ионизированных атомов, электронов и фотонов. В этих моделях не рассматривают вопросы, касающиеся движения частицы сквозь приповерхностные слои мишени, и характеристики эмиссии не связывают с конкретной природой материала образца. Предполагается, что эффекты, которые могут возникнуть за счет влияния кристаллической решетки мишени, полностью подавлены, а эмиссия ионов усиливается и стабилизируется под воздействием химически активных газов, вводимых в область ионообразования.

С точки зрения количественного анализа наиболее широко обсуждаются возможности термодинамической модели ВИЭ, предложенной Андерсеном и Хинторном [31]. Согласно этой модели анализируемые частицы находятся в состоянии термодинамического равновесия с поверхностью. Это состояние напоминает плотную плазму и характеризуется температурой плазмы  $T$  и плотностью электронов  $N_e$ . Главной причиной, приводящей к равновесному состоянию, является высокая плотность частиц в зоне распыления, которая, как предполагается, достигает для электро-

нов значений  $10^{20} - 10^{21}$  см<sup>-3</sup>. Процессы образования атомарных и молекулярных ионов могут быть представлены соответствующими реакциями распада. Например, образование положительно заряженного атомарного иона может происходить в результате распада нейтрального атома по реакции  $M^0 \rightleftharpoons M^+ + e$  с постоянной распада

$$K_{N_M^+} = N_M^+ N_e / N_M^0, \quad (8.6)$$

где  $N_M^+$ ,  $N_M^0$  и  $N_e$  — соответственно концентрации ионов, нейтральных атомов и электронов в единице объема.

Постоянная распада определяется из уравнения Саха — Эггерта, которое в сочетании с уравнением (8.6) позволяет вычислить степень ионизации атомов элемента  $M$ :

$$\frac{N_M^+}{N_M^0} = \frac{AT^{3/2}B_M^+}{N_e B_M^0} \exp[-(I_M - \Delta E)/kT], \quad (8.7)$$

где  $A$  — постоянный коэффициент;  $B_M^+$  и  $B_M^0$  — функции внутреннего распределения соответственно ионизированного и нейтрального атомов;  $I_M$  — потенциал ионизации распыленного атома;  $\Delta E$  — понижение потенциала ионизации за счет кулоновского взаимодействия заряженных частиц.

Аналогичные уравнения могут быть составлены для образования отрицательно заряженных ионов, а также для молекулярных ионов типа  $MO$  и  $MO_2$ .

Уравнение (8.7) содержит две неизвестные величины: температуру  $T$  и плотность электронов  $N_e$ . Эти величины могут быть вычислены на основании совместного решения уравнения (8.7), составленного для двух элементов образца, концентрации которых известны. Затем полученные значения  $T$  и  $N_e$  используют в (8.7) для вычисления концентраций остальных элементов.

Практическое применение модели Андерсена и Хинторна дало неплохие результаты, однако в дальнейшем было показано, что физические параметры ВИЭ не соответствуют представлениям о коллективном взаимодействии частиц в плазме. Энергетическое распределение вторичных ионов существенно отличается от распределения Максвелла, и наиболее вероятные энергии ионов (несколько электронвольт) соответствуют температурам, которые несоизмеримы с величинами  $T$ , вычисленными из уравнения Саха — Эггерта [32]. Эти факты свидетельствуют о том, что процессы, протекающие в области распыления поверхности, не соответствуют предположению о существовании теплового равновесия, а (8.7) является лишь неплохой эмпирической формулой с подгоночными параметрами  $T$  и  $N_e$ .

В модели, предложенной в работе Юрелы [22], предполагается, что электронный газ находится в состоянии равновесия с поверхностью, имеющей температуру  $T$  и работу выхода электронов  $\varphi$ . Соотношение между ионизированными и нейтральными атомами

дается уравнением Саха — Ленгмюра

$$\frac{N_M^+}{N_M^0} = \frac{B_M^+}{B_M^0} \exp \left[ - \frac{(I_M - \varphi)}{kT} \right]. \quad (8.8)$$

Применимость этой модели для описания ВИЭ остается проблематичной, так как подстановка в (8.8) реальных значений  $T$  и  $\varphi$  дает величины  $N_M^+/N_M^0$  на много порядков ниже, чем измеренные экспериментально. Для объяснения экспериментальных данных необходимо увеличить температуру до значений, превышающих критические температуры, т. е. считать величины  $T$  и  $\varphi$  подгоночными параметрами.

Юрела полагал, что время установления равновесного состояния может оказаться большим, чем время, необходимое для ионизации атома. Поэтому более целесообразно рассматривать эмиссию ионов как термодинамически неравновесный процесс, при котором степень ионизации атомов подчиняется уравнению Добрецова

$$\frac{N_M^+}{N_M^0} = \frac{B_M^+}{B_M^0} \exp \left[ - \frac{(I_M - \Delta E - \varphi)}{kT} \right]. \quad (8.9)$$

Легко заметить, что уравнения (8.7) — (8.9) качественно аналогичны, они становятся полностью идентичными при условии

$$kT \ln (AT^{3/2}/N_e) + \Delta E = \varphi \text{ или } \varphi + \Delta E, \quad (8.10)$$

где члены равенства (8.10) взяты из уравнений (8.7), (8.8) и (8.9) соответственно.

Другими словами, если характеристики, представленные в равенстве (8.10), трактовать как подгоночные параметры, то количественный анализ, выполненный на основании каждого из приближений, должен давать идентичные результаты. Это подтверждается данными экспериментальных исследований.

#### 8.4. Методы количественного анализа

Выражение, позволяющее определять концентрацию атомов элемента  $M$  при известных токах его однозарядных ионов, выглядит следующим образом:

$$N_M = \frac{N_M^+}{N_M^+/N_M^0} \left[ \left( 1 + \frac{N_M^+ + N_M^-}{N_M^0} \right) \left( 1 + \frac{N_O^0}{K_{N_1}^0} + \frac{(N_O^0)^2}{K_{N_1}^0 K_{N_2}^0} \right) \right]. \quad (8.11)$$

Здесь величины  $N_M^+$  и  $N_M^-$  соответствуют экспериментально измеряемым токам положительных и отрицательных ионов элемента  $M$ , а также (в неявном виде) токам молекулярных ионов типа  $MO^+$  и  $MO_2^+$ . Концентрации нейтральных атомов элемента  $M$  и кислорода, а также постоянные распада  $K_{N_1}^0$  и  $K_{N_2}^0$  могут быть представлены соответствующими уравнениями в функции  $T$  и  $N_e$ .

Расчеты по уравнению (8.11) выполняют с помощью ЭВМ в рамках программы CARISMA [31]. Необходимые значения  $T$  и  $N_e$  получают в результате решения двух уравнений (8.11), составленных для двух эталонных элементов образца, концентрации которых известны. На практике отыскивают сетку значений параметров  $T$  и  $N_e$ , которые дают правильные значения концентрации эталонных элементов. Затем эти параметры используют в (8.11) для вычисления концентраций остальных элементов образца. Сумму токов ионов всех элементов нормируют к 100%. Каждому элементу соответствует концентрация, которая вычисляется как величина, пропорциональная нормированному току ионов данного элемента,

В работе [31] намечены также подходы, позволяющие уменьшить количество эталонных элементов. В результате длительной аналитической практики удалось установить эмпирическую зависимость между величинами  $T$  и  $N_e$  ( $\log T = 2,817 + +0,0638 \log N_e$ ). Это позволило свести число неизвестных к одному и использовать только один внутренний эталонный элемент. Подобная зависимость ( $N_e = -44,15 + 15,67 \log T$ ) была обнаружена в работе [35]. Кроме того, параметры  $T$  и  $N_e$  не претерпевают существенных изменений, если анализируемые образцы являются похожими по своей физической природе и химическому составу. Это позволяет проводить безэталонный анализ типовых образцов при фиксированных значениях параметров  $T$  и  $N_e$ .

Дальнейшая разработка этих методов была направлена на введение и апробацию допущений, позволяющих упростить вычислительный аппарат. Например, если вкладом всех ионов, кроме ионов типа  $M^+$ , можно пренебречь, то уравнение (8.11) упрощается до (8.7). В работе [35] обсуждены результаты, полученные с помощью уравнения (8.7), которое используется в алгоритме упрощенной программы типа CARISMA. Установлено, что изменение или приравнивание нулю величины  $\Delta E$  в уравнении (8.7) не влияет на качество анализа, так же как и аппроксимация функций распределения полиномом пятой степени или другими не зависящими от температуры параметрами. Отметим, что эти допущения позволяют значительно уменьшить массив констант, с помощью которого информация об элементах периодической системы представлена в памяти ЭВМ. Тем самым программа упрощается и скорость анализа соответственно увеличивается.

Аналогичным образом варьирование параметров, входящих в уравнение (8.7) в алгоритме программы QUASIE [33], позволило установить, что качество анализа не претерпевает существенных изменений при аппроксимации функций распределений многочленом третьего порядка или параметрами, не зависящими от температуры и плотности электронов. Вкладом величины  $\Delta E$  в (8.7) можно пренебречь. Кроме того, показано, что вместо функций распределения могут быть использованы их постоянные значения, взятые для 5000 К или аппроксимированные вокруг значения температуры 4500 К.

Вероятно, последнее обстоятельство позволяет объяснить результаты, полученные с помощью уравнения (8.9) в работе [37], в которой использованы функции распределения, взятые для фиксированной температуры 5100 К, что также не оказало существенного влияния на точность анализа стандартных образцов.

Следует отметить, что количественный анализ методом МСВИ можно осуществлять на основании экспериментальных данных, не прибегая к рассмотрению механизма образования ионов. Различные модификации такого подхода, основанные на построении эталонных или калибровочных прямых [38], использовании внутренних эталонов, вычислении относительных интенсивностей ионов, а также факторов чувствительности [39—43], имеют, по сути, одинаковый смысл: при определенных условиях измеряемый экспериментально ток атомарных ионов пропорционален концентрации соответствующего элемента в образце.

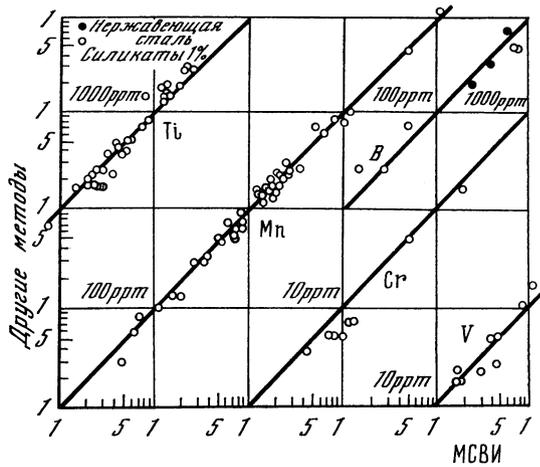
К настоящему времени накоплены значительный фактический материал и практический опыт проведения количественного анализа методом МСВИ разнообразных объектов искусственного и естественного происхождения. Много работ посвящено анализу изоляторов, таких, как стекло, минералы и другие геологические объекты земного и лунного происхождения [28, 31, 37], анализу полупроводниковых соединений [31, 37, 44], карбидов, боридов фосфидов, сульфидов, силикатов [4, 31, 32, 34, 48], металлов и металлических сплавов [1—3, 33, 37, 39, 49—53], в частности нержавеющей и низколегированных сталей [28, 34, 36, 38, 40, 54, 55]. Разработаны методики определения водорода [56, 57], редкоземельных элементов [58], йода [59], анализа состава микрочастиц пыли, находящейся в воздухе [60], сплавов алюминия [61], а также методики изотопного анализа [62, 63].

Количественный анализ успешнее всего проводился с использованием электроотрицательных газов, в основном кислорода и хлора, либо в виде бомбардирующих ионов, либо в виде активного фона в атмосфере остаточных газов. В качестве примера на рис. 8.2 приведены результаты, полученные в работе [31] при определении содержания переходных металлов и бора в матрицах различных металлов и силикатов. Бомбардирующими ионами служили ионы кислорода. Всего в этой работе выполнен анализ более ста различных стандартов в широком диапазоне концентраций исследуемых элементов — от  $10^{-4}$  до десятков атомных процентов. В качестве бомбардирующих ионов были опробованы ионы  $^{16}\text{O}^-$ ,  $^{18}\text{O}^-$  и  $^{35}\text{Cl}^-$ . Прямые линии на рисунке являются линиями идеальной корреляции с данными других стандартных методов количественного анализа. Относительная ошибка метода не превышала 10% для большинства исследованных элементов. Расчеты были выполнены с помощью уравнения (8.11) в рамках программы CARISMA.

Процесс эмиссии, стимулированный влиянием химически активных элементов, получил в литературе название реакционной эмиссии, которая является мощным инструментом в практике

**Рис. 8.2.** Сравнение результатов анализов концентрации переходных металлов в матрице силикатов, а также бора в силикатах и металлах, выполненных методом МСВИ и другими методами

Числовые значения — в единицах ppm ( $10^{-6}$ )



количественного анализа, так как усиление токов ионов соответствует повышению чувствительности метода МСВИ (для элементов с высоким сродством к кислороду она может составлять  $10^{-5}$ — $10^{-8}$  ат. %). С другой стороны, стабилизация или насыщение токов вторичных ионов при определенных давлениях активных газов способствует увеличению точности и воспроизводимости результатов анализа [64].

На рис.8.3 приведены данные, полученные при анализе образца из нержавеющей стали, бомбардируемого ионами аргона (рис.8.3,а) и кислорода (рис.8.3,б) в вакууме  $10^{-5}$  Па [54]. Из сравнения этих рисунков становится понятным, что успешный количественный анализ возможен только при использовании бомбардирующих ионов кислорода. Однако, как отмечают авторы работы [54], наилучшие результаты были получены при полном насыщении токов вторичных ионов за счет дополнительного введения кислорода в камеру установки. Отметим также, что в этой работе расчеты концентраций элементов были выполнены в рамках двух-эталонного упрощенного метода с помощью уравнения (8.7).

Влияние кислорода на результаты анализа проявляется особенно сильно при давлениях кислорода  $10^{-6}$ — $10^{-3}$  Па. При меньших давлениях реакционная эмиссия не оказывает существенного влияния на величины токов вторичных ионов даже при использовании бомбардирующих ионов инертных газов [34]. Однако в последнем случае необходимо учитывать возможное проявление эффектов, обусловленных физико-химической природой бомбардируемой поверхности. Влияние кристаллической решетки, известное так же, как «матричный эффект», может оказаться настолько сильным, что его не удается полностью подавить за счет использования активного газа только в качестве бомбардирующих ионов. Например, на рис.8.4 представлены калибровочные кривые, полученные при анализе сплавов на основе железа, бомбардируемых ионами  $O_2^+$  в вакууме  $10^{-5}$  Па [38]. На этом рисунке данные

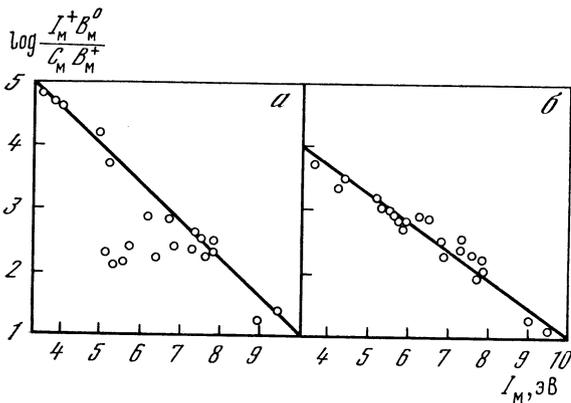


Рис. 8.3. Зависимость  $I_M^+ B_M^0 / C_M B_M^+$  от потенциала ионизации элементов  $I_M$  в матрице нержавеющей стали NBS 461 при бомбардировке ионами  $Ag^+$  (а) и  $O_2^+$  (б) в вакууме  $10^{-5}$  Па

а —  $T = 7880 \pm 260$  К;  
б —  $T = 10\,900 \pm 690$  К

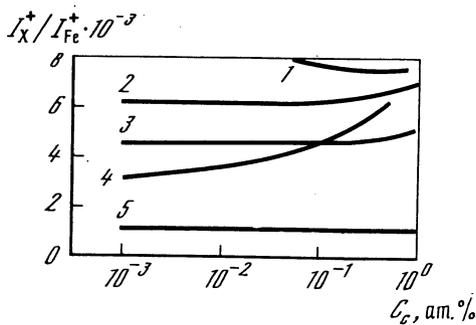


Рис. 8.4. Влияние образования карбидов на результаты анализа легирующих элементов в стали

1 — Fe—Cr—C;  
2 — Fe—V—C;  
3 — Fe—Nb—C;  
4 — Fe—Mn—C;  
5 — Fe—Ni—C

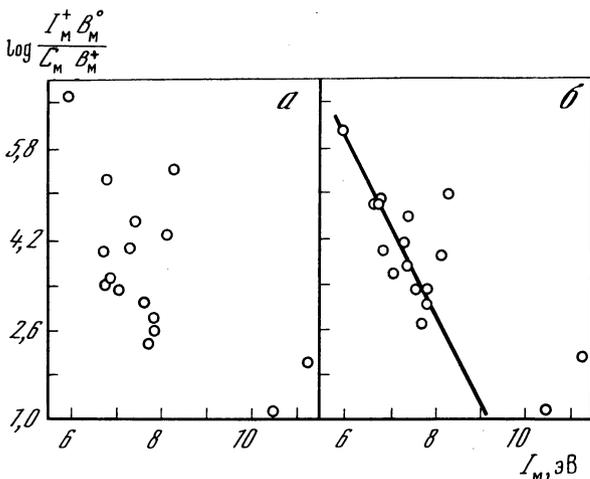


Рис. 8.5. Влияние положения энергетического «окна» для вторичных ионов на точность количественного анализа

а — окно 0—20 эВ;  
б — окно 40—60 эВ.  
Матрица  $PbF_2$

приведены в виде зависимостей относительных интенсивностей ионов легирующих элементов от концентрации углерода. Видно, что экспериментальные условия анализа не обеспечивают подавление эффектов, связанных с образованием карбидов при высоких концентрациях углерода в сталях. На рис. 8.4 этот эффект прояв-

Таблица 8.2. Пределы обнаружения элементов ( $C_{\text{мин}} \cdot 10^{-4}$  мас. %) при различных давлениях кислорода [68]

Элемент примеси	$P_{O_2} < 2 \cdot 10^{-5}$ Па				$P_{O_2} = 1 \cdot 10^{-3}$ Па			
	Nb	Ti	Cu	Zn	Nb	Ti	Cu	Zn
Na	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001
Al	0,2	0,4	0,2	0,5	0,002	0,003	0,03	0,5
Si	5	7	10	5	0,05	0,05	1	5
Fe	20	13	15	20	0,2	0,1	3	20

ляется в отклонении концентрационных зависимостей относительных интенсивностей ионов от линейных зависимостей, что может явиться основой для физико-химического анализа.

Отметим, что использование первичных ионов кислорода в сочетании с напуском кислорода до давлений, превышающих значение  $10^{-3}$  Па, позволило авторам работы [40] осуществить успешный анализ аналогичных сталей. В этой работе также был применен метод эталонных кривых. Концентрации легирующих элементов варьировали от  $10^{-3}$  до десятков атомных процентов.

В большинстве работ, выполненных с учетом влияния реакционной эмиссии, сообщается, что относительная ошибка анализа методом МСВИ может составлять 10—40% в зависимости от исследуемого элемента. Эта точность анализа вполне сопоставима с точностью стандартных методов количественного анализа, таких, как спектроскопия оже-электронов, электронный зонд, мокрый химический анализ и др. Установлено, что вариация энергии бомбардирующих ионов не приводит к заметному изменению результатов. В то же время точность анализа можно повысить за счет смещения интервала энергий регистрируемых вторичных ионов. Так, например, на рис. 8.5, а представлены результаты измерений в интервале энергий 0—20 эВ. Отмечается слабая корреляция данных. Смещение энергетического интервала регистрируемых ионов до 40—60 эВ позволило значительно улучшить точность анализа за счет уменьшения влияния молекулярных ионов, энергетическое распределение которых значительно уже, чем у атомарных ионов (рис. 8.5, б) (см. также работу [65]).

Управление процессом реакционной эмиссии позволяет также значительно увеличить диапазон измеряемых концентраций. Чувствительность метода МСВИ к различным элементам обусловлена их химической природой, а также природой материала матрицы, которые определяют конечные значения минимальных пределов обнаружения, отличающиеся между собой на несколько порядков величин. В качестве примера в табл. 8.2 приведены значения пределов обнаружения натрия, алюминия, кремния и железа, содер-

жащихся в матрицах различных металлов. Данные приведены для двух фиксированных значений давления кислорода в камере масс-спектрометра [66]. Результаты, представленные в табл. 8.2, свидетельствуют о том, что пределы обнаружения могут быть существенно снижены за счет увеличения давления кислорода до  $10^{-3}$  Па. Однако дальнейшее увеличение давления кислорода может отрицательно отразиться на чувствительности метода вследствие возможной рекомбинации ионизированных частиц с атомами кислорода.

### 8.5. Анализ органических и биологических объектов

Известно, что масс-спектрометрия нелетучих органических веществ представляет сложную проблему. Хорошие перспективы анализа таких веществ открывает МСВИ. В работах Беннингховена [67—70] показано, что абсолютная чувствительность анализа в этом случае достигает  $10^{-6}$  монослоя вещества на металлической подложке, в то время как чувствительность оже-электронной спектроскопии составляет  $10^{-3}$  монослоя, а фотоэлектронной спектроскопии —  $10^{-2}$  монослоя. Исследование ВИЭ аминокислот, их производных, пептидов, различных витаминов и лекарственных препаратов показало, что во всех случаях наблюдается интенсивная эмиссия квазимолекулярных ионов соответствующих соединений.

Техника приготовления образцов для МСВИ органических соединений чрезвычайно проста. В качестве подложки используется серебро. Анализируемое вещество растворяется в воде, обычно в концентрации  $10 \text{ мкг} \cdot \text{мл}^{-1}$ . Серебряная подложка очищается азотной кислотой и затем обмакивается в раствор. Излишек раствора стряхивают с подложки, производят сушку в течение нескольких минут и вводят полученный таким способом образец в масс-спектрометр. Влияние времени погружения или сушки на получаемые спектры не отмечается [70]. Более определенное количество вещества может быть нанесено на ограниченную часть подложки с помощью микропипетки. Этим способом можно нанести исследуемый материал в количестве, например,  $1 \text{ мкг}$  на  $0,1 \text{ см}^2$  бомбардируемой поверхности.

В масс-спектре вторичной эмиссии органических соединений сложного состава присутствуют четыре типичные группы ионов: 1) квазимолекулярные ионы типа  $(M-\text{OH})^+$  и  $(M-\text{H})^+$  для эфедрина,  $(M-\text{H})^-$  для никотиновой кислоты,  $(M-\text{H})^+$  и  $(M-\text{H})^-$  для сульфаниламида, где  $M$  — массовое число соответствующей молекулы; 2) вторичные ионы, относящиеся к подложке ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{AgCl}_2^-$ ), появление которых свидетельствует о неполном покрытии подложки анализируемым веществом; 3) характерные положительные и отрицательные ионы крупных фрагментов молекул; 4) ионы мелких фрагментов в диапазоне массовых чисел меньше 100.

Наиболее представительными для целей анализа являются ионы первого типа. Их количество прямо пропорционально ко-

личеству соответствующего вещества, причем оказалось, что коэффициенты вторичной ионной эмиссии для этих ионов чрезвычайно высоки. В табл. 8.3 приведены соответствующие значения 18 аминокислот и некоторых пептидов, лекарственных препаратов и витаминов.

Проведенные к настоящему времени измерения показали, что воспроизводимость спектров находится в пределах множителя 2, если образцы готовят с помощью микропипетки. Предел обнаружения составляет  $10^{-14}$  г, если вещество известно, и  $10^{-9}$  г, если неизвестно, и приходится снимать масс-спектр для его идентификации.

Следует отметить, что полученные результаты не могут быть поняты в рамках обычных представлений о ВИЭ соединений. Для МСВИ ионов металлов при больших плотностях токов и больших энергиях ионов отмечается сильная фрагментация молекул, причем вероятность эмиссии кластерных ионов убывает с увеличением числа ионов в кластере. Поэтому эмиссия кластера, состоящего из 30 атомов, представляется чрезвычайно маловероятным событием.

Тем не менее экспериментально наблюдается очень интенсивная эмиссия ионов органических молекул с коэффициентом ВИЭ, близким к единице, т. е. почти каждый первичный ион вызывает эмиссию вторичного молекулярного иона. По-видимому, такие эмиссионные процессы могут быть результатом коллективных возбуждений больших участков поверхности при развитии каскада столкновений.

Другим перспективным видом анализа органических материалов является структурный анализ различных полимеров и других высокомолекулярных соединений в сочетании с определением химического состава.

Поскольку все исследуемые вещества такого типа являются диэлектриками, то принципиальным моментом при МСВИ является устранение поверхностного заряда на образце. Это достигается либо применением для бомбардировки быстрых нейтральных атомов, образующихся при перезарядке соответствующих ионов на молекулах газа [71, 72], либо путем компенсации образующегося положительного заряда низкоэнергетическими электронами.

Важной также является очистка поверхности образцов от углеводородных загрязнений, дающих ионы того же типа, что и исследуемый объект. В работе [72] показано, что при анализе полимеров типа полиэтилена поверхность образца практически полностью очищается от загрязнений при нагреве до  $150^{\circ}\text{C}$ . Для других полимерных материалов нагрев до  $150\text{--}200^{\circ}\text{C}$ , по-видимому, также вполне достаточен, так как их масс-спектры практически не менялись при дальнейшем повышении температуры.

Для бомбардировки применяют ионы  $\text{Ar}^+$  или быстрые атомы  $\text{Ar}$  с энергией 1 кэВ при плотности потока бомбардирующих частиц  $10^9\text{--}10^{10}$  ат·см<sup>-2</sup>/с. Спектры вторичных ионов мало зависят от энергии первичных частиц в диапазоне 200—2000 эВ.

Таблица 8.3. Абсолютные коэффициенты ВИЭ ( $K_i$ ) молекулярно-подобных ионов различных органических веществ на серебряной подложке

Соединение	Формула	$K_i \cdot 100$		
<b>Аминокислоты</b>		$(M-H)^+$	$(M-H)^-$	$(M-COOH)^+$
Глицин	$C_2H_5NO_2$	120,0	—	52,0
А-Аланин	$C_3H_7NO_2$	21,0	40,0	53,0
В-Аланин	$C_3H_7NO_2$	88,0	19,5	7,2
Фенилаланин	$C_9H_{11}NO_2$	4,0	0,3	13,0
Серин	$C_3H_7NO_3$	61,0	18,0	61,0
Треонин	$C_4H_9NO_3$	8,3	1,6	13,8
Пролин	$C_5H_9NO_2$	19,2	8,8	72,0
Валин	$C_5H_{11}NO_2$	8,0	8,3	32,0
Леуцин	$C_6H_{13}NO_2$	0,8	26,3	40,0
Норлеуцин	$C_6H_{13}NO_2$	24,8	6,5	76,0
Аргинин	$C_6H_{14}N_4O_2$	7,2	2,4	2,1
Тирозин	$C_9H_{11}NO_3$	7,4	—	13,6
Триптофан	$C_{11}H_{12}N_2O_2$	3,5	0,8	3,5
Цистен	$C_3H_7NO_2S$	12,0	11,0	15,0
Цистин	$C_6H_{12}N_2O_4S_2$	4,0	1,6	1,8
Метионин	$C_5H_{11}NO_2S$	13,1	5,4	9,4
Этионин	$C_6H_{13}NO_2S$	13,6	5,6	12,0
Глютамин	$C_5H_{10}N_2O_3$	7,2	8,3	4,3
<b>Пептиды</b>		$(M-H)^+$	$(M-H)^-$	
Глицилглицин	$C_4H_8N_2O_3$	41,6	4,8	—
Глицилглицилэлицин	$C_6H_{11}N_3O_4$	4,0	0,9	2,0
<b>Лекарственные препараты</b>		$(M-H)^+$	$(M-H)^-$	
Барбитол	$C_8H_{12}N_2O_3$	—	44,0	—
Атропин	$C_{17}H_{23}NO_3$	84,8	—	—
Эпинефрин	$C_9H_{13}NO_3$	—	6,4	—
<b>Витамины</b>		$(M-H)^+$	$(M-H)^-$	
Аскорбиновая кислота (С)	$C_6H_8O_6$	3,7	17,6	—
Биотин (Н)	$C_{10}H_{16}N_2O_3S$	0,3	4,2	
Никотиновая кислота (РР)	$C_6H_5NO_2$	—	46,4	
Никотинамид	$C_6H_8N_2O$	2,1	15,2	

Примечание. Первичные ионы  $Ag^+$ , 2,25 кэВ, плотность тока  $4 \cdot 10^{-3}$  А·см<sup>-2</sup> [70].

Особенно успешными оказались попытки осуществить микро-структурный анализ фторполимеров, т. е. определить взаимную ориентацию мономерных звеньев в макромолекулах сополимеров [71, 73, 74]. Так, например, в работе [73] методом МСВИ показано, что молекула политрифторхлорэтилена преимущественно имеет упорядоченную структуру и построена по типу «голова к хвосту».

Полифторвинилиден имеет смешанную структуру с преобладанием структуры типа «голова к хвосту» и т. д. Разработка методов расчета относительных интенсивностей масс-спектральных линий для ионов типа  $CX_3^+$  фторсодержащих сополимеров позволила уже практически решать важные задачи химии высокомолекулярных соединений [74].

Представляет интерес также МСВИ различных веществ, находящихся при нормальных условиях в жидком состоянии. Их анализ можно осуществить путем перевода в твердое состояние в результате замораживания. Таким способом было выполнено исследование эмиссии заряженных кластеров с пленок смесей различных изотопных модификаций воды [75, 76], эмиссии кластеров воды на ионах щелочных металлов [77].

В целом исследование и анализ органических и неорганических диэлектриков, различных замороженных жидкостей и газов только начинаются, но уже первые результаты обнаруживают много полезных аналитических приложений. В то же время физический механизм образования ионов этих веществ выяснен совершенно недостаточно, и работа в этом направлении позволит получить новые ценные сведения о природе взаимодействия заряженных частиц со сложными молекулярными образованиями.

## Глава девятая

# ПОСЛОЙНЫЙ АНАЛИЗ

### 9.1. Методика послойного анализа с помощью МСВИ

Масс-спектрометрия вторичных ионов является прежде всего техникой послойного анализа, отличающейся от всех других тем, что зондирование по толщине слоя и формирование полезного сигнала осуществляются в одном процессе, режимом которого легко управлять.

В последнее время для целей послойного анализа широко применяют оже-электронную спектроскопию в сочетании с ионной бомбардировкой. Однако этот метод во многих отношениях уступает МСВИ. При анализе многокомпонентных материалов, когда возможно избирательное ионное распыление, первый метод реагирует на это изменение, так как дает информацию о составе распыляемой поверхности [1]. Метод МСВИ, как указывалось выше, основан на анализе продуктов распыления, которые отражают исходный состав объекта исследования. Кроме того, этот метод характеризуется исключительно высокой относительной и абсолютной чувствительностью и широким диапазоном толщин анализируемых слоев, что делает МСВИ незаменимой во многих приложениях, где другие известные методы оказываются бессильными.

За последние годы выполнено большое число работ [2—27] и ряд других, посвященных исследованию возможностей метода МСВИ и его практическим приложениям для послойного анализа, и в настоящее время можно судить о многих аспектах, определяющих его достоинства и недостатки.

Изучение концентрационных распределений в диффузионных, имплантационных, поверхностных слоях и тонких пленках может быть с успехом выполнено с помощью непрерывного измерения интенсивности соответствующих ионных пиков при распылении исследуемой поверхности ионным пучком. С методической точки зрения эти измерения чрезвычайно просты, если в изучаемой области концентраций соблюдается прямая пропорциональность между количеством анализируемой примеси и выходом ионов.

Как отмечалось выше, такая пропорциональность соблюдается во многих важных случаях и практически всегда при малых содержаниях (примерно до 1%) примесей замещения или внедрения.

Послойный анализ с высокой точностью целесообразно проводить для слоев и пленок, толщина которых не превышает нескольких сотен нанометров. В противном случае время измерений слишком длительно и существенно сказывается эффект стенок кратера. Общая точность анализа характеризуется точностью определения координаты слоя, в котором измеряют концентрацию, т. е. послойным разрешением и точностью определения самой концентрации.

Послойное разрешение зависит от скорости распыления, которая, в свою очередь, определяется плотностью первичного ионного тока (энергия первичных ионов обычно поддерживается постоянной на уровне 6—8 кэВ) [28]. Если известен коэффициент распыления поверхности  $S$ , то скорость продвижения поверхности в глубь объема  $v_s$  можно определить по формуле

$$v_s = j_0 S A_m / e \rho, \quad (9.1)$$

где  $j_0$  — плотность тока первичных ионов на мишени,  $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ;  $e = 1,59 \cdot 10^{-19}$  К — заряд электрона;  $m = 1$  а. е. м. =  $1,66 \cdot 10^{-24}$  г;  $\rho$  — плотность мишени,  $\text{г} \cdot \text{cm}^{-3}$ ;  $A$  — атомн. масса мишени, а. е. м. Если в этой формуле  $j_0$  определить в  $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , то скорость распыления ( $\text{Å} \cdot \text{s}^{-1}$ ) равна

$$v_s = 1,045 \frac{j_0 S A}{\rho}. \quad (9.2)$$

Скорости распыления некоторых материалов, рассчитанные по формуле (9.2) при плотности тока  $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  и энергии первичных ионов 8 кэВ, даны (в порядке убывания) в табл. 9.1. Из приведенных данных следует, что при постоянной времени тракта измерения вторичного ионного тока порядка 0,5—1,0 с можно легко обеспечить послойное разрешение порядка 10—25 Å, т. е. практически реализовать физический предел.

Следующим важным параметром, ограничивающим послойное разрешение, является предельная чувствительность анализа,

Таблица 9.1. Скорости распыления материалов ( $v_s$ )

Элемент	$v_s, \text{Å} \cdot \text{с}^{-1}$	Элемент	$v_s, \text{Å} \cdot \text{с}^{-1}$	Элемент	$v_s, \text{Å} \cdot \text{с}^{-1}$
C (графит)	57,0	Ni	33,5	Ti	24,5
Pd	49,0	Fe	32,5	Si	23,5
Be	47,5	Co	32,0	Nb	21,4
Al	43,0	Cr	31,0	W	20,5
V	38,0	Mo	27,0	Ta	17,0
Cu	38,0	Zr	27,0		

особенно при определении малых концентраций примесей. В этом случае необходимо распылять мишень на некоторую глубину, прежде чем будет накоплен достаточный сигнал на выходе детектора ионов. Соотношение между распыляемым объемом  $V = a\Delta Z$ , числом ионов  $n$  соответствующих примесей с атомной концентрацией  $C$  и зарегистрированных детектором масс-спектрометра описывается формулой

$$n = CNa\Delta Z\beta_i^+K_{\text{п}}, \quad (9.3)$$

где  $N$  — атомная плотность матрицы,  $\text{ат} \cdot \text{см}^{-3}$ ;  $a$  — бомбардируемая площадь,  $\text{см}^2$ ;  $\Delta Z$  — толщина распыляемого слоя;  $\beta_i^+$  — коэффициент ионизации  $i$ -й примеси;  $K_{\text{п}}$  — общее пропускание тракта вторичного тока от образца до детектора.

Учтем, что для определения минимальной концентрации  $C$  с точностью  $p\%$  необходимо зарегистрировать  $10^4/p^2$  ионов. Если  $p = \pm 10\%$ , то  $n = 100$  ионов. Принимая  $N = 6 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$  в качестве средней величины, получаем толщину слоя, который необходимо распылить для обеспечения такой точности:

$$\Delta Z \approx 1,6 \cdot 10^{-21}/a\beta_i^+K_{\text{п}}C_{\text{min}}. \quad (9.4)$$

При размере анализируемой площади  $1 \times 1$  мм, коэффициенте ионизации  $10^{-3}$  и пропускании прибора  $K_{\text{п}} = 10^{-2}$  для  $C_{\text{min}} = 10^{-6}$  получим величину  $\Delta Z = 160 \text{ Å}$ , которая характеризует предел послонного разрешения для рассматриваемых условий анализа.

При бомбардировке поверхности твердого тела происходит частичное вбивание атомов примеси внутрь мишени, в результате чего появляются «хвосты отдачи» на кривых концентрационных распределений. Расчеты показывают, что в диапазоне энергий до 50 кэВ «хвосты» появляются за счет многократных актов низкоэнергетической отдачи ( $\sim 0,1-0,2 E_0$ ). Непосредственная отдача атомов примеси при прямом попадании налетающей частицы значительно менее вероятна. В последнее время показано, что эти эффекты практически не влияют на результаты измерений при энергиях первичных ионов менее 10 кэВ [29].

Источником погрешностей измерения толщины на начальных стадиях распыления может быть изменение коэффициента распы-

ления до тех пор, пока не будет достигнута равновесная концентрация имплантированных первичных ионов. Эту равновесную концентрацию можно оценить как  $C_p \sim 1/S_p$ , где  $S_p$  — равновесный коэффициент распыления. При бомбардировке мишени пучком с плотностью тока  $j_0$  первичные ионы проникают в решетку, причем их концентрационное распределение можно аппроксимировать гауссовой функцией

$$dC(x') = \frac{0,4}{\Delta\lambda} \left[ \exp - \frac{(x' - \lambda)}{2\Delta\lambda} \right] \frac{j_0}{e} dt, \quad (9.5)$$

где  $x'$  — стационарная координата глубины;  $\lambda$  — максимальная глубина проникновения первичного иона;  $\Delta\lambda$  — среднеквадратичное отклонение проекции длины пробега;  $j_0 dt/e$  — ионная доза. Значения  $\lambda$  и  $\Delta\lambda$  зависят от энергии первичных ионов. При распылении мишени со скоростью  $v_S$  поверхность будет перемещаться вглубь и ее мгновенное положение  $x$  определится как  $x = x' - v_S t$ . Тогда

$$dC(x) = \frac{0,4 j_0}{e\Delta\lambda} \exp \left[ - \frac{(x + v_S t - \lambda)^2}{2\Delta\lambda^2} \right] dt. \quad (9.6)$$

Интегрируя это выражение, можно вычислить концентрацию первичных ионов как функцию времени и глубины:

$$C(x) = \int_0^t \frac{0,4 j_0}{e\Delta\lambda} \exp \left[ - \frac{(x + v_S t - \lambda)^2}{2\Delta\lambda^2} \right] dt,$$

или, используя интеграл вероятностей,

$$C(x, t) = \frac{j_0}{2ev_S} \left[ \operatorname{erf} \left( \frac{x - \lambda + v_S t}{\sqrt{2} \Delta\lambda} \right) - \operatorname{erf} \left( \frac{x - \lambda}{\sqrt{2} \Delta\lambda} \right) \right]. \quad (9.7)$$

Через время  $t_0$  распыляется слой  $v_S t_0 = \lambda$  и достигается стационарное состояние, для которого

$$C(x, t_0) = \frac{j_0}{2ev_S} \left[ \operatorname{erf} \left( \frac{x}{\sqrt{2} \Delta\lambda} \right) - \operatorname{erf} \left( \frac{x - \lambda}{\sqrt{2} \Delta\lambda} \right) \right]. \quad (9.8)$$

Тогда поверхностная концентрация первичных ионов

$$C(0) = \frac{j_0}{2ev_S} \operatorname{erf} \left( \frac{\lambda}{\sqrt{2} \Delta\lambda} \right). \quad (9.9)$$

Следовательно, чем меньше поверхностная концентрация первичных ионов, тем меньше изменение скорости распыления. Это достижимо при компромиссном уменьшении плотности тока и энергии первичного пучка. Предполагая  $v_S$  постоянной при данной  $j_0$ , получаем кажущуюся толщину снятого слоя  $v_S t = x^*$  вместо истинной  $x$ . Для  $x \geq \lambda$

$$x = x^* (1 + \delta x/x) \delta x. \quad (9.10)$$

Величина  $\delta x$  может быть определена на основании измерений предполагаемой и истинной глубины залегания примеси, положение

которой хорошо известно из независимых измерений. В ряде работ (см. [28]) установлено, что даже при ускоряющем напряжении ионов  $\text{Ar}^+$  50 кВ величина  $\delta x/x$  не превышает 2,4%, а при меньших энергиях распыляющего пучка можно ожидать  $\delta x/x$  менее 1%.

Наиболее существенными источниками погрешностей при определении значений  $C(x)$  являются возможное образование некоего рельефа ионного травления и изменение плоскостности дна кратера, обусловленное неравномерной плотностью тока по сечению первичного ионного пучка.

Профиль плотности тока сфокусированного ионного пучка описывается гауссианом вида

$$j = j_0 \exp[-(r/r_s)^2], \quad (9.11)$$

где  $j_0$  — максимальная плотность тока в центре;  $r_s$  — номинальный радиус пучка. Общий ток в этом случае равен  $j_0 r_s^2 \pi$ , т. е. ионный пучок с тем же общим током, но постоянной плотностью  $j_0$  имел бы радиус  $r_s$ . Совершенно ясно, что сфокусированный пучок ионов, бомбардирующий поверхность образца, вытравит в ней кратер с профилем той же колоколообразной формы. С учетом этого обстоятельства следует записать зависимость интенсивности тока вторичных ионов в виде

$$I_i^+ = I_0(x, y) j_i C_i(x, y, z). \quad (9.12)$$

Это означает, что при постоянной по сечению пучка плотности первичного тока изменение величины вторичного тока пропорционально изменению концентрации с глубиной.

Если же вторичные ионы собирают со всего кратера обычной формы по мере его углубления, то никакой полезной информации о послыном составе получить нельзя. С целью преодоления этого затруднения применяют различные способы [16, 30]. Простейшим из них является отбор вторичных ионов с ограниченной области на дне кратера (рис. 9.1, а). Ограничение достигается использованием коллиматора. Поскольку в этом случае не применяется ускоряющее поле, то эффективность сбора вторичных ионов низка. Однако она повышается, если анализируемый участок проектируется в виде ионного изображения на плоскость секторной диафрагмы (рис. 9.1, б), за которой расположен масс-анализатор. Локальный послынный анализ на небольшую глубину можно осуществить при коллимации первичного пучка ионов с таким расчетом, чтобы выделить из него зонд с одинаковой по сечению плотностью тока (рис. 9.1, в). Более высокая плотность тока и, следовательно, сокращение времени распыления могут быть достигнуты, если такой пучок с однородной плотностью тока слабо сфокусирован (рис. 9.1, г) [12].

Однако применение двух последних методов не исключает полностью влияние краев кратера на послынное разрешение. Решить эту проблему можно с помощью так называемой «электронной диафрагмы», применяемой в ионных микронзондах [23] (рис. 9.2). Сфокусированный первичный пучок с помощью отклоняющей системы

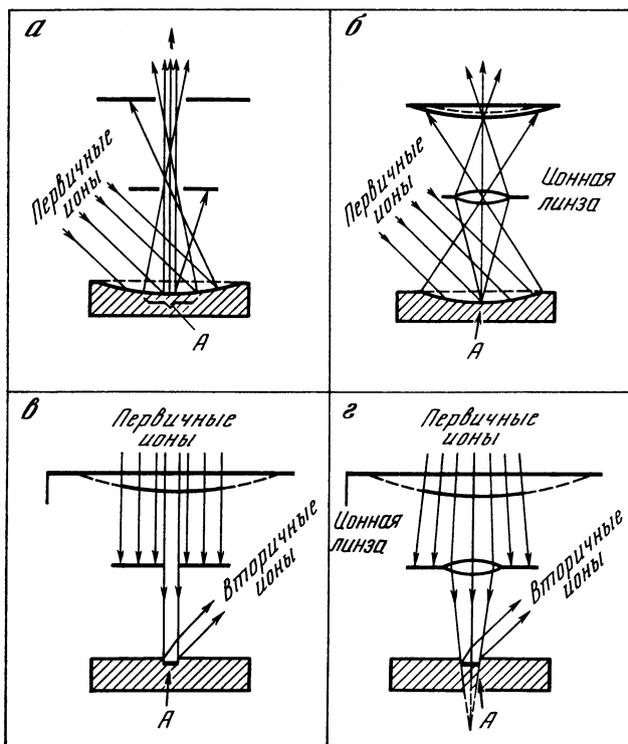


Рис.9.1. Аппаратурные методы улучшения послойного разрешения при МСВИ

А — анализируемая площадь

сканирует по анализируемой поверхности, образуя растр. Если расстояние между строками равно  $r_s$ , то однородность плотности тока за счет перекрытия профилей достигает величины менее 1% и обеспечивает однородность распыления и плоскостность дна кратера. Исключение влияния стенок кратера достигается в этом случае отключением счетчика ионов на выходе, когда ионный микропучок находится на краях растра. В результате на выход поступают ионы только из центральной части растра. Другим вариантом решения задачи является спиральное растривание, осуществляемое приложением к отклоняющим пластинам двух синусоидальных напряжений, сдвинутых по фазе на  $90^\circ$  (рис.9.3). При нарастании амплитуды  $V_d$  этих напряжений по закону  $V_d \sim Vt$  радиус спирали увеличивается и образуется круглое плоское дно кратера травления. Отключение счетчика на последних наружных витках спирали обеспечивает электронное диафрагмирование и исключение влияния стенок кратера. Таким образом, с помощью инструментальных средств можно успешно преодолеть трудности получения высокого послойного разрешения.

Физические факторы также можно достаточно эффективно кон-

тролировать. В частности, для уменьшения проникновения первичных ионов в мишень можно уменьшить их энергию и использовать тяжелые ионы. Но с уменьшением энергии ионов уменьшаются скорость распыления и выход вторичных ионов, что нежелательно, если необходимо получить высокую чувствительность анализа. При очень низких энергиях первичных ионов ( $< 500$  эВ) усиливаются эффекты дифференциального распыления и поверхностной миграции.

При определенных величинах энергии и массы первичных ионов изменение угла наклона падения уменьшает проекцию среднего пробега и увеличивает выход распыленных атомов. Если поверхность образца поворачивается относительно падающего по нормали пучка ионов на угол  $\theta$ , то коэффициент распыления увеличивается приблизительно пропорционально  $\theta$  (для  $\theta < 60^\circ$ ). Однако при этом уменьшается плотность первичного тока пропорционально  $\cos \theta$ . В результате скорость травления остается практически постоянной. Однако уменьшение проекции среднего пробега ухудшает послойное разрешение.

Простейший метод контроля равномерности распыления заключается в наблюдении за скоростью исчезновения пика вторичных ионов определенного типа при полном распылении бомбардируемой зоны эталонной моноэлементной тонкой пленки высокого структурного совершенства. Крутизна конечного спада кривой  $I_i^+(t)$  характеризует величину разрешения анализа по глубине, обусловленную неравномерностью распыления. С помощью дан-

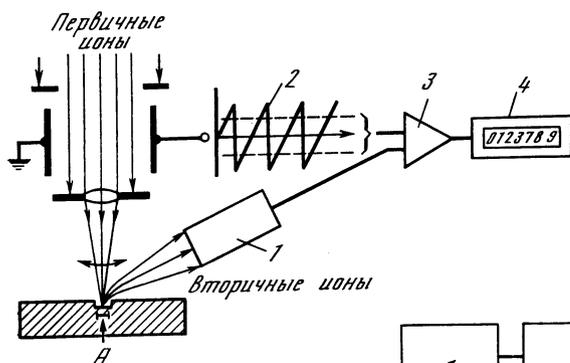
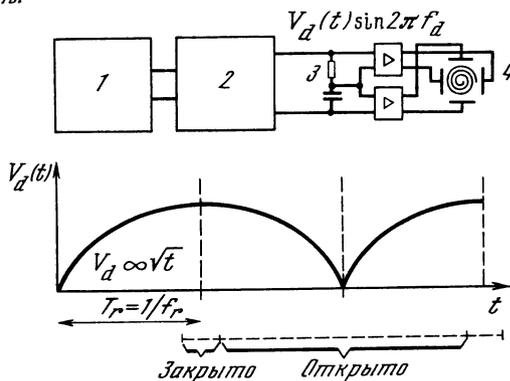


Рис. 9.2. Схема «электронной диафрагмы»

- 1 — масс-спектрометр;
- 2 — отклоняющее напряжение;
- 3 — усилитель;
- 4 — регистрирующее устройство

Рис. 9.3. Схема электронной диафрагмы при спиральной развертке

- 1 — генератор синусоидального напряжения;
- 2 — амплитудная развертка;
- 3 — фазовращатель на  $90^\circ$ ;
- 4 — отклоняющая система



ного способа можно подобрать режимы, обеспечивающие послойное разращение около 2—4% от толщины анализируемого слоя [28].

## 9.2. Исследование тонких пленок (вакуумных конденсатов)

При создании микроэлектронных приборов все чаще используются многокомпонентные металлические и полупроводниковые тонкие пленки стехиометрического или переменного состава. В этой связи для разработки технологии получения тонкопленочных композиций и при изучении их свойств важно уметь контролировать распределение элементов по толщине, а также знать, в какой мере состав исходного вещества воспроизводится в пленке. Для решения этой задачи наиболее перспективным является метод МСВИ, обеспечивающий самую высокую чувствительность при послойном разращении на уровне десятков ангстрем.

Систематическое исследование возможностей применения метода МСВИ для изучения различных процессов в тонких пленках выполнено нами в работах [4, 5, 7—9] и в работах других исследователей [3, 14—16, 19].

Известно, что структура, состав и свойства даже однокомпонентных пленок, получаемых термическим испарением, в значительной мере определяются условиями конденсации и зависят от ряда факторов, среди которых видное место занимают давление и состав остаточных газов. В процессе конденсации может происходить взаимодействие испаряемого вещества с остаточными газами. Кроме того, свеженанпыленная поверхность пленки активно сорбирует газы, образуя с ними в отдельных случаях химические соединения. Исследование действия этих факторов представляет большой практический интерес для определения физических свойств пленок. Ниже на отдельных примерах показана возможность метода МСВИ для решения этих и других задач.

**Исследование поверхностного слоя вакуумных конденсатов.** Как отмечалось ранее, при исследовании массивных мишеней в начальный момент бомбардировки ионами  $Ag^+$  наблюдается резкое увеличение интенсивности эмиссии (поверхностные пики), которая со временем распыления уменьшается и принимает стабильное

Таблица 9.2. Относительная высота (%) поверхностного пика ( $h = (I_{\text{пик}}^+ - I_{\text{ст}}^+) / I_{\text{ст}}^+$ )

Ион	Пленка							
	Al	Ti	Mn	Ni	Cu	Sn	Ta	Au
$Ag^+$	1500	3000	2200	400	2100	900	1700	30
$He^+$	0	91	880	800	550	800	300	20
$O_2^+$	0	4	1100	90	60	0	50	0

значение. При исследовании монослоев пленок Al, Ti, Mn, Ni, Cu, Sn, Ta и Au при распылении ионами  $Ar^+$ ,  $He^+$  и  $O_2^+$  с энергией 8 кэВ с плотностью тока около  $0,5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  оказалось, что поверхностные пики для пленок аналогичны наблюдаемым на кинетических кривых, которые получаются при распылении массивных металлов. В табл.9.2 приведены относительные высоты поверхностных пиков для ионов  $Me^+$  исследованных пленок при бомбардировке ионами  $Ar^+$ ,  $He^+$ ,  $O_2^+$ . Из таблицы видно, что высота поверхностного пика, как и в случае массивных металлов, является функцией атомного номера мишени и зависит от природы

Рис. 9.4. Зависимость тока ионов  $^{181}Ta^+$  от времени распыления пленки Ta ионами

1 —  $Ar^+$ ; 2 —  $O_2^+$  при давлении  $O_2$   $8 \cdot 10^{-4}$  Па; 3 —  $O_2^+$  при давлении  $O_2$   $4 \cdot 10^{-3}$  Па

$I, \text{ произв. ед.}$

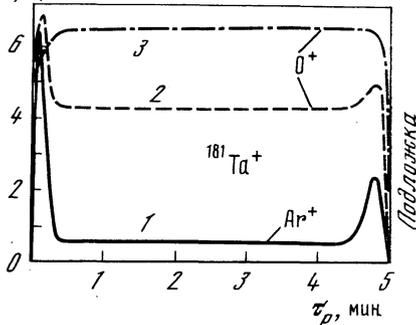
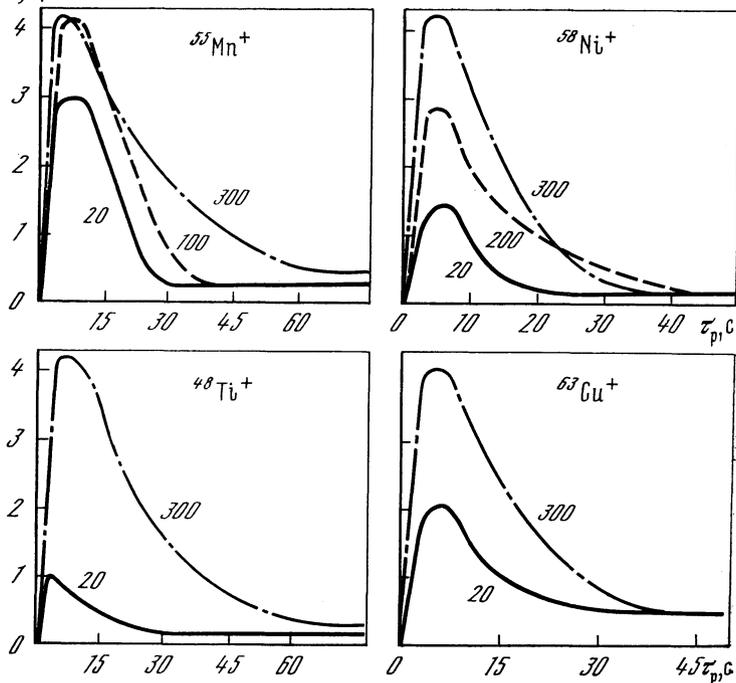


Рис. 9.5. Зависимость кинетики эмиссии вторичных ионов в начальный момент бомбардировки пленок Mn, Ni, Ti и Cu от температуры вскрытия камеры (цифры у кривых) ( $Ar^+$ , 8 кэВ)

$I, \text{ произв. ед.}$



первичного иона. Наиболее интенсивные пики характерны для металлов с высоким сродством к кислороду. Это понятно, поскольку в данном случае пики отражают способность металла к окислению. В этом плане интересно отметить, что бомбардировка ионами  $O_2^+$  приводит к существенному уменьшению величины поверхностного пика. Это связано с увеличением общего тока вторичных ионов в результате воздействия ионов кислорода на процесс окисления поверхности («химическая ВИЭ»).

На рис. 9.4 представлена зависимость тока вторичных ионов  $^{181}Ta^+$  от времени распыления пленки Ta ионами  $O_2^+$  (с парциальным давлением кислорода в области мишени  $4 \cdot 10^{-3}$  и  $8 \cdot 10^{-4}$  Па) и  $Ar^+$ . Как видно, при бомбардировке кислородом и высоком парциальном давлении поверхностный пик отсутствует, а ток эмиссии повышается. Эти данные подтверждают, что одной из главных причин появления начальных всплесков при бомбардировке ионами инертных газов является окисление верхних слоев пленок. Следовательно, высота пика характеризует степень окисления, а время стабилизации тока  $\tau_{ст}$  — толщину окисленного слоя.

На рис. 9.5 приведены результаты исследования поверхностных пиков на пленках Mn, Ni, Ti и Cu, полученных при вакуумном испарении соответствующих массивных металлов на подложку с температурой  $300^\circ C$ , в зависимости от температуры, при которой находились пленки в момент вскрытия камеры. Полученные данные наглядно показывают, что вскрытие вакуумной камеры при высоких температурах подложки ( $100—300^\circ C$ ) приводит к существенному окислению поверхности пленки. Так, например, высота всплеска тока ионов  $^{58}Ni^+$  для температур подложки 20, 200 и  $300^\circ C$  составляет соответственно 400, 990 и 1300%. Кроме того, пленки, подвергшиеся воздействию воздуха при высоких температурах подложки, окисляются на большую глубину, о чем свидетельствует увеличение времени стабилизации эмиссии.

Таким образом, исследование природы поверхностных пиков представляет самостоятельный интерес, так как их анализ дает уникальную информацию о степени окисления поверхности вакуумного конденсата. Можно изучать также кинетику этого процесса. Полезно при этом записывать и затем сопоставлять кривые  $I_i^+ = f(\tau)$  как для ионов  $Me_i^+$ , так и для вторичных ионов  $^{16}O^{\pm}$ .

**Исследование на границе пленка — подложка.** При распылении пленок ионами  $Ar^+$  и  $He^+$  в момент достижения слоев, прилегающих к диэлектрической подложке, как правило, также наблюдается значительное увеличение тока вторичных ионов основы (в дальнейшем для краткости именуемое «конечным пиком»). Относительная высота  $h$  конечных пиков в зависимости от пленки составляет 100—700%.

На рис. 9.6, а в качестве примера приведена зависимость тока ионов  $^{63}Cu^+$  от толщины пленки на ситалле при бомбардировке ионами  $Ar^+$ ,  $He^+$  и  $O_2^+$ .

При бомбардировке пленок ионами  $Ar^+$  на кривых  $I_i^+(\tau)$  отри-

цательных ионов  $^{16}\text{O}^-$ ,  $^{26}\text{C}_2\text{H}_2^-$  и  $^{35}\text{Cl}^-$  также наблюдаются поверхностный и конечный всплески, причем пики ионов  $^{26}\text{C}_2\text{H}_2^-$  и  $^{35}\text{Cl}^-$  значительно уже, чем для ионов  $\text{Me}^+$  и  $\text{O}^-$ , и несколько сдвинуты относительно последних по времени распыления (рис. 9.6, б).

Так как свеженапыленная пленка активно сорбирует газ, то наиболее загрязненными оказываются первые внутренние слои, поглощающие основную массу остаточных газов. Выделение скрытой теплоты конденсации способствует образованию химических соединений (в частности, окислов) в приподложечном слое.

Таким образом, наблюдаемое увеличение токов ионов  $\text{Me}^+$  и  $\text{O}^-$  в конце распыления обусловлено главным образом наличием окисного слоя на подложке. Конечные пики ионов  $\text{C}_2\text{H}_2^-$  и  $\text{Cl}^-$  связаны, по-видимому, с загрязнениями, адсорбированными на подложке перед напылением пленки. Следовательно, межфазные поверхности систем вакуум — пленка и пленка — подложка близки между собой по физико-химическому состоянию. Важно также отметить, что анализ конечных пиков может дать новую информацию о закономерностях адгезии вакуумных конденсатов на подложках из разных материалов.

**Полный послойный анализ.** Возможности метода МСВИ можно проиллюстрировать результатами, полученными на ряде многокомпонентных пленок.

Например, система Ni/AuGe была приготовлена следующим образом. На кристалл арсенида галлия испарением сплава эвтектического состава AuGe наносилась пленка  $\sim 5000 \text{ \AA}$ . Сверху напылялась пленка Ni толщиной примерно  $5000 \text{ \AA}$ . Полученная система отжигалась при  $480^\circ \text{C}$  в течение различных промежутков времени (15 с, 2, 5 мин). В результате этих операций пленки приобретали отличающиеся параметры. Послойный анализ показал, что изменение режимов термообработки приводит к изменению распределения компонентов по толщине пленки. На рис. 9.7 приведено послойное распределение Ni, Au, Ge и Ga в исходной и отожженной (15 с) пленке. Как видно из рисунка, отжиг приводит к диффузионному перемещению Ni в слой AuGe и Ga в пленку, в то время как Au проникает на поверхность системы.

Интерес представляют данные по систематическому исследованию формирования состава конденсатов, полученных термическим испарением сплавов системы Cu—Mn—Ni—Ti на основе меди [8]. На рис. 9.8 приведены данные по распределению всех компонентов по толщине пленок, полученных с разными скоростями осаждения. Поскольку в данном случае ток вторичных ионов прямо связан с концентрацией соответствующего элемента, можно качественно судить о степени обогащения какого-либо слоя этим элементом. Как видно из этого рисунка, при испарении сплава БрНМцТ получается пленка с неравномерным распределением элемента по толщине: поверхность ее обогащена Ni и Ti, а Mn скапливается у подложки. Основу конденсата составляет медь. Для того чтобы исключить влияние пиков, связанных с окислением,

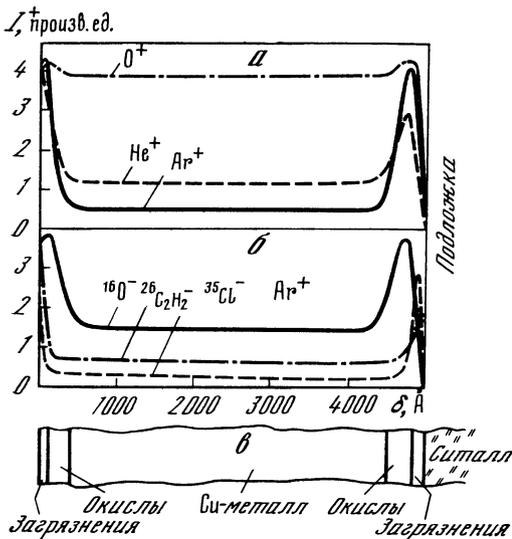


Рис. 9.6. Пленка меди  
 а — эмиссия ионов  $^{63}\text{Cu}^+$  при бомбардировке ионами  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{He}^+$ ,  $\text{O}_2^+$ ; б — эмиссия ионов  $^{16}\text{O}^-$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2^-$ ,  $^{35}\text{Cl}^-$  при бомбардировке  $\text{Ar}^+$ ; в — схема межфазных границ пленки

Рис. 9.7. Профили распределения Ni, Ge, Au и Ga в двухслойной пленке Ni/AuGe на GaAs

а — свеженанесенная пленка; б — отожженная при  $480^\circ\text{C}$ , 15 с. Первичные ионы  $\text{Ar}^+$ , 6 кэВ

Рис. 9.8. Профили распределения компонентов в пленках, полученных при испарении сплава БрНМцТ-5-2-0,1 со скоростью осаждения 18 (а) и  $68 \text{ \AA} \cdot \text{с}^{-1}$  (б). Первичные ионы  $\text{Ar}^+$ , 6 кэВ

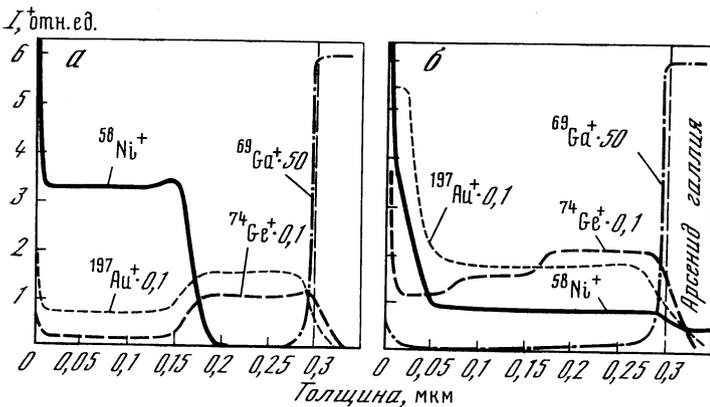


Рис. 9.7

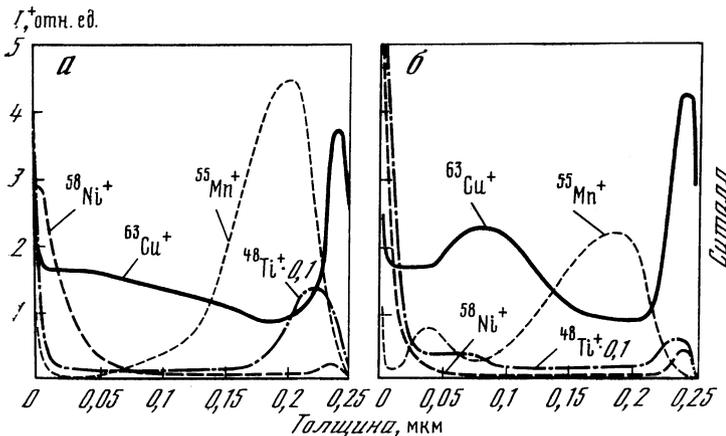


Рис. 9.8

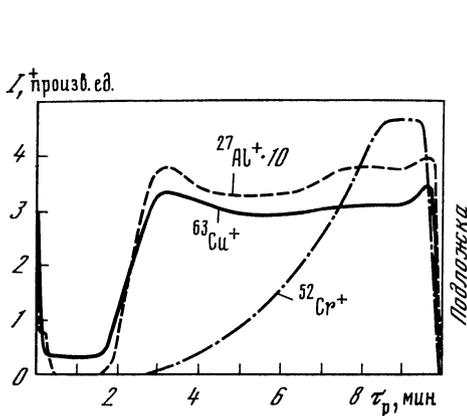


Рис. 9.9. Распределение компонентов в пленке, полученной испарением сплава Cu—Al—Cr

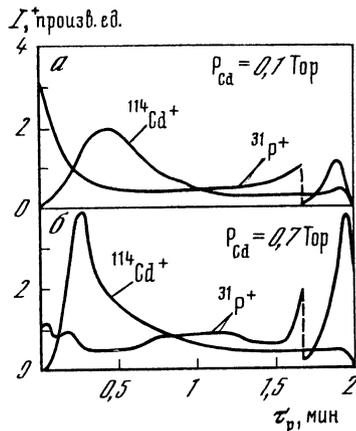


Рис. 9.10. Распределение компонентов в пленке CdP<sub>2</sub> после отжига пленки в парах кадмия с парциальным давлением 10 (а) и 70 Па (б). He<sup>+</sup>, 8 кэВ

пленки бомбардировали ионами O<sub>2</sub><sup>+</sup> при высоком парциальном давлении кислорода. На основании полученных результатов можно было сделать вывод, что при испарении такого сплава происходит его фракционирование, обусловленное значительными различиями термодинамических параметров компонентов.

Как видно из рис. 9.8, при малых скоростях осаждения Mn и Ti практически полностью испаряются в начальный момент. При увеличении скорости осаждения Mn появляется в толще пленки и на поверхности, а Ti и Ni испаряются главным образом в конце, покрывая поверхность пленки.

В связи с тем, что эмиссия вторичных ионов из фаз и химических соединений выше, чем из чистого металла, метод МСВИ можно использовать для анализа присутствия новых фаз и их распределения по толщине пленки. Для примера на рис. 9.9 представлена зависимость тока вторичных ионов компонентов пленки, полученной испарением сплава Cu—2,0% Cr—4,6% Al. Анализ этих кривых и данные по исследованию массивных образцов сплавов разной концентрации позволили установить, что в пленках образуется σ-фаза<sub>1</sub> (~35% Al), составляющая примерно 4/5 ее толщины. Поверхностный слой формируется из чистой меди. Хром не участвует в образовании фаз и практически весь расположен у подложки. Аналогичное распределение, получаемое при бомбардировке этой пленки ионами O<sub>2</sub><sup>+</sup>, подтверждает этот вывод.

**Пленки химических соединений.** Исследовались пленки различных химических соединений, полученных термическим испарением или катодным распылением, в частности соединений CdTe, CdP, PbAgAuIr, Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nd(OH)<sub>3</sub>, Me<sup>IIIBN</sup>, Nb<sub>3</sub>Sn и др. На рис. 9.10 для примера приведено распределение компонентов в пленке

$\text{CdP}_2$  после отжига ее в парах  $\text{Cd}$  с разным парциальным давлением. Видно, что при более высоком давлении паров  $\text{Cd}$  поверхность пленки сильнее насыщается  $\text{Cd}$ , а фосфор оттесняется к подложке.

Сравнительный послойный анализ нитридных пленок металлов IIIВ-группы в совокупности с другими методами исследования позволил установить образование в пленках нитрида  $\text{TiN}$ , который в массивном состоянии не был получен.

С помощью метода МСВИ можно также получить сведения о том, в какой мере стехиометрический состав исходного вещества воспроизводится в пленке и как этот состав изменяется по толщине. Если есть исходное соединение  $A_m B_n$  ( $C, 1 - C$ ), то по измеренным токам вторичных ионов легко определить стехиометрию пленки неизвестного состава  $A_x B_y$  ( $C', 1 - C'$ ) по формуле

$$C'_A = C_A / (RC_B + C_A), \quad (9.13)$$

где  $R = I_A^+ (I_B^+)' / I_B^+ (I_A^+)'$ .

Для тройной системы ( $A - B - C$ ) можно использовать такие соотношения:

$$\frac{I_{A^+}^+ I_{B^+}^+}{(I_{A^+}^+)' (I_{B^+}^+)' } = \frac{C_A C'_B}{C_B C'_A} = R, \quad \frac{I_{A^+}^+ I_{C^+}^+}{(I_{A^+}^+)' (I_{C^+}^+)' } = \frac{C_A C'_C}{C_C C'_A} = S, \quad (9.14)$$

$$C'_A + C'_B + C'_C = 1,$$

$$C'_A = C_A / (C_A + C_B R + C_C S), \quad C'_B = C_B R / (C_A + C_B R + C_C S).$$

Наиболее простой критерий сохранения стехиометрии в пленке состоит в равенстве отношений ионных токов компонентов в массивном образце и в соответствующей пленке [4].

**Анализ газовых примесей.** Метод МСВИ позволяет также проводить исследование концентрационных распределений газовых примесей по толщине тонких пленок. При этом оказалось, что для некоторых элементов ( $\text{O}$ ,  $\text{Cl}$ ) более высокая чувствительность достигается при измерении тока вторичных отрицательных ионов. Мы исследовали, например, распределение  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{O}^{+(-)}$  в пленках свинца [4],  $\text{C}^-$ ,  $\text{O}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}^+$  в пленках  $\text{Nb}$  [9],  $\text{N}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{O}^{+(-)}$  в пленках  $\text{Ge}$  и  $\text{TiN}$ . В результате установлено, в частности, существенное влияние газов остаточной атмосферы на электрофизические свойства вакуумных конденсаторов.

### 9.3. Послойный анализ имплантационных профилей

Важнейшим технологическим этапом создания приборов в современной микроэлектронике является формирование тонких поверхностных или приповерхностных слоев, содержащих дозируемые количества примесей определенного сорта. Наиболее эффективным методом создания таких слоев оказалась ионная имплантация, а наиболее эффективным методом изучения профилей полученных концентрационных распределений является МСВИ. Успех МСВИ

именно в этой области техники во многом способствовал признанию этого метода и широкому распространению приборов для МСВИ в научных исследованиях.

Для успешного решения задач послойного анализа имплантационных профилей требуется мобилизация всех возможностей МСВИ, поскольку необходимо одновременно обеспечить высочайшую концентрационную чувствительность и высокое послойное разрешение. Эти требования противоречивы, и для обеспечения возможности определения концентраций  $10^{15}$ — $10^{17}$  ат·см<sup>-3</sup> ( $10^{-6}$ — $10^{-5}$  ат.%) при послойном разрешении 20—30 Å требуется аппаратура с максимальным пропусканием тракта анализа и регистрации вторичных ионов.

Следует отметить, что узкие профили неглубокого залегания анализировать сравнительно легко, поскольку при МСВИ они соответствуют начальным стадиям распыления, когда кратер неглубок, а осевшего на стенках камеры и на электродах оптики распыленного материала мишени еще немного. Трудности возникают при анализе «хвостов» распределений. Вклад различных источников погрешности при послойном анализе имплантационных профилей схематически показан на рис.9.11, из которого видно, сколь велика роль инструментальных факторов в послойном анализе.

Типичной задачей, которая решалась во многих работах, является анализ профилей бора, имплантированного в Si или SiO<sub>2</sub>. Характерные профили распределений при имплантации с различными энергиями показаны на рис.9.12. В настоящее время накоплены обширные сведения о параметрах имплантации разнообразных элементов в простых и слоистых структурах [13, 25, 27], проведены послойные анализы с одновременным электрическим изучением МОП-структур [26] и многие другие.

Исследование профилей распределения таких важных легирующих примесей, как мышьяк и фосфор, имплантированных в кремний или в SiO<sub>2</sub>, обычно затруднено наличием масс-спектральных помех, вызванных наложением кластерных ионов материала мишени, что снижает концентрационную чувствительность определений на несколько порядков.

Частично эта проблема возникает при бомбардировке первичными ионами кислорода или при бомбардировке ионами инертных газов в присутствии кислорода с целью повышения чувствительности измерений. В этих случаях в спектре появляются ионы окислов типа  $M_n O_n^{\pm}$  со всеми возможными комбинациями  $m$  и  $n$  ( $m, n = 1, 2, 3, \dots$ ).

Интенсивность эмиссии таких ионов достаточно велика, так что анализ микропримесей становится совершенно невозможен при возникновении наложений в масс-спектре. Например, анализ мышьяка в кремнии осложняется, поскольку ион  $^{75}\text{As}^+$  имеет то же массовое число, что и ион  $^{29}\text{Si}^{30}\text{Si}^{16}\text{O}^+$ . В зависимости от ширины энергетического окна в масс-спектрометре можно получить ток ионов типа  $^{29}\text{Si}^{30}\text{Si}^{16}\text{O}^+$  такой же, как и ток ионов  $^{75}\text{As}^+$  при концентрации мышьяка  $(1 \div 2) \cdot 10^{19}$  ат·см<sup>-3</sup>.

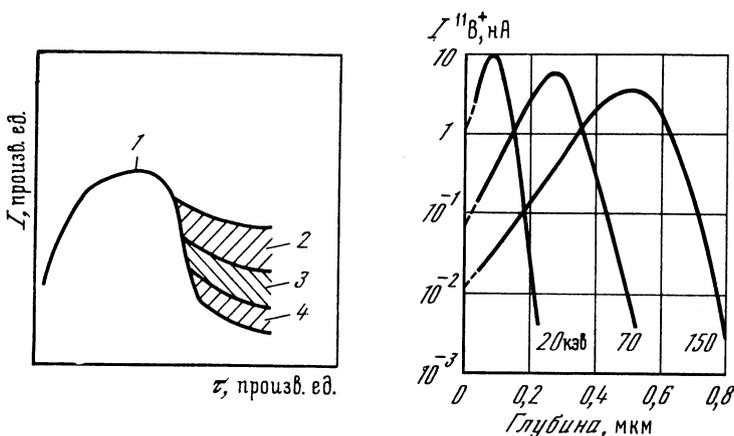


Рис. 9.11. Схема влияния различных источников погрешности при послойном анализе имплантационных профилей

1 — истинный профиль; 2 — вклад стенок кратера; 3 — вклад повторного напыления и памяти; 4 — вклад наложений в масс-спектре;  $\tau$  — время распыления;  $I$  — ток вторичных ионов

Рис. 9.12. Профили распределения концентрации бора, имплантированного в аморфный кремний с энергиями 20, 70 и 150 кэВ при дозе  $10^{15}$  см $^{-2}$ , полученные методом МСВИ

Первичные ионы  $Ar^+$ , 10 кэВ

Аналогично интерферируют ионы  $^{31}P^+$  и  $^{30}Si^1H^+$ . Последние возникают в результате адсорбции паров воды из остаточной атмосферы на поверхности образца. Даже при остаточном давлении  $4 \cdot 10^{-7}$  Па интенсивность эмиссии  $^{30}Si^1H^+$  соответствует концентрации фосфора около  $2 \cdot 10^{18}$  ат·см $^{-3}$  [22].

Разделение соответствующих дублетов требует масс-спектрального разрешения  $M/\Delta M$  порядка 4000 в случае фосфора и около 3200 для мышьяка. Естественно, что в простых установках для МСВИ получить такое разрешение невозможно, и поэтому приходится изыскивать другие способы анализа. Например, вместо ионов  $^{31}P^+$  или  $^{75}As^+$  можно измерять токи  $^{31}P^{16}O^-$  или  $^{75}As^{16}O^-$ , что позволяет получить чувствительность, достаточную для анализа концентраций на уровне  $\sim 10^{18}$  ат·см $^{-3}$  [22].

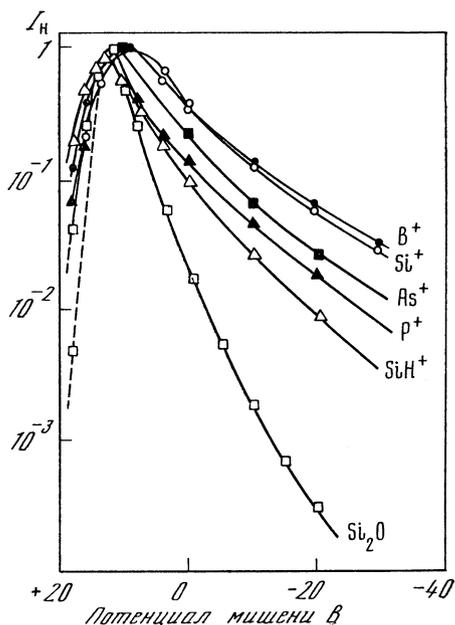
Высокую чувствительность анализа можно получить путем использования различного характера энергораспределений одноатомных и кластерных ионов. Ранее было показано, что высокоэнергетический «хвост» распределения тем меньше и ниже, чем больше атомов в кластере. Поэтому выбор энергетического «окна» в области более высоких энергий позволяет достаточно эффективно подавить кластерные ионы. В приборе типа DIDA (см. гл. 7) энергетическое окно может быть установлено путем подачи соответствующего потенциала на исследуемую мишень. Поэтому пропускание системы анализа и регистрации для ионов различных типов можно регулировать в широких пределах. Эффективность такого метода иллюстрируется рис. 9.13 [22]. Как видно из рисунка, максималь-

ное пропускание квадруполя соответствует потенциалу мишени  $\sim 2$  В. Однако в этом случае при бомбардировке кремниевой мишени ионами  $O_2^+$  с энергией 12 кэВ можно определить концентрацию мышьяка не меньшую, чем  $10^{19}$  ат·см $^{-3}$ , даже при вычитании фона  $Si_2O^+$ . При энергопропускании системы, соответствующем потенциалу мишени 25 В, отношение токов ионов  $As^+$  и  $Si_2O^+$  увеличивается на два порядка, указывая на соответствующий выигрыш в чувствительности определения мышьяка.

Использование приемов дискриминации ионов по энергии в случае фосфора менее эффективно, поскольку «хвост» энергораспределения  $^{30}Si^+H^+$  спадает не так быстро, как в случае  $Si_2O^+$ . Однако и для послойного анализа фосфора в кремнии удается существенно улучшить чувствительность, доведя порог определения до нескольких единиц на  $10^{17}$  ат·см $^{-3}$ .

Значительный интерес представляет послойный анализ концентрационных распределений инертных газов в твердых телах, имплантированных искусственно или в результате естественной бомбардировки, как это наблюдается, например, в результате действия солнечного ветра на частицы лунного реголита. Применение стандартной методики послойного анализа методом МСВИ не дает в этом случае надежных результатов, поскольку эффективность ионизации имплантированных инертных газов очень низка. Оценка, произведенная в [31], показывает, что для гелия вероятность ионизации в МСВИ составляет  $\sim 10^{-10}$ , а для аргона  $\sim 10^{-6}$ . Поэтому при использовании обычной техники можно определять минимальные концентрации на уровне  $10^{-2}\%$ , что примерно на два порядка выше, чем максимальная поверхностная концентрация аргона в образцах естественного происхождения, например в лунном реголите, а для гелия и неона ситуация еще менее благоприятна.

Преодолеть эту трудность можно путем использования комбинированной техники, сочетающей освобождение имплантированных газов в результате ионной бомбардировки, последующую ио-



**Рис. 9.13.** Нормализованные кривые распределений вторичных ионов, эмиттированных из кремниевой мишени, однородно легированной бором, фосфором или мышьяком

$I_n$  — нормализованная интенсивность

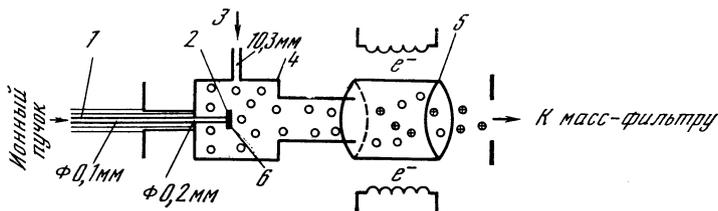


Рис. 9.14. Схема газового ионного зонда

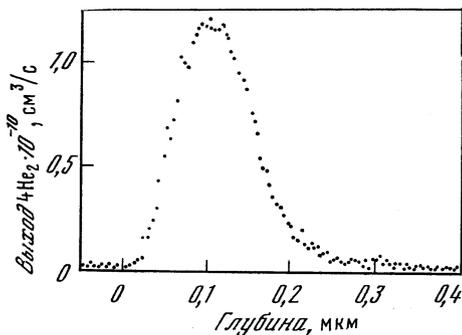


Рис. 9.15. Кривая распределения  ${}^4\text{He}$  в поверхности лунного стекла  
Стекло 76501; скорость распыления 10 Å/с [31]

низацию освобожденного газа электронным ударом и анализ полученных ионов с помощью масс-спектрометра. Схема такого устройства, названного авторами «газовый ионный зонд» [31], показана на рис. 9.14.

Ионный пучок 1 бомбардирует мишень 2, помещенную в камеру 4, куда напускают нейтральный газ для калибровки. Распыленные атомы и молекулы термализуются в результате взаимодействия со стенками камеры и поступают в камеру 5, где осуществляется ионизация электронным ударом. Полученные ионы затем поступают в масс-спектрометр.

Для обеспечения корректных результатов важен правильный выбор размеров камеры и отверстий в ней. Этот выбор осуществляется на основе следующих соображений. Поток газа из мишени 6 в камеру ионизатора должен значительно превосходить его утечку через отверстия для первичного ионного пучка и для напуска калибровочного газа. Поэтому первичные ионы вводят через диафрагму диаметром 200 мкм, а эталонный газ — через диафрагму 3 диаметром 300 мкм. В то же время камера бомбардировки и камера ионизации сообщаются через отверстие диаметром 3 мм. В результате через малые отверстия теряется лишь около 1,5% выделившегося из образца газа.

С другой стороны, время  $\tau$  пребывания освобожденных из мишени газов в камере 4 должно быть достаточно малым, чтобы не ограничивать послойное разрешение концентрационных измерений. Очевидно, что при большем отношении площади выходного отверстия к объему камеры  $V$  время  $\tau$  будет меньше. При  $V = 1 \text{ см}^3 \tau \sim 10^{-3} \text{ с}$  для  ${}^{40}\text{Ar}^+$ . Это означает, что измеренные ионные токи на выходе масс-спектрометра должны следовать за выделе-

нием газа из мишени с постоянной времени порядка 1 мс, т. е. послойное разрешение определяется самим процессом распыления.

Пример послойного газового анализа показан на рис.9.15 [31]. Измерялось распределение  $^4\text{He}$  в поверхности лунного стекла, доставленного на Землю экспедицией «Аполлон-17». Как видно из рисунка, послойное разрешение и концентрационная чувствительность оказываются достаточными для детального анализа характера распределения газов в разнообразных объектах.

Послойный анализ методом МСВИ широко применяется также для решения различных задач физики металлов и материаловедения. Так, обширный цикл работ был выполнен по изучению взаимодействия паров лития с моно- и поликристаллическими тугоплавкими металлами, в частности с вольфрамом и молибденом [32]. Во всех случаях МСВИ оказалась чрезвычайно эффективной и позволила получить ряд новых результатов.

Кроме описанных в настоящей главе применений послойного анализа, перспективным представляется использование его для исследования сегрегаций на границах зерен, но не в обычном варианте, когда граница вскрывается и исследуется состав поверхности излома, а путем послойного анализа закрытой границы. Для реализации этой методики подбирают подходящий бикристалл, затем срезают и сполIROвывают один из кристаллов так, чтобы наружная поверхность проходила параллельно границе на расстоянии нескольких микрометров, а затем ионным пучком протравливают оставшийся материал и проходят границу, определяя состав ее окрестности. В этом случае не сказывается взаимодействие с атмосферой остаточных газов, механические воздействия и нарушения структуры, неизбежные при вскрытии границы путем разрушения объекта.

## Глава десятая

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НА ПОВЕРХНОСТИ

### 10.1. Исследование адсорбции и катализа

В предыдущих главах было показано, что эмиссия вторичных ионов сильно зависит от состояния поверхности. Это обстоятельство позволило успешно применить МСВИ для изучения различных процессов, протекающих на поверхности в результате ее взаимодействия с окружающей атмосферой. К таким процессам в первую очередь относятся адсорбция, катализ и окисление.

Поскольку на начальных стадиях этих процессов основные события происходят в первом монослое, то принципиальным моментом является знание элементного и химического состава именно этого монослоя. Такие методы, как оже-электронная спек-

троскопия (ОЭС) или фотоэлектронная спектроскопия (ФЭС), позволяют получить прямые сведения об элементном составе, но только косвенные — о наличии и характере химических соединений (по химическим сдвигам). В то же время МСВИ позволяет получить широкий ассортимент данных о наличии различных соединений и о динамике их взаимодействия друг с другом и с изучаемой поверхностью.

Анализ первых монослоев и изучение их химического состояния выполняют методом МСВИ в так называемом статическом режиме, сущность которого состоит в следующем. В процессе ионной бомбардировки происходит распыление исследуемой поверхности. Если  $\theta$  — относительное покрытие поверхности первым монослоем, то для изменения  $\theta$  во времени  $t$  получим

$$\frac{d\theta(t)}{dt} = -\frac{N_0 S}{N} \theta(t), \quad (10.1)$$

где  $N_0$  — количество первичных ионов, падающих на  $1 \text{ см}^2$  поверхности в единицу времени;  $S$  — коэффициент распыления, атом/ион;  $N$  — число атомов на  $1 \text{ см}^2$  монослоя.

Интегрирование дает временную зависимость вида

$$\theta(t) = \exp(-t/T), \quad (10.2)$$

где  $T = N/N_0 S$ . За время  $T$  степень покрытия уменьшается в  $e$  раз. Расчет показывает, что при плотности тока первичных ионов  $10^{-9} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$  и  $S = 10$  атом/ион время оказывается порядка  $10^5 \text{ с}$ , т. е. монослой сохраняется в течение нескольких часов, и режим наблюдения можно назвать статическим. Такой термин впервые ввел Беннингховен [1]. Я. М. Фогель критиковал разделение МСВИ на статическую и динамическую, считая такое разделение принципиально неверным, поскольку при ионной бомбардировке всегда происходит разрушение объекта, т. е. процесс всегда динамичен [2]. Тем не менее термин употребляется, и в современной литературе, как правило, МСВИ поверхности на уровне монослоев считается статической и иногда специально обозначается SSIMS (static secondary ion mass spectroscopy).

Выполнение условия (10.2) является индикатором наличия монослойного покрытия. Если построение зависимости натурального логарифма вторичного ионного тока адсорбата от времени приводит к получению прямой линии, то, следовательно, покрытие не превышает монослоя [3].

Первые работы по применению МСВИ для изучения процессов адсорбции, катализа, окисления и коррозии были выполнены в 60-х годах в лаборатории Я. М. Фогеля [4—10]. Ниже рассмотрены примеры, характеризующие аналитические возможности МСВИ при исследовании адсорбции и катализа.

**Адсорбция кислорода на поверхности молибдена.** Анализ процесса осуществлялся методом МСВИ при бомбардировке молибденовой мишени ионами  $\text{Ar}^+$  с энергией 4 кэВ и плотностью тока примерно  $10^{-7} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ , т. е. в «статическом режиме» [11]. Парциальное

давление кислорода в остаточном газе варьировали от  $4 \cdot 10^{-6}$  до  $10^{-4}$  Па при температуре молибденовой ленты от 300 до 1900 К. При 2000 К в масс-спектре вторичных ионов отсутствовали все ионы, кроме  $\text{Mo}^+$ , что свидетельствует о чистоте поверхности мишени. Затем температуру снижали до некоторого заранее выбранного значения и при этом изучали изотермы вторичного ионного тока  $I_i^+(t)$  для ионов  $\text{O}^+$ ,  $\text{O}_2^+$  и ионов окислов молибдена. Началом отсчета времени при получении кривых  $I_i^+(t)$  считали момент достижения молибденовой лентой заданной температуры. Время охлаждения ленты от 2000 до 500 К не превышало 20 с. При адсорбции кислорода остаточного газа на поверхности ленты, имевшей температуру не ниже 1300 К в масс-спектре вторичной эмиссии, помимо ионов  $\text{Mo}^+$ , выбиваемых из мишени, наблюдались только ионы  $\text{O}^+$ . Это обстоятельство позволяет предположить, что адсорбция кислорода на поверхности молибдена сопровождается диссоциацией адсорбируемых молекул кислорода на атомы. Кривая  $I_i^+(t)$  для ионов  $\text{O}^+$  отображает при этом кинетику накопления атомарного кислорода на поверхности молибдена. При этом оказалось, что насыщение процесса достигается примерно за 6 мин, затем возникает адсорбционное равновесие, и покрытие после этого не изменяется.

Кривые  $I_i^+(t)$ , полученные при различных давлениях кислорода и высоких температурах мишени, отличаются друг от друга тем, что промежуток времени, необходимый для достижения насыщения, тем меньше, чем больше давление кислорода. При взаимодействии кислорода с поверхностью молибдена при более низких температурах, помимо эмиссии ионов  $\text{O}^+$ , наблюдается эмиссия ионов  $\text{O}_2^+$  и многих окислов молибдена. Изотермы  $I_i^+(t)$  для ионов всех окислов молибдена аналогичны и начинаются в один и тот же момент времени, причем существенно позже, чем эмиссия ионов атомарного кислорода. Эмиссия ионов  $\text{O}_2^+$  начинается одновременно с эмиссией ионов окислов. Это означает, что процессы адсорбции кислорода на поверхности молибдена и его окисление начинаются неодновременно. Существует промежуток времени (латентный период), в течение которого на поверхности молибдена происходит только накопление хемосорбированного атомарного кислорода. При дальнейшем взаимодействии кислорода, поступающего из газовой фазы, с хемосорбированным слоем атомарного кислорода на поверхности образуются окислы. Достижение насыщения на изотермах соответствует образованию двумерной пленки окислов. Дальнейшее изменение состава и структуры этой пленки соответствует развитию процессов окисления и рассмотрено в следующем подразделе.

Другой типичный подход к изучению начальных стадий адсорбции и окисления состоит в следующем. Первоначально тщательно очищают образец путем ионного травления и прогрева и добиваются получения атомно-чистой поверхности. Затем в камеру выпускают кислород при фиксированном парциальном давлении

(например,  $10^{-5}$  Па) и производят экспозицию в течение определенного времени. Экспозицию измеряют в ленгмюрах ( $1 \text{ L} = 1,33 \cdot 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{с}$ ). Затем снимают спектры в статическом режиме МСВИ и расшифровывают их с целью выделения характерных пиков соответствующих окислов. На рис. 10.1, взятом из [12], показаны полученные Беннингховеном зависимости токов ионов различных окислов молибдена от величины экспозиции чистой поверхности молибдена в кислороде. Из рисунка видно, что все токи ионов достигают насыщения, по уровню которого произведена нормировка всех кривых. При этом токи ионов с меньшим содержанием кислорода, например  $\text{MoO}_2^-$ , образующиеся из низших окислов, достигают насыщения при меньших экспозициях в кислороде, чем ионы с большим содержанием кислорода ( $\text{MoO}_3^-$ ). Оказалось

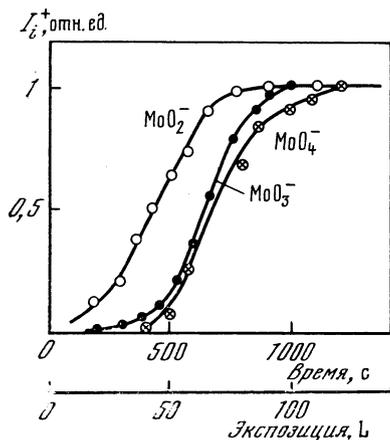


Рис. 10.1. Зависимость токов ионов различных окислов молибдена от экспозиции чистой поверхности молибдена в кислороде при давлении  $10^{-7}$  Тор

также, что величины токов зависят от дозы, но в статическом режиме МСВИ не зависят от времени.

После экспозиции примерно 100L все вторичные ионные токи не зависят от экспозиции, т. е., по-видимому, образуется насыщенный слой с определенной степенью покрытия и стехиометрией. Подобные результаты, полученные для Мо и многих других металлов [13—16], приводят к заключению, что при напуске кислорода образуются слои металл — окисел с различными структурами. Каждая из этих структур дает вторичные молекулярные ионы с определенным соотношением интенсивностей, которые и образуют характеристические спектры [17] (по английской терминологии «fingerprinth spectra» — спектры типа отпечатков пальцев).

Например, после экспозиции хрома в кислороде 50—100 L образуется монослой окисла хрома, который характеризуется эмиссией  $\text{CrO}_2^-$ . Атомы хрома в этом ионе имеют слабую положительную валентность. После больших экспозиций образуется другая окисная структура, характеризующаяся эмиссией ионов  $\text{CrO}^+$ . Вероятность эмиссии положительных вторичных ионов из такого соединения возрастает с ростом положительной валентности атомов хрома. Подобное увеличение валентности должно приводить к химсдвигам в спектре оже-электронов, что и наблюдается для Та и V. Как видим, по сравнению с ранними работами Фогеля и сотрудников [5, 18] измерения выполняются в более чистых условиях, однако в остальном идеология экспериментов осталась неизменной.

**Каталитические реакции.** Весьма перспективными представляются приложения метода МСВИ к изучению гетерогенных каталитических реакций на поверхности твердых тел [4, 10]. Методика таких исследований впервые разработана Я. М. Фогелем с сотрудниками и основана на наблюдении за изменением во времени интенсивности эмиссии вторичных ионов синхронно с масс-спектрометрическим анализом состава газовой атмосферы, окружающей бомбардируемый образец [19—23].

В качестве примера применения МСВИ к изучению каталитических процессов рассмотрим результаты исследования разложения и синтеза аммиака на железе [22, 23].

Катализатор, на котором изучались эти процессы, представлял собой полосу чистого железа (99,99%). Наблюдение за ходом реакции осуществлялось в процессе исследования зависимости от температуры катализатора количества ионов  $\text{NH}_3^+$ ,  $\text{H}_2^+$  и  $\text{N}_2^+$ , возникающих при ионизации аммиака электронным ударом. При этом было установлено, что на поверхности предварительно необработанного железного катализатора реакция разложения аммиака не происходит.

При исследовании масс-спектра вторичных ионов, выбитых из поверхности необработанного железного катализатора, обнаружено большое число пиков, связанных с наличием на поверхности кислорода и окислов железа. Наблюдались ионы  $^{16}\text{O}^+$ ,  $^{32}\text{O}_2^+$ ,  $^{56}\text{Fe}^+$ ,  $^{72}\text{FeO}^+$ ,  $^{88}\text{FeO}_2^+$ ,  $^{112}\text{Fe}_2^+$ ,  $^{128}\text{Fe}_2\text{O}^+$ ,  $^{144}\text{Fe}_2\text{O}_2^+$ ,  $^{160}\text{Fe}_2\text{O}_3^+$ ,  $^{176}\text{Fe}_2\text{O}_4^+$ ,  $^{200}\text{Fe}_3\text{O}_2^+$ ,  $^{216}\text{Fe}_3\text{O}_3$ ,  $^{232}\text{Fe}_3\text{O}_4^+$ , причем в разных соотношениях они наблюдаются в температурном интервале от 20 до 800° С. Как полагают, именно наличие окислов дезактивирует железный катализатор по отношению к реакции разложения аммиака. Проконтролировать это предположение можно, проведя восстановление поверхности. С этой целью железная полоска прогревалась в течение 4 ч в водороде при давлении порядка нескольких сотен паскалей. После такой обработки при температурах выше 500° С окислы железа не были обнаружены. Результатом явилась ярко выраженная активность железного катализатора по отношению к реакции разложения аммиака в атмосфере с парциальным давлением водорода на уровне  $10^{-2}$  Па.

На том же железном катализаторе проведены исследования синтеза аммиака методом МСВИ. Установлено, что железо, катализирующее разложение аммиака, активно и в процессе синтеза. Об этом можно судить по изобарам  $I_i^+(t)$  для ионов  $\text{NH}_3^+$ . Уже при температуре 200° С на поверхности железа появляется соединение  $\text{NH}_3$ . При последующем повышении температуры катализатора покрытие его поверхности молекулами  $\text{NH}_3$  достигает максимума в области примерно 400° С, а затем монотонно уменьшается.

Элементарные процессы на поверхности катализатора могут быть поняты на основе анализа температурных зависимостей выхода ионов  $\text{NH}_3^+$ ,  $\text{NH}_2^+$ ,  $\text{NH}^+$ , характеризующих молекулу  $\text{NH}_3$

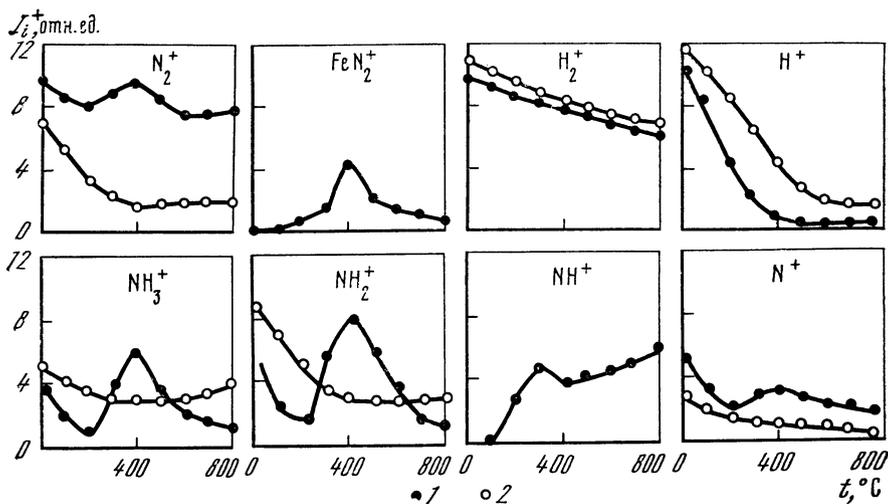


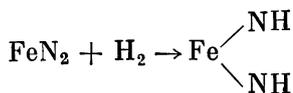
Рис. 10.2. Зависимость  $I_i^+(t)$  для вторичных ионов активного (1) и неактивного (2) катализаторов в смеси азота и водорода при  $P_{N_2} = 2 \cdot 10^{-3}$  Па и  $P_{H_2} = 6 \cdot 10^{-3}$  Па

и ее осколки, а также ионов  $H_2^+$ ,  $H^+$ ,  $N_2^+$ ,  $N^+$ , характерных для молекул реагирующих газов и их осколков. Как выяснилось в процессе эксперимента, при реакции синтеза аммиака с поверхностью катализатора выбиваются ионы  $FeN_2^+$ . Для выхода этих ионов была также построена температурная зависимость. Кроме того, для ионов  $NH_3^+$  и  $FeN_2^+$  были построены зависимости интенсивности их эмиссии от давления азота и водорода.

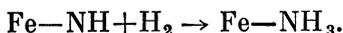
Все перечисленные зависимости приведены на рис. 10.2. Анализ температурных зависимостей эмиссии ионов  $N_2^+$ ,  $N^+$ ,  $H_2^+$  и  $H^+$  показывает, что диссоциация молекул  $N_2$  и  $H_2$  на атомы не происходит. Форма кривой для ионов  $N_2^+$  свидетельствует о том, что эти ионы выбиваются как из адсорбированных молекул  $N_2$ , так и из молекул нитрида  $FeN_2$ . Рост интенсивности эмиссии ионов  $N_2^+$  при температурах выше  $600^\circ C$  связан с увеличением степени покрытия поверхности катализатора молекулами  $N_2$ , образующимися в реакции разложения аммиака.

Одинаковый ход кривых  $I_i^+(t)$  для ионов  $NH_3^+$  и  $FeN_2^+$  позволил сделать предположение о том, что образование нитрида железа  $FeN_2$  является первой стадией реакции синтеза аммиака. Заключение о второй стадии этой реакции сделано на основании сопоставления кривых  $I_i^+(t)$  для ионов  $NH_3^+$ ,  $NH_2^+$  и  $NH^+$ . Отношение  $I_{NH_2^+}^+/I_{NH_3^+}^+$  в интервале температур  $20-800^\circ C$  не зависит от температуры катализатора. Следовательно, ион  $NH_2^+$  можно считать осколком молекулы  $NH_3$ . Однако отношение  $I_{NH^+}^+/I_{NH_3^+}^+$  изменяется с изменением температуры катализатора во всем интервале темпе-

ратур 20—800° С. Это может означать, что молекулы NH<sub>3</sub> являются не единственным источником ионов NH<sup>+</sup>. Другим источником ионов, как полагают, может быть только радикал NH, возникающий в результате реакции



С этих позиций форма кривой  $I_i^+(t)$  для ионов NH<sup>+</sup> объясняется следующим образом. При температурах 100—400° С определяющее влияние на ход кривой оказывают комплексы Fe—NH и молекулы NH<sub>3</sub> на поверхности катализатора. В указанном интервале температур ионы NH<sup>+</sup> выбиваются только из этих частиц. На основании анализа кривых, представленных на рис. 10.2, сделано заключение, что третья стадия синтеза аммиака осуществляется по реакции



Зависимость характера кривых от давления также позволяет сделать некоторые выводы. Так, установлено, что покрытие катализатора молекулами нитрида FeN<sub>2</sub> с повышением давления азота достигает насыщения. Аналогичное обстоятельство наблюдается и для зависимости покрытия поверхности катализатора молекулами NH<sub>3</sub>. В то же время выход аммиака линейно возрастает с повышением давления водорода. Таким образом, применение МСВИ позволило сделать заключение о механизме синтеза аммиака на железе.

В дальнейшем аналогичные приемы позволили разным авторам с успехом исследовать другие каталитические реакции и решить немало задач теории и практики катализа и контроля технологических процессов.

## 10.2. Изучение окисления металлов

Коррозионные процессы, в частности окисление металлов, существенно отличаются от каталитических тем, что они протекают сначала в первом монослое, а затем благодаря диффузии реагирующих частиц распространяются в глубь металла, в результате чего образуется окисленный слой значительной толщины.

Процессы окисления металлов были предметом многочисленных исследований [24]. Однако раньше, как правило, эти процессы изучались на такой стадии, когда толщина окисной пленки на поверхности металла составляла более нескольких десятков монослоев, поскольку существовавшие методы изучения коррозии не давали возможности изучать начальную стадию окисления, т. е. стадию образования поверхностных химических соединений.

Современная методика исследования процессов окисления и коррозии на основе МСВИ разработана Я. М. Фогелем [4, 10] и успешно реализована в работах его лаборатории [5—8, 17, 25—

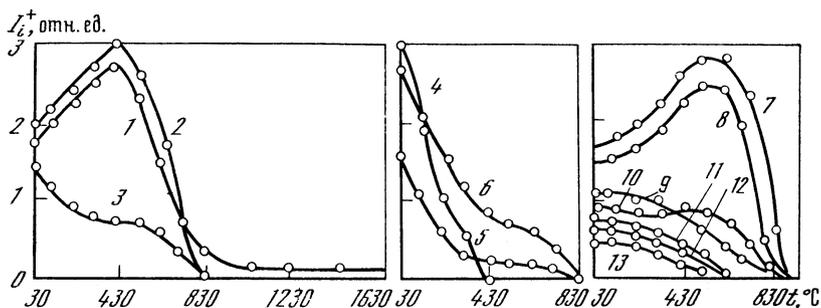


Рис. 10.3. Зависимость  $I_i^+(t)$  при  $P_{O_2} = 3 \cdot 10^{-6}$  Па для вторичных ионов  
 1 —  $Mo^+$ ; 2 —  $MoO^+$ ; 3 —  $MoO_2^+$ ; 4 —  $MoO_2^-$ ; 5 —  $MoO_5^-$ ; 6 —  $MoO_2^-$ ; 7 —  $Mo_2^+$ ; 8 —  $Mo_2O^+$ ;  
 9 —  $Mo_2O_2^+$ ; 10 —  $Mo_2O_3^+$ ; 11 —  $Mo_2O_4^+$ ; 12 —  $Mo_2O_5^+$ ; 13 —  $Mo_2O_6^+$

27]. Основой методики является изучение масс-спектра вторичных ионов, выбиваемых из исследуемой поверхности при различных температурах мишени, в зависимости от природы и давления газовой среды, в которой находится эта мишень.

В качестве конкретного примера рассмотрим результаты исследования окисления молибдена, выполненные под руководством Я. М. Фогеля [17] и представляющие интерес с методической точки зрения. Для бомбардировки использовали ионы  $Ag^+$  с энергией 4 кэВ и плотностью тока  $5 \cdot 10^{-7}$  А·см<sup>-2</sup>. В масс-спектре вторичных ионов, выбитых из поверхности молибденовой мишени при комнатной температуре, наблюдали положительные и отрицательные ионы молибдена и его окислов:  $Mo^+$ ,  $MoO^+$ ,  $MoO^-$ ,  $MoO_2^+$ ,  $MoO_2^-$ ,  $Mo_2^+$ ,  $Mo_2O^+$ ,  $Mo_2O_2^+$ ,  $Mo_2O_3^+$ ,  $Mo_2O_4^+$ ,  $Mo_2O_5^+$ ,  $Mo_2O_6^+$ . Было установлено, что интенсивность эмиссии этих ионов изменяется при изменении температуры молибденовой ленты и давления кислорода. На рис. 10.3 приведены зависимости  $I_i^+(t)$  для всех исследованных ионов окислов молибдена, полученные при взаимодействии кислорода остаточного газа с поверхностью молибдена. Поверхность мишени предварительно очищали от адсорбированных частиц и окислов прогревом до 1900 К. При этой температуре наблюдались только вторичные ионы  $Mo^+$ , выбиваемые из поверхности чистого металла. Затем температуру снижали до заранее выбранного значения и величину токов  $I_i^+$ , соответствующих равновесному состоянию окисной пленки на поверхности молибдена и полученных из кинетических кривых  $I_i^+(t)$  ( $t$  — время адсорбции кислорода), использовали для построения этих зависимостей.

Непосредственно по масс-спектру нельзя судить о составе окисной пленки на поверхности молибдена, поскольку в масс-спектре наряду с ионами молекул окислов молибдена содержатся осколочные ионы, образующиеся в результате диссоциации исходной молекулы при взаимодействии с первичными ионами. Однако, ана-

лизируя зависимости  $I_i^+(t)$  для различных типов ионов, можно достаточно точно определить состав окисной пленки.

В статическом режиме МСВИ количество молекул какого-либо окисла  $n_i$  практически не зависит от времени бомбардировки и является лишь функцией температуры и давления. Поскольку показано, что коэффициент ионизации  $\alpha_i$  не зависит от температуры, то ток вторичных ионов  $I_i^+$  будет простой функцией  $n_i$  и  $\alpha_i$ :

$$I_i^+ = \alpha_i n_i(p, t), \quad (10.3)$$

и общий вторичный ионный ток  $I^+$  будет линейной суперпозицией всех ионных токов:

$$I^+ = \sum_{(i)} \alpha_i n_i(p, t). \quad (10.4)$$

Если два типа вторичных ионов происходят из молекул одного и того же поверхностного соединения с концентрацией  $n_i(p, t)$ , то отношение токов этих ионов не должно зависеть от температуры, поскольку  $I_1^+(t) = \alpha_1 n(p, t)$ ,  $I_2^+(t) = \alpha_2 n(p, t)$  и

$$I_1^+(t)/I_2^+(t) = \alpha_1/\alpha_2 = \text{const}. \quad (10.5)$$

В этом случае ход кривых температурных зависимостей для ионов, происходящих из одного и того же поверхностного соединения, должен быть одинаков. Эти соображения используются при анализе состава окислов, который целесообразно начинать с самых тяжелых ионов, обнаруженных в спектре. Подобие хода кривых  $I_i^+(t)$  для более легких ионов показывает, что эти ионы являются ионами осколков более крупных молекул и должны быть исключены из самостоятельного рассмотрения. Например, из анализа кривых, приведенных на рис. 10.3, следует, что на поверхности молибдена присутствуют окислы  $\text{Mo}_2\text{O}_6$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{O}_3$  и  $\text{Mo}_2\text{O}$ .

Описанная методика в дальнейшем была использована для анализа окисления молибдена при больших давлениях кислорода, для анализа взаимодействия кислорода с вольфрамом и ниобием, серебром, железом, бериллием, арсенидом галлия и другими металлами, сплавами, полупроводниками и их соединениями.

Наблюдение за температурным ходом кривых  $I_i^+(t)$  является основой для группировки ионов разных структур в характеристические для данного высшего соединения спектры. Другим методом является сравнение спектров МСВИ, полученных от поверхностных окислов и соответствующих монолитных образцов окислов известного состава.

Изучение различных окислов хрома в виде монолитных образцов или тонких пленок показало следующее [12]:

1) масс-спектры различных окислов хрома содержат ионы одинаковых фрагментов. Конкретное соединение характеризуется типичными соотношениями распространенностей этих осколочных ионов, отражающими характер окружения атома в решетке, сорт

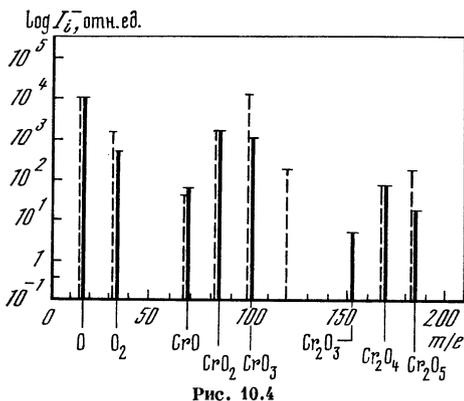


Рис. 10.4

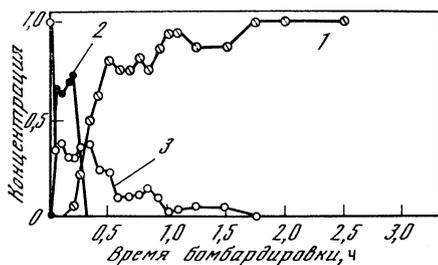


Рис.10.6

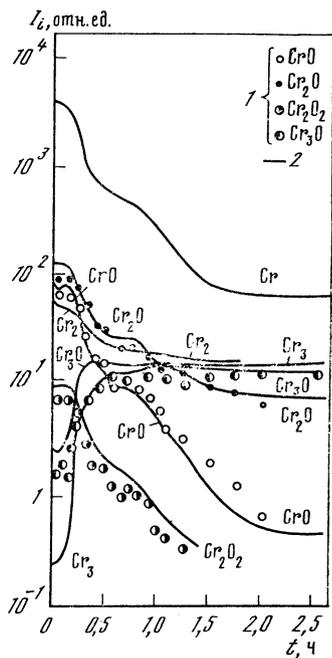


Рис. 10.5

**Рис. 10.4.** Характеристические спектры отрицательных вторичных ионов монолитного окисла  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (сплошные линии) и окисленного хрома (штриховые линии)

**Рис. 10.5.** Изменение структуры масс-спектра по глубине при анализе окисного слоя на поверхности хрома

1 — расчетные данные; 2 — измеренные

**Рис. 10.6.** Масс-спектр (рис. 10.5), конвертированный в профили распределения различных окислов хрома по их характеристическим спектрам

1 — Cr; 2 — CrO; 3 —  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

и число ближайших соседей, силы связи, энергию диссоциации, электронную конфигурацию и т. д.;

2) при энергии первичных ионов порядка нескольких килоэлектронвольт отношение концентраций Cr и O в ионах фрагментов не отражает непосредственно стехиометрический состав исходного соединения. Однако при использовании первичных ионов с энергией несколько сотен электронвольт наблюдается прямая корреляция между составом осколочных ионов и размещением атомов в решетке [28];

3) принципы суперпозиции характеристических спектров, используемые в газовой масс-спектрометрии, применимы и в МСВИ.

В результате применения этих закономерностей интерпретация обычно сложных спектров МСВИ поверхности существенно упрощается. Например, на рис. 10.4 показано наложение характерис-

тических спектров МСВИ монолитного образца  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (сплошные линии) и окисленного хрома (штриховые линии) [12]. Видно достаточно хорошее совпадение относительных интенсивностей эмиссии осколочных и других ионов, что дает основание для распознавания присутствия данного типа окисла в спектре окисного соединения неизвестного состава.

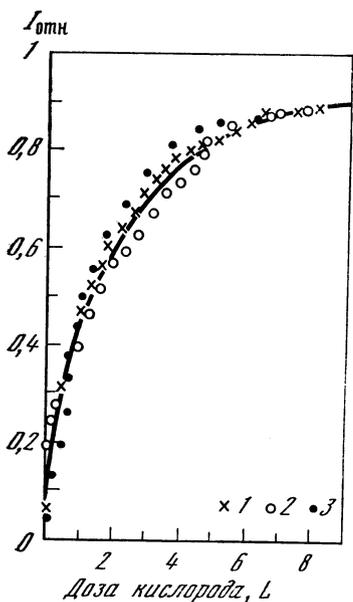
Иллюстрацией применения этого метода могут служить данные, приведенные на рис. 10.5 и 10.6 [12]. Как видно из рис. 10.5, при анализе окисленной поверхности хрома масс-спектр очень сложен. В процессе бомбардировки некоторые пики возрастают на несколько порядков, другие столь же сильно уменьшаются. Заключение об изменении послойного стехиометрического состава сделать в этом случае практически невозможно. Однако если предположить, что этот анализируемый слой состоит из трех различных окислов хрома, каждый из которых имеет свой характеристический спектр, то этот пучок линий можно успешно расплести. В результате разложения всего спектра на характеристические оказалось, что состав поверхностного слоя характеризуется наличием чистого хрома и двух окислов  $\text{CrO}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , которые распределяются по толщине окисленного слоя так, как показано на рис. 10.6.

Следует отметить, что упрочение метода МСВИ в исследованиях адсорбционных явлений и окисления происходило совсем не просто. Многие исследователи предпочитали традиционные методы вспышки (термостимулированной десорбции) или более привычные методики фотоэлектронной спектроскопии или же-электронной спектроскопии. Поэтому большое значение для признания МСВИ и для оценки ее возможностей имеет применение этого метода в комбинации с другими, которые могут считаться арбитражными. Крупный цикл работ в этом направлении выполнен в последние годы различными исследователями [29—36], но наибольший вклад внесла группа А. Беннингховена. Исследованы различные стадии окисления V, Ni, Ti, Mo, Co, Mg, Sr, Ba, Fe, Al и четко установлено, что МСВИ позволяет получать разнообразную информацию о механизме взаимодействия кислорода с металлами, о состоянии кислорода на поверхности и в объеме и о динамике образования различных фаз [33—35]. Установлено также, что метод МСВИ позволяет получить и количественную информацию о концентрации кислорода на поверхности (степени покрытия в диапазоне монослоя). На рис. 10.7 показано выполненное в работе [32] сопоставление различных сигналов, характеризующих концентрацию кислорода на поверхности поликристаллического титана, после различных доз экспозиции в кислороде. Сигналы ионов  $\text{O}^-$  в МСВИ (3),  $\text{O KLL}$  в ОЭС (1) и  $\text{O } 1s$  в РФЭС (2), нормализованные по своим максимальным значениям, в пределах погрешности измерения являются идентичными функциями дозы.

О методике комбинированных исследований окисления с применением современной аппаратуры можно судить на примере изучения окисления титана, выполненного Беннингховеном с соавторами [32]. Мишень представляла собой титановую фольгу тол-

щиной 0,1 мм, достаточно чистую (99,6% Ti). Очистку производили ионным травлением с общей дозой порядка  $10^{-1}$ — $10^{-2}$  А·с/см<sup>2</sup>. Окисление поверхности осуществлялось путем экспозиции в атмосфере кислорода в диапазоне  $10^{-6}$  Па. Окисленный слой затем стравливался в случае необходимости для послойного анализа ионным пучком с плотностью  $10^{-7}$ — $10^{-5}$  А·см<sup>-2</sup>. Состав поверхности контролировали методом МСВИ при бомбардировке ионами Ag<sup>+</sup> с энергией 3 кэВ в статическом режиме, а также с помощью оже-спектрометра с цилиндрическим зеркалом и рентгеновского фотоэлектронного спектрометра с использованием источника Al K<sub>α</sub>. Давление в системе составляло  $5 \cdot 10^{-9}$  Па. При работе ионной пушки при МСВИ оно повышалось до  $5 \cdot 10^{-7}$  Па. Измерения разными методами производились в пределах промежутка времени порядка 1 с, т. е. квазиодновременно.

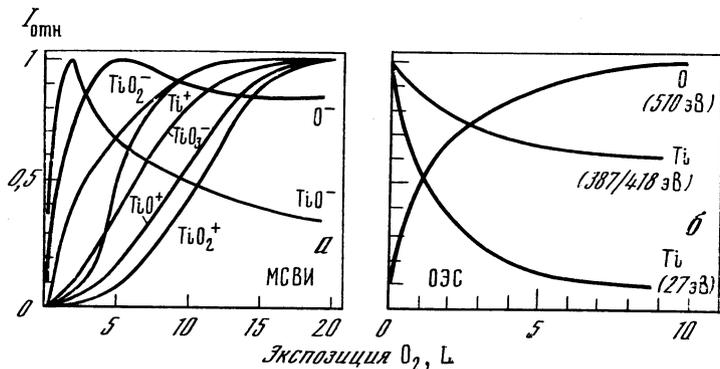
Сопоставление результатов анализа методами МСВИ и ОЭС



влияния дозы экспозиции в кислороде приведено на рис. 10.8. Изменение относительной интенсивности эмиссии вторичных ионов типа  $TiO_n^{\pm}$  дано на рис. 10.8, а. Характерная последовательность появления конкретных молекулярных ионов, как полагают авторы [32], соответствует увеличению средней валентности атомов титана в поверхностном слое таким образом, что максимумы

Рис. 10.7. Зависимость относительной интенсивности сигналов в ОЭС (1), РФЭС (2) и МСВИ (3) при анализе концентрации кислорода на поверхности Ti от экспозиции в кислороде

Рис. 10.8. Зависимость относительной интенсивности эмиссии характерных вторичных ионов окислов (а) и оже-электронов (б) от экспозиции в кислороде



эмиссии молекулярных ионов  $TiO_n^+$  и  $TiO_n^-$  сдвигаются в сторону больших  $n$  с увеличением экспозиции в кислороде. Поэтому богатые кислородом ионы типа  $TiO_3^-$  и  $TiO_2^+$  появляются последними, в то время как интенсивность эмиссии ионов  $TiO$  уменьшается после прохождения через максимум. Характерные изменения в спектре вторичных ионов завершаются по достижении дозы порядка 20L. При послойном анализе образовавшегося слоя последовательность появления и исчезновения характерных ионов в масс-спектре противоположна и обратима.

Измерения методом ОЭС проводили путем наблюдения за *KLL* переходом кислорода (O *KLL*) при 510 эВ и за несколькими переходами для титана ( $M_{2,3}VV$  при 27 эВ,  $L_{2,3}M_{2,3}M_{2,3}$  при 387 эВ и  $L_{2,3}M_{2,3}V$  при 418 эВ). Относительные пик-пик амплитуды в оже-спектре этих переходов в зависимости от дозы показаны на рис. 10.8, б. Сигнал O *KLL* быстро растет, достигая насыщения при дозе порядка 10L. Переход для Ti при 27 эВ исчезает почти полностью, в то время как сигналы при 387 и 418 эВ сохраняют почти 60% своей первоначальной величины. Существенное уменьшение сигнала при 27 эВ, очевидно, обусловлено тем обстоятельством, что только в этом переходе валентная полоса участвует дважды, но именно она обедняется электронами с самого начала окисления.

Исследования методом РФЭС проводили путем измерения интенсивности эмиссии с основных уровней Ti 2*p* и установили, что сигнал уменьшается с увеличением экспозиции, линия слегка расширяется, но никакие химсдвиги не наблюдаются при дозах до 20L. При дозах до 1000L интенсивность сдвинутых 2*p* пиков все еще сравнима с интенсивностью остающихся пиков подложки.

Таким образом, МСВИ дает значительно более обширную информацию как о кинетике, так и о механизме начальных стадий окисления. Химическая информация, получаемая на основе измерения химсдвигов в РФЭС, очевидно, требует образования трехмерной структуры окислов толщиной в несколько монослоев. Отсутствие химсдвигов даже при монослойном покрытии указывает, что характерные изменения в электронной структуре основных уровней, приводящие к химсдвигам, имеют место, только если атом металла находится действительно внутри химически активного окружения.

МСВИ может быть также с успехом применена для исследования поверхностной диффузии, особенно при малых концентрациях диффундирующего элемента. Методика такого рода измерений разработана под руководством Я. М. Фогеля [37] и состоит в наблюдении за ходом кривой  $I_i^+(\tau)$  ( $\tau$  — время диффузии) для вторичных ионов, соответствующих атомам вещества, диффундирующего по поверхности подложки.

### 10.3. Сравнение МСВИ с другими методами анализа поверхности

Последнее десятилетие ознаменовано бурным развитием разнообразных методов исследования поверхности твердых тел в высоком вакууме. Многие из этих методов доведены до высокого уровня совершенства. Это относится в первую очередь к различным видам электронной спектроскопии, в частности к оже- и фотоэлектронной спектроскопии. Приборы, в которых реализованы эти методы, выпускаются серийно и используются не только в научных исследованиях, но и для контроля современных технологических процессов. Описанию аппаратуры и методов исследования поверхности с использованием в качестве зондирующих частиц электронов, фотонов и ионов посвящено множество оригинальных работ, несколько монографий и обзоров, в которых проводится сравнение различных методов анализа поверхности [38—45]. Перечень основных методов исследования поверхности в вакууме приведен в табл. 10.1.

В сочетании с МСВИ используются такие методы, как ОЭС [31, 32, 35, 36, 40], РОР [46], ЭФИБ [47, 48], РФЭС [31, 32, 35, 36], однако наиболее часто применяется комбинация ОЭС и МСВИ. Практическое использование этой пары методов показывает, что они существенно дополняют друг друга, и в результате возникает возможность решать задачи, недоступные для каждого из методов порознь. Принципиальным моментом при сопоставлении методов ОЭС и МСВИ является «информационная глубина», т. е. толщина поверхностного слоя, о составе которого получают информацию.

Как было показано в гл. 9, при послойном анализе с применением больших плотностей тока первичного пучка разрешение по глубине с физической точки зрения ограничивается размерами объема, в котором развивается каскад столкновений, а также глубиной, с которой может происходить эмиссия вторичных ионов и которая составляет около  $10 \text{ \AA}$ . В статическом режиме МСВИ основным физическим механизмом является, по-видимому, прямая передача импульса поверхностному атому или молекуле, поэтому информация получается непосредственно о первом поверхностном монослое. Аналогичная ситуация наблюдается и в случае спектроскопии рассеянных ионов.

Для большинства видов электронной спектроскопии характерная информация об изучаемой поверхности содержится в величине энергии и импульса электронов, исходящих из материала. Поэтому потери информации происходят в результате явлений упругого или неупругого рассеяния, испытываемого электронами на их пути от точки их испускания до поверхности. Процессы неупругого рассеяния происходят в результате взаимодействия электронов с другими электронами или с фононами. Однако потери энергии при электрон-фононном взаимодействии слишком малы, чтобы быть обнаруженными при достигнутом экспериментально энергетическом разрешении.

**Таблица 10.1. Наименования и аббревиатуры основных методов исследования поверхности**

Наименование русское	Аббревиатура	Наименование английское	Аббревиатура
Дифракция медленных электронов	ДМЭ	Low Energy Electron Diffraction	LEED
Дифракция быстрых электронов на отражение	ДБЭО	Reflection High Energy Electron Diffraction	RHEED
Спектроскопия оже-электронов	ОЭС	Auger Electron Spectroscopy	AES
Спектроскопия потенциалов появления мягких рентгеновских лучей	СППМП	Soft X-ray Appearance Potential Spectroscopy	SXAPS
Ионизационная спектроскопия	ИС	Ionization Spectroscopy	IS
Электронно-стимулированная десорбция	ЭСД	Electron Induced Desorption	EID
Ионно-нейтрализационная спектроскопия	ИНС	Ion Neutralization Spectroscopy	INS
Спектроскопия низкоэнергетических рассеянных ионов	СНРИ	Ion Scattering Spectroscopy	ISS
Масс-спектрометрия вторичных ионов	МСВИ	Secondary Ion Mass Spectroscopy	SIMS
Эмиссия фотонов при ионной бомбардировке	ЭФИБ	Ion Induced Photon Emission	PIX for H <sup>+</sup> HIX for He <sup>+</sup> RBS
Резерфордское обратное рассеяние	РОР	Rutherford Backscattering	
Спектрометрия излучения вторичных частиц	СИБЧ	Surface Composition by Analysis of Neutral and Ion Impact Radiation	SCANIR
Термодесорбционная масс-спектрометрия	ТДМС	Thermal Desorption Mass Spectrometry	TDMS
Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (электронная спектроскопия для химического анализа)	РФЭС (ЭСХА)	X-ray Photoelectron Spectroscopy (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)	XPS (ESCA)
Ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия	УФЭС	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy	UPS
Полевая ионная микроскопия	ПИМ	Field Ion Microscopy	FIM

Для сплошного материала вероятность неупругого рассеяния пропорциональна длине пути  $x$  в твердом теле. Поэтому поток электронов  $I_0$ , имеющих определенную энергию и импульс, убывает экспоненциально:

$$I = I_0 \exp(-x/\lambda), \quad (10.6)$$

где  $\lambda$  — длина свободного пробега электронов.

Обобщение всех доступных экспериментальных данных по средней длине свободного пробега для различных материалов, в основном металлов, показано на рис. 10.9 [43]. Эти данные получены либо путем измерения момента подавления эмиссии характерных электронов, испускаемых различными подложками при напылении на эти подложки слоев другого материала, либо в некоторых случаях прямым измерением на просвет.

Средняя длина свободного пробега электрона не всегда эквивалентна поверхностной локальности. В спектроскопии потенциалов исчезновения и в спектроскопии характеристических потерь характеристическими электронами являются сами первичные электроны. Они проникают через поверхностный слой дважды, и поэтому поверхностная локальность равна половине длины свободного пробега. Для электронов, покидающих поверхность под некоторым углом  $\varphi$  от нормали, поверхностная локальность пропорциональна  $\lambda \cos \varphi$ . Наконец, для поверхностных возбуждений в спектроскопии характеристических потерь поверхностная локальность не связана вообще с длиной свободного пробега, а определяется энергией электронов, углом отражения и угловым разрешением спектрометра.

Из изложенного следует, что поверхностная локальность в электронной спектроскопии является весьма неопределенной величиной, и это следует тщательно учитывать при проведении количественных измерений. В общем можно указать, что поверхностная локальность тем менее определена, чем выше поверхностная чувствительность.

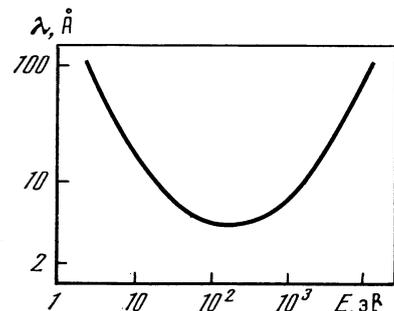


Рис. 10.9. Средняя длина пробега электронов в различных материалах

Сплошной линией показано усреднение всех экспериментальных данных

Поэтому для проведения количественных измерений предпочтительно использовать более высокоэнергетические электроны, жертвуя при этом высокой поверхностной чувствительностью.

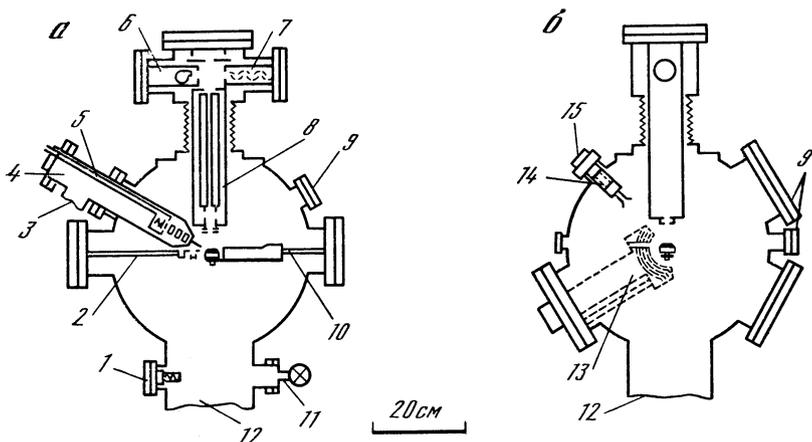
Широко распространено мнение о том, что оже-электронная спектроскопия имеет преимущество перед МСВИ, связанное с неразрушающим характером взаимодействия электронов с поверхностью изучаемого объекта, а также с тем, что электронный пучок не вносит загрязнений и тем самым не изменяет состав поверхности, что, как правило, неизбежно при ионной бомбардировке.

Таблица 10.2. Сравнение характеристик ОЭС, СНРИ и статической МСВИ [12]

Характеристика	Метод		
	ОЭС	СНРИ	МСВИ
Глубина зондирования (монослой)	2 — 10	1	1
Предел обнаружения ( $\times 10^{-6}$ монослоя)	1000	10 — 1000	1
Вариация выхода (в пределах множителя)	10 $\times$	3 $\times$	100 $\times$
Определяемые элементы	Все, кроме H и He	Все	Все
Влияние химсоединений	Изменение формы пика, химсдвиг	Нет влияния	Образование характерного спектра
Возмущающее действие на поверхность	Электронно-стимулированная десорбция, имплантация загрязнений	Имплантация первичных ионов	1% монослоя за 200 с
Оптическое разрешение в режиме изображений	5 мкм	—	1 мкм
Анализ:			
изотопов	Нет	$\Delta M/M \approx \approx 2/109$	Да
изоляторов	Да	Да	«
молекул	Нет	Нет	«

На самом деле это мнение не соответствует действительности. Оказалось, что для получения удовлетворительной чувствительности ОЭС необходимо применять электронные пучки значительной плотности, намного превышающей плотность ионных пучков, используемых в МСВИ. В результате такой электронной бомбардировки исследуемая поверхность быстро изменяется вследствие распада адсорбированных молекул, восстановления поверхностных окислов, диффузии к зоне или от зоны облучения и электронно-стимулированной десорбции [31]. В соответствии с этой работой влияние электронной бомбардировки обуславливает верхний предел дозы электронного облучения, равный примерно  $2 \cdot 10^{-4}$  А·с/см<sup>2</sup>, ниже которого ОЭС является действительно неразрушающим методом. Этот предел примерно в  $10^5$  раз ниже реально применяемых доз облучения в обычной ОЭС. Положение можно улучшить, если использовать технику прямого счета вторичных электронов при плотности первичного электронного тока  $10^{-8}$ — $10^{-7}$  А·см<sup>-2</sup>. В этом случае указанный выше предел дозы облучения не превышает даже при длительности бомбардировки до  $10^3$  с.

Однако даже и в этом случае имеется источник загрязнений, обусловленный наличием отрицательных ионов в электронном пучке. Методом МСВИ было установлено [49], что поверхность объекта загрязняется атомами O, F и Cl. По-видимому, эти атомы распыляются или десорбируются с керамики и нити накала пушки, затем ионизируются и в виде отрицательных ионов транспорти-



**Рис. 10.10.** Схема комплексной установки для исследования поверхности  
 1 — вакуумметр; 2 — манипулятор; 3 — дифференциальная откачка ионной пушки; 4 — ионная пушка; 5 — напуск рабочего газа; 6 — КЭУ; 7 — ВЭУ; 8 — квадруполь; 9 — окно; 10 — держатель образца; 11 — натекатель; 12 — откачка; 13 — оптика ДМЭ; 16 — электронная пушка; 15 — гермовводы

руются к поверхности образца ускоряющим полем. Проконтролировать наличие таких загрязнений и удалить их можно лишь ионной бомбардировкой, что еще раз подтверждает целесообразность комбинирования ОЭС и МСВИ в одной аналитической установке.

Сравнение важнейших аналитических характеристик ОЭС и статической МСВИ<sup>1</sup> приведено в табл. 10.2. Там же даны характеристики метода СНРИ.

Схема типичной установки, в которой объединены различные методы анализа, показана на рис. 10.10 [50]. Сферическая камера объемом 80 л откачивается криосорбционными форвакуумными насосами, ионно-геттерным насосом производительностью  $400 \text{ л} \cdot \text{с}^{-1}$  и титановым сублиматором с охлаждаемой жидким азотом криопанелью. Система может прогреться до  $250^\circ \text{C}$ . Предельный вакуум  $\sim 5 \cdot 10^{-9}$  Па. Ионная пушка имеет дифференциальную откачку. При работающей пушке вакуум ухудшается до  $\sim 10^{-7}$  Па. В режиме статической МСВИ используются ионы  $\text{Ar}^+$  с энергией  $E = 1,3 \text{ кэВ}$  и током  $I = 450 \text{ нА}$ . Для послойного анализа  $E = 1,6 \text{ кэВ}$ , а  $I = 6,5 \text{ нА}$ . Размер пятна на мишени  $3 \times 3,5 \text{ мм}$ . Анализ вторичных ионов осуществляют с помощью квадрупольного масс-спектрометра, на входе которого размещена ионизационная камера, что позволяет анализировать состав остаточных газов. В другой плоскости сечения камеры размещают четырехсеточную сферическую оптику ДМЭ, с помощью которой осуществляют ОЭС. Кроме того, в камере имеется отверстие для ввода ионного или атомного пучка с целью исследования поверхности методами рассеяния ионов или атомов.

Новые тенденции в методике исследования поверхности и разработке соответствующих приборов связаны с перспективами, которые открывает изучение различных эмиссионных процессов с угловым разрешением, т. е. с измерением интенсивности эмиссии вторичных частиц в определенных направлениях по отношению к поверхности монокристалльного образца. Интерес представляют также возможности изучения пространственно-временных и энергетических взаимосвязей первичных и вторичных частиц, что позволит глубже понять физику взаимодействия и механизм образования соответствующей информации.

Принципиальным этапом во всех исследованиях процессов взаимодействия газов с поверхностью твердых тел является подготовка образцов. Известно, что состав приповерхностных слоев образца сильно зависит от методов предварительной обработки на воздухе — резки, шлифовки, полировки, травления, промывки и т. п. Поэтому после введения образца в вакуумную камеру производится весьма длительная и сложная процедура очистки и подготовки поверхности. Идеальная поверхность не должна содержать дефектов и загрязнений. Загрязнения удаляются путем ионного травления поверхности. Однако при этом происходит имплантация бомбардирующего газа и образуются радиационные повреждения, от которых, в свою очередь, избавляются путем отжига образцов в сверхвысоком вакууме. В результате состав поверхности определяется совокупным действием процессов распыления, испарения и диффузии при многократных циклах травления и отжига. Все эти процессы проявляются особенно сильно при работе с многокомпонентными образцами [16]. Особенно большие неприятности в большинстве случаев причиняет загрязнение поверхности углеродом и серой, для которых поверхность служит своеобразным геттером. Процесс выхода серы на поверхность ускоряется при высоких температурах, поэтому сначала можно нагреть образец до  $900\text{--}950^\circ\text{C}$  и выдержать при этой температуре 20—30 мин, затем считать вышедшую на поверхность серу ионным травлением и в последующих циклах очистки не нагревать образец выше  $400\text{--}500^\circ\text{C}$  [16]. Во всех случаях целесообразно контролировать результаты очистки и состав поверхностных слоев сплавов методом ОЭС. Циклы очистки поверхности можно заканчивать либо отжигом, либо ионной бомбардировкой. Последняя обеспечивает более высокую чистоту поверхности, однако имплантация инертных газов, в частности аргона, сама меняет свойства поверхности, вызывая пассивацию, и влияет на кинетику начальных стадий окисления [51—53].

## ЛИТЕРАТУРА

### Глава первая

1. Jenkin J. G., Leckey R. C. G., Liesegang J. The development of X-ray spectroscopy 1900—1960.— J. Electron Spectrosc., 1977, vol. 12, N 1, p. 1—36.
2. Siegbahn K., Nordling C., Fahlman A. et al. ESCA: Atomic molecular and solid state structure studied by means of electron spectroscopy.— Nova acta Regiae soc. sci. upsal. Ser. IV, 1967, vol. 20. 260 p.
3. ESCA applied to free molecules/Siegbahn K., Nordling C., Johansson G. et al. Amsterdam: North Holland, 1969. 232 p.
4. Нефедов В. И. Применение рентгеноэлектронной спектроскопии в химии. Сер. Строение молекул и химическая связь. М.: ВИНТИ, 1973. 148 с.
5. Нефедов В. И. Электронные уровни химических соединений. Сер. Строение молекул и химическая связь. М.: ВИНТИ, 1975. 176 с.
6. Немошкаленко В. В., Аleshин В. Г. Электронная спектроскопия кристаллов. Киев: Наук. думка, 1976. 336 с.
7. Electron Spectroscopy: Theory, techniques and applications/ Ed. Brundle C. R., Baker A. D. L.: Acad. press, 1977. Vol. 1. 459 p.; 1978. Vol. 2. 287 p.
8. Carlson T. A. Photoelectron and auger spectroscopy. N. Y.: Plenum press, 1976. 417 p.
9. Photoemission and electronic properties of surfaces/Ed. Feuerbacher B., Fitton B., Willis R. F. Chichester (N.Y.) etc.: Willey, 1978. 540 p.
10. Briggs D. Handbook of X-Ray and ultraviolet photoelectron spectroscopy. L.: Heyden, 1977. 312 p.
11. Photoemission in solids/Ed. Ley L., Cardona M. B.: Springer, 1979, p. 290. Top. Appl. Phys. Vol. 26/27.
12. Fadley C. S. Basic concepts of X-Ray Photoelectron Spectroscopy in: Electron Spectroscopy: Theory, techniques and applications. L.: Acad. press, 1978, vol. 2, p. 9—156.
13. Миначев Х. М., Антошин Г. В., Шпиро Е. С. Фотоэлектронная спектроскопия и ее применение в катализе. М.: Наука, 1981. 213 с.
14. Козлов И. Г. Современные проблемы электронной спектроскопии. М.: Атомиздат, 1978. 248 с.
15. Афанасьев В. П., Явор С. Я. Электростатические энергоанализаторы для пучков заряженных частиц. М.: Атомиздат, 1978. 224 с.
16. Фридрихов С. А. Энергоанализаторы и монохроматоры для электронной спектроскопии. Л.: Изд-во ЛГУ, 1978. 158 с.
17. Krause M. O., Ferreira J. G. K X-ray emission spectra of Mg and Al.— J. Phys. B., 1975, vol. B8, N 12, p. 2007—2014.
18. Van Attekum P. M. Th. M., Trooster J. M. Removal of X-ray satellites from Mg  $K_{\alpha}$  excited photoelectron spectra.— J. Electron Spectrosc., 1977, vol. 11, N 4, p. 363—370.
19. Hovland C. T. Scanning ESCA — new dimension for electron spectroscopy.— Appl. Phys. Lett., 1977, vol. 30, N 6, p. 274—275.
20. Helmer J. C., Weichert N. H. Enhancement of sensitivity in ESCA spectrometers.— Ibid., 1968, vol. 13, N 3, p. 266—268.
21. Castle J. E., West R. H. Sensitivity factors, cross-section and resolution data for use with the  $\text{SiK}_{\alpha}$  X-ray source.— J. Electron. Spectrosc., 1980, vol. 19, N 4, p. 409—428.
22. Madey T. E., Wagner C. D., Joshi A. Surface characterization of catalysts using electron spectroscopies: results of a round-robin sponsored by ASTM committee D-32 on catalysts.— Ibid., 1977, vol. 10, N 4, p. 359—388.

23. *Baer Y.* Natural energy scale for XPS spectra of metals.— *Solid State Commun.*, 1976, vol. 19, N 7, p. 669—671.
24. *Evans S.* Work functions measurements by X = PE spectroscopy and their relevance to calibration of X = PE spectra.— *Chem. Phys. Lett.*, 1973, vol. 23, N 1, p. 134—138.
25. *Connor J. A., Considine M., Hillier I. H., Briggs D.* Low energy photoelectron spectroscopy of solids. Aspects of experimental methodology concerning metals and insulators.— *J. Electron. Spectrosc.*, 1977, vol. 12, N 2, p. 143—150.
26. *McCreary J. R., Thorn R. J.* Electrical charging of nonconductors in a photoelectron spectrometer: effects of X-ray source voltage.— *Ibid.*, 1976, vol. 8, N 6, p. 425—436.
27. *Ebel M. F., Ebel H.* Charging effect in X-ray photoelectron spectroscopy.— *Ibid.*, 1974, vol. 3, N 3, p. 169—180.
28. *Freund H. J., Gonska H., Lohneiss H., Hohlneicher G.* Charging and rotational dependence of line position.— *Ibid.*, 1977, vol. 12, N 4, p. 425—434.
29. *Gonska H., Freund H. J., Hohlneicher G.* On the importance of photoconduction in ESCA experiments.— *Ibid.*, p. 435—441.
30. *Jaegle A., Kalt A., Nanse G., Peruchetti J. C.* Contribution a l'étude de l'effet de charge sur échantillon esolant en spectroscopie de photoélectrons (XPS).— *Ibid.*, 1978, vol. 13, N 3, p. 175—186.
31. *Wagner C. D.* Studies of the charging of insulators in ESCA.— *Ibid.*, 1980, vol. 18, N 4, p. 345—349.
32. *Brandt E. S., Untereker D. F., Reilley C. N., Murray R. W.* A comparison of carbon contaminant buildup on conductors and insulators in X-ray photoelectron spectroscopy.— *Ibid.*, 1978, vol. 14, N 2, p. 113—120.
33. *Nefedov V. I., Salyn Ya. V., Leonhardt G., Scheibe R.* A comparison of different spectrometers and charge corrections used in X-ray photoelectron spectroscopy.— *Ibid.*, 1977, vol. 10, N 2, p. 121—124.
34. *Nefedov V. I., Lenenko V. S., Shur V. B.* et al. Molecular nitrogen as a ligand X-ray photoelectron spectroscopy study of dinitrogen complexes.— *Inorg. chim. acta*, 1973, vol. 7, p. 499—502.
35. *Nordberg R., Brecht U., Albridge R. G.* et al. Binding energy of 2p electrons of silicon in various compounds.— *Inorg. Chem.*, 1970, vol. 9, N 11, p. 2469—2474.
36. *Clark D. T., Adams D. B., Briggs D.* X-ray photoelectron studies of platinum and palladium complexes. Observation of transinfluence and distinction between terminal and bridging chlorine.— *Chem. Commun.*, 1971, vol. 12, p. 602—603.
37. *Hnatowich D. J., Hudis J., Perlman M. L., Ragaini R. C.* Determination of charging effect in photoelectron spectroscopy of nonconducting solids.— *J. Appl. Phys.*, 1971, vol. 42, N 12, p. 4883—4885.
38. *Grinnard C. R., Riggs W. M.* X-ray photoelectron spectroscopy of fluoropolymers.— *Anal. Chem.*, 1974, vol. 46, N 44, p. 1306—1308.
39. *Betteridge D., Carver J. C., Hercules D. M.* Devaluation of the gold standard in X-ray photoelectron spectroscopy.— *J. Electron Spectrosc.*, 1973, vol. 2, N 3, p. 327—334.
40. *Mizokawa Y., Iwasaki H., Nishitani R., Nakamura S.* ESCA studies of Ga, As, GaAs, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.— *Ibid.*, 1978, vol. 14, N 2, p. 129—141.
41. *Bremser W., Linemann F.* Problem of calibration in X-Ray photoelectron spectroscopy.— *Chem. Ztg*, 1971, Bd. 95, N 23, S. 1011—1013.
42. *Hulett L., Carlson T. A.* Measurements of chemical shifts in photoelectron spectra of arsenic and bromine compounds.— *Appl. Spectrosc.*, 1971, vol. 25, N 1, p. 33—36.
43. *Stec W. J., Morgan W. E., Albridge R. G., Van Waser J. R.* Measured binding energy shifts of 3p and 3d electrons in arsenic compounds.— *Inorg. Chem.*, 1972, vol. 11, N 2, p. 219—225.
44. *Johansson G., Hedmann J., Berndtsson A.* et al. Calibration of electron spectra.— *J. Electron Spectrosc.*, 1973, vol. 2, N 2, p. 295—317.
45. *Нефедов В. И., Кахана М. Н.* Выбор стандарта в рентгеноэлектронном

- методе анализа.— Журн. аналит. химии, 1972, т. 27, № 10, с. 1249—1252.
46. *Huchital D. A., McKein R. T.* Use of an electron flood gun to reduce surface charging in X-ray photoelectron spectroscopy.— *Appl. Phys. Lett.*, 1972, vol. 20, N 4, p. 158—159.
  47. *Powell C. J., Erickson N. E., Madey T. E.* Results of a joint AUGER/ESCA round robin sponsored by ASTM committee E = 42 on surface analysis.— *J. Electron Spectrosc.*, 1979, vol. 17, N 6, p. 361—404.
  48. *Gudat W., Eastman D. E.* Electronic surface properties of 3—5 semiconductors—excitonic effects, band bending effects and interaction with Au and O adsorbate layers.— *J. Vac. Sci. and Technol.*, 1976, vol. 13, N 4, p. 831—837.
  49. *Sharma J., Staley R. M., Rimstidt J. D.* et al. Effect of doping on X-ray photoelectron spectra of semiconductors.— *Chem. Phys. Lett.*, 1971, vol. 9, N 6, p. 564—567.
  50. *Hedman J., Bayer Y., Berndtsson A.* et al. Influence of doping on the electron spectrum of silicon.— *J. Electron Spectrosc.*, 1972, vol. 1, p. 101—104.
  51. *Ley L., Pollak R. A., McFeely F. R.* et al. Total valence band densities of state of III—V and II—VI compounds from X-ray photoemission spectroscopy — *Phys. Rev. B*, 1974, vol. 9, N 2, p. 600—621.
  52. *Grandtke T., Cardona M.* Electronic properties of clean and oxygen covered (100) cleaved surfaces of PbS.— *Surface Sci.*, 1980, vol. 92, N 2/3, p. 385—392.
  53. *Lewis R. T., Kelly M. A.* Binding energy reference in X-Ray spectroscopy of insulators.— *J. Electron Spectrosc.*, 1980, vol. 20, N 1/2, p. 105—116.
  54. *Asami K.* A precisely consistent energy calibration method for X-ray photoelectron spectroscopy.— *Ibid.*, 1976, vol. 9, N 6, p. 469—478.
  55. *Richter K., Peplinski S.* Energy calibration of electron spectroscopy.— *Ibid.*, 1978, vol. 13, N 1, p. 69—71.
  56. *Schön G.* High resolution Auger electron spectroscopy of metallic copper.— *Ibid.*, 1973, vol. 1, N 4, p. 344—387.
  57. *Ebel M. F.* Absolute calibration of an X-ray photoelectron spectrometer.— *Ibid.*, 1976, vol. 8, N 3, p. 213—224.
  58. *Нефедов В. И.* Влияние степени окисления переходного элемента на его рентгеноэлектронные спектры.— *Координац. хим.*, 1978, т. 4, № 9, с. 1283—1291.
  59. *Nefedov V. I., Salyn Ya. V.* ESCA study of Pt(III) and Pt(I) compounds.— *Inorg. chim. acta*, 1978, vol. 28, p. L135—L136.
  60. *Салынь Я. В., Нефедов В. И., Майорова А. Г., Кузнецова Г. М.* Рентгеноэлектронное исследование соединений Pt(III) с ацетамидом.— *Журн. неорганической химии*, 1978, т. 23, № 3, с. 829—831.
  61. *Баринский Р. Л., Нефедов В. И.* Рентгеноспектральное определение эффективного заряда атома. М.: Наука, 1966. 247 с.
  62. *Нефедов В. И., Гати Д., Джурицкий Б. Ф.* и др. Рентгеноэлектронное исследование окислов некоторых элементов.— *Журн. неорганической химии*, 1975, т. 20, № 9, с. 2307—2314.
  63. *Nefedov V. I., Sergushin N. P., Salyn Ya. V.* et al. X-ray photoelectron study of oxides and molybdates.— *J. Microsc. Spectrosc. Electronique*, 1976, vol. 1, N 4, p. 551—570.
  64. *Сергущин Н. П., Шабанова И. И., Колосова К. М.* и др. Исследование электронной структуры моносилицидов железа, кобальта и никеля методами рентгеноэлектронной и рентгеновской спектроскопии.— *Физика металлов и металловедение*, 1973, т. 35, № 5, с. 947—952.
  65. *Grim S. O., Mattienzo L. J., Swartz E. W.* X-ray photoelectron spectroscopy of some nickel ditolate complexes.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, vol. 94, N 14, p. 5116—5122.
  66. *McIntyre N. S., Cook M. G.* X-ray photoelectron studies of some oxides and hydroxides of Co, Ni, Cu.— *Anal. Chem.*, 1975, vol. 47, N 13, p. 2208—2213.

67. *Kim K. S., Winograd N.* X-ray photoelectron spectroscopic studies of nickel-oxygen surfaces using oxygen and argon.— *Surface Sci.*, 1974, vol. 43, N 2, p. 625—643.
68. *Allen G. C., Tucker P. M., Wild R. K.* High resolution auger electron and X-ray photoelectron spectroscopy in the oxidation of nickel metal.— In: *Proc. 7th International Vacuum Congress Vienna, 1977*, p. 959—962.
69. *Shirley D. A., Martin R. L., Kowalczyk S. P.* et al. Core binding energies of the first thirty elements.— *Phys. Rev.*, 1977, vol. B15, N 2, p. 544—552.
70. *Povey A. F., Sherwood P. M.* Covalent character of lithium compounds studied by X-ray photoelectron spectroscopy.— *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 1974, vol. 70, N 7, p. 1240—1246.
71. *Mavel G., Escard J., Costa P., Castaing J.* ESCA surface study of metal borides.— *Surface Sci.*, 1973, vol. 35, N 1, p. 109—116.
72. *Barrie A., Street F. J.* Auger and X-ray photoelectron spectroscopic study of sodium metal and sodium oxide.— *J. Electron. Spectrosc.*, 1975, vol. 7, N 1, p. 1—31.
73. *Wagner C. D., Biloen P.* X-ray excited AUGER and photoelectron spectra of partially oxidized magnesium surfaces: the observation of abnormal chemical shifts.— *Surface Sci.*, 1973, vol. 35, N 1, p. 82—95.
74. *Barrie A.* X-ray photoelectron spectra of aluminium and oxidized aluminium.— *Chem. Phys. Lett.*, 1973, vol. 19, N 1, p. 109—113.
75. *Petersson L. G., Carlsson S. E.* Clean and oxygen exposed potassium studied by photoelectron spectroscopy.— *Phys. scr.*, 1977, vol. 16, N 5/6, p. 425—431.
76. *Van Doveren H., Verhoeven J. A. Th.* XPS spectra of Ca, Sr, Ba and their oxides.— *J. Electron Spectrosc.*, 1980, vol. 21, N 3, p. 265—273.
77. *Щефедов В. И., Сальни Я. В., Чертков А. А., Падурец Л. Н.* Рентгено-электронное исследование распределения электронной плотности в гидридах переходных элементов.— *Журн. неорг. химии*, 1974, т. 19, № 6, с. 1443—1445.
78. *Hamrin K., Nordling C., Kihlborg L.* ESCA studies of oxidation states in W—V—O-systems.— *Prepr. Upps. Univ. Inst. Phys.*, N 692, 1970, March.
79. *Bouyssoux G., Romand M., Poloschegg H. D., Calow J. T.* XPS and AES studies of anodic passive films grown on chromium electrodes in sulphuric acid baths.— *J. Electron Spectrosc.*, 1977, vol. 11, N 2, p. 185—196.
80. *Konno H., Nagayama M.* X-ray photoelectron spectra of hexavalent iron.— *Ibid.*, 1980, vol. 18, N 4, p. 341—344.
81. *Brundle C. R., Chuang T. J., Rice D. W.* X-ray photoelectron study of the interaction of oxygen and air with clean surfaces.— *Surface Sci.*, 1976, vol. 60, N 2, p. 286—300.
82. *Gaarenst S. W., Winograd N.* Initial and final state effects in ESCA spectra of cadmium and silver oxides.— *J. Chem. Phys.*, 1977, vol. 67, N 8, p. 3500—3506.
83. *Morgan W. E., van Wazer J. R.* Binding energy shifts in the X-ray photoelectron spectra of a series of related group IV-a compounds.— *J. Phys. Chem.*, 1973, vol. 77, N 7, p. 964—969.
84. *Schwartz W. E., Kenneth J., Wynn K. J., Hercules D. M.* X-ray photoelectron spectroscopic investigation of group VI-A elements.— *Anal. Chem.*, 1971, vol. 43, N 13, p. 1884—1887.
85. *Ebbinghaus G., Simon A.* Electronic structure of Rb, Cs and some of their metallic oxides studied by photoelectron spectroscopy.— *Chem. Phys.*, 1979, vol. 43, N 1, p. 117—133.
86. *Cimino A., Angelis B. A.* On the relationship between binding energy and oxidation state of Mo in molybdenum oxides.— *J. Catal.*, 1980, vol. 61, N 1, p. 182—184.
87. *Patterson T. A., Carver J. C., Leyden D. E., Hercules D. M.* Surface study of cobalt—molybdena—alumina catalysts using X-ray photoelectron spectroscopy.— *J. Phys. Chem.*, 1976, vol. 80, N 15, p. 1700—1708.

88. *Folkesson B.* ESCA studies of charge distribution in some dinitrogen complexes of Re, Ir, Ru and Os.— *Acta chem. scand.*, 1973, vol. 27, N 1, p. 287—302.
89. *Brinen J. S., Mellera A. J.* ESCA studies on catalysts. Rhodium on charcoal.— *J. Phys. Chem.*, 1972, vol. 76, N 18, p. 2525—2531.
90. *Barr T. L.* ESCA study of termination of passivation of elemental metals.— *Ibid.*, 1978, vol. 82, N 16, p. 1804—1810.
91. *Салынь Я. В., Старчевский М. К., Столяров И. П.* и др. Рентгеноэлектронные спектры палладиевых катализаторов окислительного ацетоокислирования олефинов и ароматических углеводородов.— *Кинетика и катализ*, 1982, т. 22.
92. *Lin A. W. C., Armstrong N. R., Kuwana T.* X-ray photoelectron auger electron spectroscopic studies of tin and indium metal foils oxides.— *Anal. Chem.*, 1977, vol. 49, N 8, p. 1228—1285.
93. *Bouderville Y., Fiqueras F., Forissier M.* et al. Correlation between X-ray photoelectron spectroscopy data and catalytic properties in selective oxidation on Sb—Sn—O catalysts.— *J. Catal.*, 1979, vol. 58, N 1, p. 57—60.
94. *McGuire G. E., Schweitzer D. K., Carlson T. A.* Study of core electron binding energies in some group IIIa, Vb and VIb compounds.— *Inorg. Chem.*, 1973, vol. 12, N 10, p. 2450—2453.
95. *Haber J., Stoch J., Ungier L.* Electron spectroscopic studies of the reduction of WO<sub>3</sub>.— *J. Solid State Chem.*, 1976, vol. 19, N 2, p. 113—115.
96. *Cimino A., Angelis B. A. de, Gazzoli D., Valigli M.* Photoelectron spectroscopy and thermogravimetry of pure and supported rhenium oxides.— *Ztschr. Anorg. und allgem. Chem.*, 1980, Bd. 460, S. 86—88.
97. *Kim K. S., Winograd N., Davis R. E.* Electron spectroscopy of platinum oxygen surfaces and application to electrochemical studies.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, vol. 93, N 23, p. 6296—6297.
98. *Kim K. S., O'Leary T. J., Winograd N.* X-ray photoelectron spectra of lead oxides.— *Anal. Chem.*, 1973, vol. 45, N 13, p. 2214—2218.
99. *Allen G. C., Tucker P. M.* Surface oxidation of uranium metals as studied by X-ray photoelectron spectroscopy.— *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1973, vol. 5, p. 470—473.
100. *Нефедов В. И.* Применение рентгеноэлектронной спектроскопии для исследования координационных соединений.— *Координац. химия*, 1975, т. 1, № 3, с. 291—318.
101. *Нефедов В. И., Салынь Я. В., Кёллер Х.* Рентгеноэлектронные исследования соединений свинца и ртути.— *Журн. неорганической химии*, 1979, т. 24, № 9, с. 2564—2566.
102. *Нефедов В. И., Порай-Кошиц М. А.* Аддитивный характер сдвигов внутренних уровней атомов в химических соединениях.— *Журн. структ. химии*, 1972, т. 13, № 5, с. 865—868.
103. *Gelius U., Heden P. I., Hedman J.* et al. Molecular spectroscopy by means of ESCA. III. Carbon compounds.— *Phys. scr.*, 1970, vol. 2, N 1/2, p. 70—80.
104. *Lindberg B. J., Hedman J.* Molecular spectroscopy by means of ESCA. VI. Group shifts for N, P and As compounds.— *Chem. scr.*, 1975, vol. 7, N 4, p. 155—166.
105. *Gray R. C., Carver J. C., Hercules D. M.* An ESCA study of organosilicon compounds.— *J. Electron Spectrosc.*, 1976, vol. 8, N 5, p. 343—358.
106. *Fluck E., Weber D.* Application of X-ray photoelectron spectroscopy in phosphorus chemistry.— *Ztschr. Anorg. und allg. Chem.*, 1975, Bd. 412, N 1, S. 47—58.
107. *Jolly W. L., Bakke A. A.* Prediction of core electron-binding energies with a 4-parameter equation.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1976, vol. 98, N 21, p. 6500—6504.
108. *Lindberg B. J., Hamrin K., Johansson G.* et al. Molecular spectroscopy by means of ESCA. II. Sulfur compounds.— *Phys. scr.*, 1970, vol. 1, N 5/6, p. 286—298.
109. *Салынь Я. В., Титова К. В., Логинова Е. Н.* и др. Рентгеноэлектронное

- исследование азотсодержащих соединений.— Журн. неорган. химии, 1977, т. 22, № 11, с. 2998—3003.
110. *Нефедов В. И., Кокунов Ю. В., Буслав Ю. А.* Рентгеноэлектронное исследование фторидов щелочных и щелочноземельных металлов.— Журн. неорган. химии, 1974, т. 19, № 5, с. 1166—1169.
  111. *Nefedov V. I.* X-ray photoelectron spectra of halogens in coordination compounds.— J. Electron Spectrosc., 1977, vol. 12, N 6, p. 459—476.
  112. *Haber J., Stoch J., Ungier L.* X-ray photoelectron spectra of oxygen in oxides of Co, Ni, Fe and Zn.— Ibid., 1976, vol. 9, N 6, p. 459—468.
  113. *Au C. T., Roberts H. W.* Photoelectron spectroscopic evidence for the activation of adsorbate bonds by chemisorbed oxygen.— Chem. Phys. Lett., 1980, vol. 74, N 3, p. 472—474.
  114. *Алешин В. Г., Харламов А. И.* Рентгеновские фотоэлектронные спектры сульфидов циркония, ниобия и молибдена.— Журн. неорган. химии, 1980, т. 25, № 8, с. 2036—2039.
  115. *Mavel G., Escard J., Costa P., Castaing J.* ESCA surface study of metal borides.— Surface Sci., 1973, vol. 35, N 1, p. 109—116.
  116. *Wagner C. D., Gale L. H., Ragmond R. H.* Two-dimensional chemical state plots: a standardized data set for use in identifying chemical states by X-ray photoelectron spectroscopy.— Anal. Chem., 1979, vol. 51, N 4, p. 466—482.
  117. *Hercules D. M.* Electron spectroscopy. II. X-ray excitation.— Ibid., 1972, vol. 44, N 5, p. 106R — 112R.
  118. *Hercules D. M., Carver J. C.* Electron spectroscopy: X-ray and electron excitation.— Ibid., 1974, vol. 46, N 5, p. 133R — 150R.
  119. *Hercules D. M.* Electron spectroscopy: X-ray and electron excitation.— Ibid., 1976, vol. 48, N 5, p. 294R — 313R.
  120. *Baker A. D., Brisk M. A., Liotta D. C.* Electron spectroscopy: ultraviolet and X-ray excitation.— Ibid., 1978, vol. 50, p. R328—R346.
  121. *Baker A. D., Brisk M. A., Liotta D. C.* Electron spectroscopy: ultraviolet and X-ray excitation.— Ibid., 1980, vol. 52, N 5, p. R161—R174.
  122. *Нефедов В. И.* Электронное строение молекул по рентгеноспектральным данным.— Журн. структ. химии, 1967, т. 8, № 6, с. 1037—1042.
  123. *Fadley C. S., Hagström S. B., Klein M. P., Shirley D. A.* Effects on core-electron binding energies in iodine and europium.— J. Chem. Phys., 1968, vol. 48, N 8, p. 3779—3782.
  124. *Gelius U., Roos B., Siegbahn P.* MOSCF-LCAO studies of sulfur compounds.— Chem. Phys. Lett., 1970, vol. 4, N 4, p. 471—475.
  125. *Nordberg R., Gelius U., Heden P. F.* et al. Charge distribution in carbon compounds.— Prepr. UUIP-581. Upps. Univ., Inst. Phys., 1968, p. 37.
  126. *Politzer P., Politzer A.* An easy procedure for estimating atomic charges from calculated core-electron energies.— J. Amer. Chem. Soc., 1973, vol. 95, N 17, p. 5450—5455.
  127. *Jolly W. L., Perry W. P.* Estimation of atomic charges by an electronegativity equalization procedure calibrated with core binding energies.— J. Amer. Chem. Soc., 1973, vol. 95, N 17, p. 5442—5450.
  128. *Parry D. E.* Determination of atomic partial charges using X-ray photoelectron spectroscopy-application to crystalline solids.— J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 1975, vol. 72, N 2, p. 337—345.
  129. *Fellner-Felldegg H.* Elektronenspektroskopie heute und morgen.— Wiss. Ztschr. Karl-Marx-Univ. Leipzig, 1976, Bd. 4, N 4, S. 355—382.
  130. *Pireaux J. J., Swensson S., Basilier E.* et al. Valence band formation and electronic relaxation I. X-ray photoelectron spectra of linear alkenes.— Phys. Rev. A, 1976, vol. 14, N 6, p. 2133—2145.
  131. *Martin R. L., Shirley D. A.* Relation of core level binding energy shifts to proton affinity and Lewis basicity.— J. Amer. Chem. Soc., 1974, vol. 96, N 17, p. 5299—5304.
  132. *Finster J.* Die Photoelektronenspektroskopie und der Übergang vom freien Atom zum Festkörper.— Wiss. Ztschr. Karl-Marx-Univ. Leipzig, 1976, Bd. 25, N 4, S. 449—466.

133. *Ley L., Kowalczyk S. P., McFeely F. R.* et al. X-ray photoemission from zink.— Evidence for extraatomic relaxation via semilocalized excitons.— *Phys. Rev. B*, 1973, vol. 8, N 6, p. 2392—2408.
134. *Watson R. E., Perlman M. L., Herbst J. F.* Core level shifts in 3d transition metals and tin.— *Phys. Rev.*, 1976, vol. B13, N 6, p. 2358—2365.
135. *Broughton J. Q., Perry D. L.* An equivalent cores calculation of solid-state and adsorbate shifts in X-ray photoelectron spectroscopy.— *J. Electron Spectrosc.*, 1979, vol. 16, N 1/2, p. 45—64.
136. *Hermann K., Bagus P. S.* Binding and energy-level shifts of carbon monoxide adsorbed on nickel: Model studies.— *Phys. Rev.*, 1977, vol. 16, N 10, p. 4195—4208.
137. *Goscinski O., Hehenberger M., Roos B., Siegbahn P.* Transition operators for molecular  $\Delta E$  SCF calculations. Ionization in water and furan.— *Chem. Phys. Lett.*, 1975, vol. 33, N 3, p. 427—431.
138. *Howat G., Goscinski O.* Relaxation effects on ESCA chemical shifts by a transition potential model.— *Ibid.*, 1975, vol. 30, N 1, p. 87—90.
139. *Schwartz M. E.* Correlation of 1s binding energy with the average quantum mechanical potential at a nucleus.— *Ibid.*, 1970, vol. 6, N 6, p. 631—636.
140. *Schwartz M. E.* Correlation of core electron binding energies with the average potential at a nucleus.— *Ibid.*, 1970, vol. 7, N 1, p. 78—82.
141. *Aitken E. J., Bahl M. K., Bomben K. D.* et al. Electron spectroscopic investigation of the influence of initial and final state effects on electro-negativity.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1980, vol. 102, N 15, p. 4873—4879.
142. *Jolly W. L., Hendrickson D.* Thermodynamic interpretation of chemical shifts in core electron binding energies.— *Ibid.*, 1970, vol. 92, N 7, p. 1863—1866.
143. *Jolly W. L.* A new method for estimation of dissociation energies and its application to correlation of core electron binding energies obtained from X-ray photoelectron spectra.— *Ibid.*, 1970, vol. 92, N 11, p. 3260—3263.
144. *Bagus P. S., Schaefer H. F.* Localized and delocalized 1s hole states of  $O_2^+$  molecular ions.— *J. Chem. Phys.*, 1972, vol. 56, N 1, p. 224—228.
145. *Jolly W. L.* Inorganic applications of X-ray photoelectron spectroscopy.— *Top. Curr. Chem.*, 1977, vol. 71, p. 150—182.
146. *Shirley D. A.* Near equivalence of quantum mechanical potential model and thermochemical model of ESCA shifts.— *Chem. Phys. Lett.*, 1972, vol. 15, N 3, p. 325—328.
147. *Nefedov V. I., Sergushin N. P., Salyn Ya. V.* Correlation between chemical shifts of X-ray photoelectron spectra and interatomic distances.— *J. Electron Spectrosc.*, 1976, vol. 8, N 1, p. 81—84.
148. *Gelius U.* Binding energies and chemical shifts in ESCA.— *Phys. scr.*, 1974, vol. 9, N 3, p. 133—147.
149. *Shirley D. A.* Hyperfine interactions and ESCA data.— *Ibid.*, 1975, vol. 11, N 3/4, p. 117—120.
150. *Mills B. E., Martin R. L., Shirley D. A.* Further studies of core binding energy-proton affinity correlation in molecules.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1976, vol. 98, N 9, p. 2380—2385.
151. *Davis D. W., Rabalais J. W.* Model for proton affinities and inner shell electron binding energies based on the Hellmann-Feynman theorem.— *Ibid.*, 1974, vol. 96, N 17, p. 5305—5310.
152. *Brown R. S., Tse A.* Determination of circumstances under which the correlation of core binding energy and gas phase basicity or proton affinity breaks down.— *Ibid.*, 1980, vol. 102, N 16, p. 5222—5226.

## Глава вторая

1. *Fadley C. S., Baird R., Sicha W.* et al. Surface analysis and angular distributions in X-ray photoelectron spectroscopy.— *J. Electron Spectrosc.*, 1974, vol. 4, N 2, p. 93—137.
2. *Henke B., L.* Ultrasoft X-ray reflection, refraction and production of

- photoelectrons (100–1000 eV region).— *Phys. Rev.*, 1972, vol. A6, N 1, p. 94–101.
3. *Fadley C. S.* Instrumentation for surface studies — XPS angular distributions.— *J. Electron Spectrosc.*, 1974, vol. 5, p. 725–736.
  4. *Baird R. J., Fadley C. S., Kawamoto S., Mehta M.* Direct observation of surface profile effects on X-ray photoelectron angular distributions.— *Chem. Phys. Lett.*, 1975, vol. 34, p. 49–54.
  5. *Mehta M., Fadley C. S.* Enhancement of surface atom intensities in X-ray photoelectron spectra at low X-ray incidence angles.— *Phys. Lett A*, 1975, vol. 55, N 1, p. 59–61.
  6. *Clark D.-T., Shuttleworth D.* Angular and spatial-dependent intensity behavior for a prototype laterally inhomogeneous sample studied with an ES 200B spectrometer.— *J. Electron Spectrosc.*, 1979, vol. 17, N 1, p. 15–24.
  7. *Baird R. J., Fadley C. S.* X-ray photoelectron angular distributions with dispersion-compensating X-ray and electron optics.— *Ibid.*, 1977, vol. 11, N 1, p. 39–66.
  8. *Яржемский В. Г.* Расчет сечений фотоионизации химических соединений: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: Ин-т общ. и неорг. химии, 1980. 19 с.
  9. *Pindzola M. S., Kelly H. P.* Comparison of the acceleration, length and velocity forms of the dipole operation in photoionization calculations.— *Phys. Rev. A*, 1975, vol. 12, N 4, p. 1414–1424.
  10. *Mehta M., Fadley C. S., Bagus P. S.* Photoelectron peak intensities and atom-ion overlaps: Analysis of various approximations.— *Chem. Phys. Lett.*, 1976, vol. 37, p. 454–459.
  11. *Fadley C. S.* Photoelectric cross sections and multielectron transitions in sudden approximation.— *Ibid.*, 1974, vol. 25, N 2, p. 225–230.
  12. *Manson S. T.* Satellite lines in photoelectron spectra.— *J. Electron Spectrosc.*, 1976, vol. 9, N 1, p. 21–28.
  13. *Nefedov V. I., Sergushin N. P., Band I. M., Trzhaskovskaya M. B.* Relative intensities in X-ray photoelectron spectra.— *Ibid.*, 1975, vol. 2, p. 383–403.
  14. *Nefedov V. I., Sergushin N. P., Salyn Ja. V.* et al. Relative intensities in X-ray photoelectron spectra. Pt II.— *Ibid.*, 1975, vol. 7, p. 175–185.
  15. *Scofield J. H.* Hartree-Slater subshell photoionization cross sections at 1254 and 1487 eV.— *Ibid.*, 1976, vol. 8, p. 129–137.
  16. *Band I. M., Kharitonov Yu. I., Trzhaskovskaya M. B.* Photoionization cross sections and photoelectron angular distributions for X-ray line energies in the range 0.132–4.509 eV. Targets:  $l \leq z \leq 100$ .— *Atomic Data and Nucl. Data Tables*, 1979, vol. 23, p. 443–503.
  17. *Nefedov V. I., Yarzhemsky V. G.* Relative intensities in X-ray photoelectron spectra. Pt III.— *J. Electron Spectrosc.*, 1977, vol. 11, N 1, p. 1–11.
  18. *Nefedov V. I., Yarzhemsky V. G.* Theoretical calculations of relative intensities in ESCA.— *Phys. scr.*, 1977, vol. 16, N 5/6, p. 291–295.
  19. *Яржемский В. Г., Неведов В. И.* Сечения фотоионизации атомных оболочек для  $FK_{\alpha}$ -линии.— *Журн. структ. химии*, 1978, т. 15, № 5, с. 934–937.
  20. *Yarzhemsky V. G., Nefedov V. I., Band I. M., Trzhaskovskaya M. B.* Relative intensities in X-ray photoelectron spectra. Pt V.— *J. Electron Spectrosc.*, 1980, vol. 18, p. 173–177.
  21. *Reilman R. F., Masezone A., Manson S. T.* Relative intensities in photoelectron spectroscopy of atoms and molecules.— *Ibid.*, 1976, vol. 9, p. 389–394.
  22. *Stanley W. R., Shirley D. A.* Comparison of final state approximations in the calculation of total and differential photoemission cross sections of neon.— *J. Chem. Phys.*, 1977, vol. 66, N 6, p. 2378–2386.
  23. *Yarzhemsky V. G., Nefedov V. I., Amusia M. Ya.* et al. Relative intensities in X-ray photoelectron spectra. Pt VI.— *J. Electron Spectrosc.*, 1980, vol. 19, N 2, p. 123–154.

24. *Ebel M. F.* Zur Bestimmung der reduzierten dicke  $D/\lambda$  dünner Schichten mittels XPS.— *Ibid.*, 1978, vol. 14, N 4, p. 287—322.
25. *Seah M. P., Dench W. A.* Quantitative electron spectroscopy of surfaces.— *Surf. Interface Anal.*, 1979, vol. 1, N 1, p. 2—11.
26. *Baschenko O. A., Nefedov V. I.* Relative intensities in X-ray photoelectron spectra. Pt IV.— *J. Electron Spectrosc.*, 1979, vol. 17, p. 405—420.
27. *Baschenko O. A., Nefedov V. I.* Relative intensities in X-ray photoelectron spectra. Pt VII.— *Ibid.*, 1980, vol. 21, N 2, p. 153—169.
28. *Baschenko O. A., Nefedov V. I.* Relative intensities in X-ray photoelectron spectra.— *J. Electron Spectrosc.*, 1982, vol. 27, p. 109—118.
29. *Hill J. M., Royce D. G., Fadley C. S.* et al. Properties of oxidized silicon as determined by angular dependent X-ray photoelectron spectroscopy.— *Chem. Phys. Lett.*, 1976, vol. 44, N 2, p. 225—231.
30. *Powell C. J.* Attenuation lengths of low-energy electrons in solids.— *Surface Sci.*, 1974, vol. 44, N 1, p. 29—46.
31. *Steinhardt R. G., Hudis J., Perlman M. L.* Attenuation of low energy electrons by solids.— *Phys. Rev. B*, 1972, vol. 5, N 3, p. 1016—1021.
32. *Evans S., Pritchard R. G., Thomas J. M.* Escape depths of X-ray photoelectrons and relative photoionization cross-sections for 3p-subshell of elements of 1st long period.— *J. Phys. (C)*, 1977, vol. 10, N 13, p. 2483—2498.
33. *McGuire E. J.* Inelastic scattering of electrons and protons by elements He to Na.— *Phys. Rev.*, 1971, vol. A3, N 1, p. 267—279.
34. *McGuire E. J.* Electron ionization cross sections in Born approximation.— *Phys. Rev. A*, 1977, vol. 16, N 1, p. 62—72.
35. *McGuire E. J.* Scaled electron ionization cross sections in the Born approximation for atoms with  $55 \leq Z \leq 102$ .— *Phys. Rev.*, 1979, vol. A20, N 2, p. 445—456.
36. *Lotz W.* Electron impact ionization cross sections for atoms up to Z-108.— *Ztschr. Phys.*, 1970, Bd. 232, N 2, S. 101—113.
37. *Penn D. R.* Electron mean free paths for free electron line materials.— *Phys. Rev.*, 1976, vol. B13, N 12, p. 5248—5254.
38. *Penn D. R.* Quantitative chemical analysis by ESCA.— *J. Electron Spectrosc.*, 1976, vol. 9, N 2, p. 29—40.
39. *Ashley J. C., Tung C. J., Ritchie R. H.* Electron inelastic mean free path and energy losses in solids.— I. Aluminium metall.— *Surface Sci.*, 1978, vol. 81, N 2, p. 409—428.
40. *Tung C. J., Ashley J. C., Ritchie R. H.* Electron inelastic mean free paths and energy losses in solids (II). Electron gas statistical model.— *Ibid.*, 1979, vol. 81, N 2, p. 427—433.
41. *Quinn J. J.* Range of excited electrons in metals.— *Phys. Rev.*, 1962, vol. 126, N 4, p. 1453—1457.
42. *Brundle C. R., Hopster H., Swalen J. D.* Electron mean free path lengths through monolayers of cadmium arachidate.— *J. Chem. Phys.*, 1979, vol. 70, N 11, p. 5190—5196.
43. *Cadman P., Gossedge G., Scott J. D.* The determination of the photoelectron escape depths in polymers and other materials.— *J. Electron Spectrosc.*, 1975, vol. 13, N 1, p. 1—6.
44. *Szajman J., Jenkin J. G., Liesegang J., Leckey R. C. G.* Electron mean free paths in Ge in the range 70—1400 eV.— *Ibid.*, 1978, vol. 14, N 1, p. 41—48.
45. *Vasquez R. R., Grunthaner F. J.* Intensity analysis of XPS spectra to determine oxide inuniformity; application to  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  interface.— *Surface Sci.*, 1980, vol. 99, N 3, p. 681—688.
46. *Roberts R. F., Allara D. L., Pryde C. A.* et al. Mean free path for inelastic scattering of 1.2 keV electrons in thin poly (methylmethacrylate) films.— *Surf. Interface Anal.*, 1980, vol. 2, N 1, p. 5—10.
47. *Norman D., Woodruff D. P.* Energy dependence of electron inelastic scattering mean free path using synchrotron radiation photoelectron spectroscopy.— *Surface Sci.*, 1978, vol. 75, N 2, p. 179—190.
48. *Szajman J., Jenkin J. G., Leckey R. C. G., Liesegang J.* Subshell photo-

- ionization cross-sections, electron mean free paths and quantitative X-ray photoelectron spectroscopy.— *J. Electron Spectrosc.*, 1980 vol. 19, N 4, p. 3—93.
49. *Szajman J., Leckey R. C. G., Liesegang J., Jenkin J. G.* Electron mean free path in CdTe 350—1450 ev. — *Ibid.*, 1980, vol. 20, N 4, p. 323—326.
  50. *Fraser W. A., Florio J. V., Delgass W. N., Robertson W. D.* Surface sensitivity and angular dependence of X-ray photoelectron spectra.— *Surface Sci.*, 1973, vol. 36, N 2, p. 661—674.
  51. *Brunner J., Zogg H.* Angular dependence of X-ray photoelectrons.— *J. Electron Spectrosc.*, 1974, vol. 5, p. 911—922.
  52. *Hollinger G., Jugnet Y., Petrosa P.* et al. X-ray photoelectron characterization of very thin silicon oxide films.— *Analysis*, 1977, vol. 5, N 1, p. 2—10.
  53. *Feibelman P. J.* Spatial variation of the electron mean free path near a surface.— *Surface Sci.*, 1973, vol. 36, N 2, p. 558—568.
  54. *Wagner C. D.* Factors affecting quantitative determinations by X-ray photoelectron spectroscopy.— *Anal. Chem.*, 1977, vol. 49, p. 1282—1290.
  55. *Leckey R. C. G.* Subshell photoionization cross-sections of elements for  $AlK_{\alpha}$  radiation.— *Phys. Rev. A*, 1976, vol. 13, N 3, p. 1043—1051.
  56. *Evans S., Pritchard R. G., Thomas J. M.* Relative differential subshell photoionization cross-sections ( $MgK_{\alpha}$ ) from lithium to uranium.— *J. Electron Spectrosc.*, 1978, vol. 14, N 5, p. 341—358.
  57. *Powell C. J., Larson P. E.* Quantitative surface analysis by X-ray photoelectron spectroscopy.— *Appl. Surf. Sci.*, 1978, vol. 1, p. 186—201.
  58. *Minnhagen P.* Exact numerical solution of a Nizieres-De Dominicis-type model problem.— *Phys. Lett. A*, 1976, vol. 56, N 4, p. 327—329.
  59. *Сергущин Н. П., Нефедов В. И.* Рентгеноэлектронный количественный анализ поверхности твердых тел.— *Журн. аналит. химии*, 1976, т. 31, № 11, с. 2198—2204.
  60. *Hercules D. M.* Electron spectroscopy for chemical analysis.— *J. Electron Spectrosc.*, 1974, vol. 5, p. 811—826.
  61. *Powell C. J., Erickson N. E., Madey T. E.* Results of joint auger/ESCA round robin sponsored by ASTM committee E-42 on surface analysis. Pt I. ESCA results.— *Ibid.*, 1979, vol. 17, N 6, p. 361—403.
  62. *Nefedov V. I.* X-ray photoelectron analysis of surface layers with concentration gradient.— *Surf. Interface Anal.*, 1981, vol. 3, N 2, p. 72—75.
  63. *Finster J., Lorenz P., Meisel A.* Quantitative ESCA surface analysis applied to catalysts investigation of concentration gradients.— *Ibid.*, 1979, vol. 1, N 6, p. 179—184.
  64. *Nefedov V. I., Lunin V. V., Chulkov N. G.* Dependence of surface composition of Zr — Ni intermetallic compounds.— *Ibid.*, 1980, vol. 2, N 6, p. 207—211.

### Глава третья

1. *Elfström B. O., Olefjord I.* Preparation of alloys for ESCA investigation.— *Phys. scr.*, 1977, vol. 16, N 5/6, p. 436—441.
2. *McCracken G. M.* Behavior of surface under ion bombardment.— *Reps Progr. Phys.*, 1975, vol. 38, N 2, p. 241—280.
3. *Dearnaley G., Freeman J. H., Nelson R. S., Stephen J.*— In: *Ion implantation* Amsterdam: North-Holland, 1973. 802 p.
4. *Аруфов У. А.* Взаимодействие атомных частиц с поверхностью твердых тел. М.: Наука, 1968. 370 с.
5. *Веннер Г.* Распыление ионами и анализ поверхности.— В кн.: *Методы анализа поверхностей*. М.: Мир, 1979, с. 18—59.
6. *Oechsner H.* Sputtering: review of some recent experimental and theoretical aspects.— *Appl. Phys.*, 1975, vol. 8, N 3, p. 185—198.
7. *Coburn J. W.* Sputtering in surface analysis of solids-discussion of some problems.— *J. Vac. Sci. and Technol.*, 1976, vol. 13, N 5, p. 1037—1044.
8. *Hawkins D. H.* Ion milling (ion beam etching), 1975—1978: A bibliography.— *J. Vac. Sci. and Technol.*, 1979, vol. 16, N 4, p. 1051—1071.

9. *Nefedov V. I.* X-ray photoelectron analysis of surface layers with concentration gradient.— *Surf. Interface Anal.*, 1981, vol. 3, p. 72—75.
10. *Kelly R., Lam N. Q.* The sputtering of oxides. A survey of the experimental results.— *Radiat. Eff.*, 1973, vol. 19, N 1, p. 39—48.
11. *Oechsner H.* Sputtering of polycrystalline metal surfaces of oblique ion bombardment in 1 keV range.— *Ztschr. Phys.*, 1973, Bd. 261, N1, p. 37—58.
12. *Hosaka S., Hashimoto S.* Influence of sample inclination and rotation during ion-beam etching on ion etched structures.— *J. Vac. Sci. and Technol.*, 1978, vol. 15, N 5, p. 1712—1717.
13. *Kelly R.* Thermal effects in sputtering.— *Surface Sci.*, 1979, vol. 90, N 2, p. 280—318.
14. *Prival H. G.* Model of ion sputtering process.— *Ibid.*, 1978, vol. 76, N 2, p. 443—463.
15. *Hoffman D. W.* A cratering analysis for quantitative depth profiling by ion beam sputtering.— *Ibid.*, 1975, vol. 50, N 1, p. 29—52.
16. *Bradley L., Bosworth J. M., Briggs D.* et al. Uniform depth profiling in X-ray photoelectron spectroscopy.— *Appl. Spectrosc.*, 1978, vol. 32, N 2, p. 175—177.
17. *Hofmann S.* Evaluation of concentration depth profiles by sputtering in SIMS and AES.— *Appl. Phys.*, 1976, vol. 9, N 1, p. 59—66.
18. *Coburn J. W., Winters H. F.* Plasma etching— A discussion of mechanism.— *J. Vac. Sci. and Technol.*, 1979, vol. 16, N 2, p. 392—403.
19. *Castle J. E., Nuzel L. B.* A nomographic method for identification of interface position on ion etch profiles.— *J. Electron Spectrosc.*, 1977, vol. 12, N 2, p. 195—202.
20. *Benninghoven A.* Analysis of monomolecular layers of solids by secondary ion emission.— *Ztschr. Phys.*, 1970, Bd. 230, N 5, S. 403—420.
21. *Hofer W. O., Martin P. J.* Influence of reactive gases on sputtering and secondary ion emission oxidation of titanium and vanadium during energetic particle irradiation.— *Appl. Phys.*, 1978, vol. 16, N 3, p. 271—278.
22. *Mathieu H. J., McClure D. E., Landolt D.* Influence of ion bombardment on depth resolution in auger electron spectroscopy analysis of thin gold films on nickel.— *Thin Solids Films*, 1976, vol. 38, N 3, p. 281—294.
23. *Shimizu R.* Comment on «Evaluation of concentration depth profiles by sputtering in SIMS and AES» by S. Hofmann.— *Appl. Phys.*, 1979, vol. 18, N 4, p. 425—426.
24. *Nefedov V. I., Pozdeev P. P., Dorfman V. E., Pypkin B. N.* X-ray photoelectron study of thin evaporated films of Fe/Ni alloy.— *Surf. Interface Anal.*, 1980, vol. 2, N 1, p. 26—30.
25. *Liau Z. L., Tsaor B. Y., Mayer J. W.* Influence of atomic mixing and preferential sputtering on depth profiles and interfaces. — *J. Vac. Sci. and Technol.*, 1979, vol. 16, N 2, p. 121—127.
26. *Schulz F., Wittmaack K., Maul J.* Implication in the use of secondary ion mass spectrometry to investigation impurity concentration profiles in solids.— *Radiat. Eff.*, 1973, vol. 18, p. 211—215.
27. *Kang S. T., Shimizu R., Okutani T.* Sputtering of Si with keV Ar<sup>+</sup> ions. II. Computer simulation of sputter broadening due to ion bombardment in depth profiling.— *Jap. J. Appl. Phys.*, 1979, vol. 18, N 10, p. 1987—1994.
28. *Ishitani T., Shimizu R.* Computer simulation of atomic mixing ion bombardment.— *Appl. Phys.*, 1975, vol. 6, N 2, p. 241—248.
29. *Tarng M. L., Wehner G. K.* Auger electron spectroscopy studies of sputter deposition and sputter removal of Mo from various metal surfaces.— *J. Appl. Phys.*, 1972, vol. 43, N 5, p. 2268—2277.
30. *Blattner R. J., Nadel S., Evans C. A.* et al. Improved depth resolution in auger depth profiling of multilayered thin films by reactive ion sputtering.— *Surf. Interface Anal.*, 1979, vol. 1, p. 32—35.
31. *Cross Y. M., Dewing J.* Thickness measurements on layered in powdered

- form by means of XPS and ion sputtering.— *Surf. Interface Anal.*, 1979, vol. 1, N 1, p. 26—31.
32. *Hart R. R., Dunlap H. L., Marsh O. J.* Ion induced migration of Cu into Si.— *J. Appl. Phys.*, 1975, vol. 46, N 5, p. 1947—1951.
  33. *Hughes H. L., Baxter R. D., Phillips B. F.* Dependence of MOS device radiation sensitivity of oxide impurities.— *IEE Trans. Nucl. Sci.*, 1972, vol. NS19, N 6, p. 256—263.
  34. *Holm R., Storp S.* Methods of obtaining in depth data in surface analysis.— *Vak.-Techn.*, 1976, vol. 25, N 2, p. 41—47.
  35. *Shimizu H., Ono H., Nakayama K.* Quantitative auger analysis of copper nickel alloy surfaces after Ar ion bombardment.— *Surface Sci.*, 1973, vol. 36, N 2, p. 817—821.
  36. *Garbassi F., Parravano G.* Surface composition and oxygen chemisorption of Ag—Pd alloys.— *Ibid.*, 1978, vol. 71, N 1, p. 42—50.
  37. *Slusser G. J., Winograd N.* Surface segregation of PdAg alloys induced by ion bombardment.— *Ibid.*, 1979, vol. 84, N 1, p. 211—222.
  38. *Jabumoto M., Watanabe K., Jamashita T.* AES study of surface segregation of Ag—Au alloys with ion bombardment and annealing.— *Ibid.*, 1978, vol. 77, N 3, p. 615—625.
  39. *Jabumoto M., Kakibayashi H., Mohri M.* et al. Ag—Au alloys modified by ion bombardment.— *Thin Solid Films*, 1979, vol. 63, N 2, p. 263—268.
  40. *Braun P., Färber W.* AES studies of surface composition of Ag—Cu alloys.— *Surface Sci.*, 1975, vol. 47, N 1, p. 57—63.
  41. *Jablonski A., Overbury S. H., Somorjai G. A.* The surface composition of the gold-palladium binary alloy system.— *Ibid.*, 1978, vol. 65, N 2, p. 578—592.
  42. *Mathieu H. J., Landolt D.* Influence of sputtering on the surface composition of Fe—Cr—Mo alloys.— *Appl. Surf. Sci.*, 1979, vol. 3, N 3, p. 348—355.
  43. *Ho P. S., Lewis J. E., Chu W. K.* Preferred sputtering on binary alloy surfaces of the Al—Pd—Si system.— *Surface Sci.*, 1979, vol. 85, N 1, p. 19—28.
  44. *Tompkins H. G.* Preferential sputtering in gold-nickel and gold-copper alloys.— *J. Vac. Sci. and Technol.*, 1979, vol. 16, N 2, p. 778—780.
  45. *Haff P. K.* Model for surface layer composition changes in sputtered alloys and compounds.— *Appl. Phys. Lett.*, 1977, vol. 31, N 4, p. 259—266.
  46. *McGuire G. E.* Effects of ion sputtering on semiconductor surfaces.— *Surface Sci.*, 1978, vol. 76, N 1, p. 130—147.
  47. *Olson R. R., Wehner G. K.* Composition variation as a function of ejection angle in sputtering of alloys.— *J. Vac. Sci. and Technol.*, 1977, vol. 14, N 2, p. 319—321.
  48. *Patterson W. L., Shirn G. A.* Sputtering of nickel—chromium alloys.— *Ibid.*, 1967, vol. 4, p. 343—347.
  49. *Holland L., Priestland C. R.* Influence of sputtering and transport mechanism on target etching and thin film growth in RF-system.— *Vacuum*, 1972, vol. 22, N 4, p. 133—136.
  50. *Nefedov V. I., Chulkov N. G.* Lunin. Dependence of surface composition of Zr—Ni intermetallic compounds.— *Surf. Interface Anal.*, 1980, vol. 2, N 6, p. 207—211.
  51. *Sartwell B. D.* Thin film sputtering yields for Fe, Cr and FeCr alloy measured by PIXE.— *J. Appl. Phys.*, 1979, vol. 50, N 12, p. 7887—7893.
  52. *Ogar W. T., Olson N. T., Smith H. P.* Simultaneous measurement of sputtering constituents of Cu<sub>3</sub>Au.— *Ibid.*, 1969, vol. 40, N 12, p. 4997—4999.
  53. *Ho P. S., Lewis J. E., Howard J. K.* Auger study of preferred sputtering of Ag—Au alloy surfaces.— *J. Vac. Sci. and Technol.*, 1977, vol. 14, N 1, p. 322—325.
  54. *Holloway P. H.* Quantitative auger-electron analysis of homogeneous binary alloys: chromium in gold.— *Surface Sci.*, 1977, vol. 66, N 2, p. 479—494.
  55. *Ho P. S., Lewis J. E., Wildman H. S., Howard J. K.* Auger study of preferred sputtering on binary alloy surfaces.— *Ibid.*, 1976, vol. 57, N 1, p. 393—405.

56. *Goto K., Koshikawa T., Ishikawa K., Shimizu R.* Preferential sputtering of coevaporated Cu—Ni films associated with altered layer.— *Ibid.*, 1978, vol. 75, N 2, p. L373—L375.
57. *Werner H. W., Warmholtz N.* Influence of selective sputtering on surface composition.— *Ibid.*, 1976, vol. 57, N 2, p. 706—714.
58. *Ho P. S.* Effects of enhanced diffusion on preferred sputtering of homogeneous alloy surfaces.— *Ibid.*, 1978, vol. 72, N 2, p. 253—263.
59. *Pickering H. W.* Ion sputtering of alloys.— *J. Vac. Sci. and Technol.*, 1976, vol. 13, N 2, p. 618—621.
60. *Arita M., Someno M.* Preferential sputtering on binary alloys by SIMS.— *Proc. 7th Intern. Vac. Congr. 3rd Intern. Conf. Solid Surfaces. Vienna, 1977*, p. 2511—2515.
61. *Collins R.* Note on the time constant for preferential binary sputtering.— *Rad. Eff. Lett.*, 1979, vol. 43, N 4/5, p. 111—116.
62. *Webb R., Carter G., Collins R.* Influence of preferential enhanced diffusion on composition changes in sputtering binary solids.— *Radiat. Eff.*, 1978, vol. 39, N 3/4, p. 129—139.
63. *Brongersma H. H., Spornaay M. J., Buck T. M.* Surface segregation in Cu—Ni, Cu—Pt alloys: Comparison of low energy ion scattering results with theory.— *Surface Sci.*, 1978, vol. 71, N 3, p. 657—678.
64. *Haff P. K., Switkowski Z. E.* Sputtering of binary compounds.— *Appl. Phys. Lett.*, 1976, vol. 29, N 9, p. 549—551.
65. *McGuire G. E.* Effects of ion sputtering on semiconductor surfaces.— *Surface Sci.*, 1978, vol. 76, N 1, p. 130—147.
66. *Betz G.* Alloy sputtering.— *Ibid.*, 1980, vol. 92, N 1, p. 283—309.
67. *Sigmund P.* Theory of sputtering. I. Sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets.— *Phys. Rev.*, 1969, vol. 184, N 2, p. 383—386.
68. *Holm R., Storp S.* ESCA studies on changes in surface composition under ion bombardment.— *Appl. Phys.*, 1977, vol. 12, N 1, p. 101—112.
69. *Tsang T., Coyle G. J., Adler I., Yin Y.* XPS studies of ion bombardment damage of iron-sulfur compounds.— *J. Electron Spectrosc.*, 1979, vol. 16, N 6, p. 389—396.
70. *Kim K. S., Winograd N. W.* X-ray photoelectron spectroscopic studies of nickel-oxygen surfaces using oxygen and argon bombardment.— *Surface Sci.*, 1974, vol. 43, N 2, p. 625—643.
71. *Kim K. S., Batinger W. E., Amy J. W., Winograd N. W.* ESCA studies of metal-oxygen surfaces using argon and oxygen ion bombardment.— *J. Electron Spectrosc.*, 1974, vol. 5, p. 351—369.
72. *Yin L., Tsang T., Adler I.* Electron spectroscopic studies related to solar wind darkening of lunar surface.— *Geophys. Res. Lett.*, 1975, vol. 2, N 1, p. 33—36.
73. *Yin L., Tsang T., Adler I.* ESCA studies on solar-wind reduction mechanism.— *Proc. Lunar Sci. Conf. 6, 1975*, vol. 3, p. 3277—3284.
74. *Yin L., Tsang T., Adler I.* On the ion-bombardment reduction mechanism.— *Proc. Lunar Sci. Conf. 7, 1976*, vol. 1, p. 891—900.
75. *Storp S., Holm R.* ESCA investigations of ion beam effects on surfaces.— *J. Electron Spectrosc.*, 1979, vol. 16, N 3, p. 183—194.
76. *Chuang T. J., Brundle C. R., Wandelt K.* An XPS study of the chemical changes in oxide and hydroxide surface induced by Ar<sup>+</sup> ion bombardment.— *J. Vac. Sci. and Technol.*, 1979, vol. 16, p. 797.
77. *Katrib A.* The reduction of Pt(IV) to Pt(II) by X-ray and argon-ion bombardment; evidence from X-ray photoelectron spectroscopy.— *J. Electron Spectrosc.*, 1980, vol. 18, N 3, p. 275—278.
78. *Jacobi K., Ranke W.* Oxidation and annealing of GaP and GaAs(III) surfaces studied by AES and UPS.— *Ibid.*, 1976, vol. 8, N 3, p. 225—238.
79. *Kraševac V., Navinšek B.* Surface oxidation of ion bombarded NiMn alloy.— *Surface Sci.*, 1974, vol. 45, N 1, p. 39—44.
80. *Taylor J. A., Lancaster G. M., Rabalais J. W.* Interaction of N<sub>2</sub><sup>+</sup> and NO<sup>+</sup> ions with surfaces of graphite, diamond, teflon and graphite monofluoride.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, vol. 100, N 14, p. 4441—4447.

81. *Taylor J. A., Lancaster G. M., Rabalais J. W.* Chemical reactions of  $N_2^+$  ion beams with group IV elements and their oxides.— *J. Electron Spectrosc.*, 1978, vol. 13, N 6, p. 435—444.

#### Глава четвертая

1. *Brundle C. R.* Elucidation of surface structure and bonding by photoelectron spectroscopy.— *Surface Sci.*, 1975, vol. 48, p. 99—136.
2. *Joyner R. W.* Electron spectroscopy applied to the study of reactivity of metal surfaces: A rev.— *Ibid.*, 1977, vol. 63, p. 291—314.
3. *Миначев Х. М., Антошин Г. В., Шниро Е. С.* Применение фотоэлектронной спектроскопии для исследования катализа и адсорбции.— *Усп. химии*, 1978, т. 47, вып. 12, с. 2097—2133
4. *Гомоюнова М. В.* Фотоэлектронная спектроскопия адсорбированных атомов и молекул: (Обзор).— *Журн. техн. физики*, 1977, т. 47, № 4, с. 673—708.
5. *Fuggle J. C.* XPS in ultra-high vacuum conditions.— In: *Handbook of X-ray and ultraviolet photoelectron spectroscopy*. L.: Heyden, 1977, p. 288—302.
6. *Hagstrum H. D.* The determination of energy level shifts which accompany chemisorption.— *Surface Sci.*, 1976, vol. 54, p. 197—209.
7. *Carley A. F., Joyner R. W., Roberts M. W.* Reference levels in photoelectron spectroscopy.— *Chem. Phys. Lett.*, 1974, vol. 27, N 4, p. 580—582.
8. *Sitte J.* Relation between reference levels, work functions and contact potential differences in photoelectron spectroscopy.— *Ibid.*, 1976, vol. 42, N 1, p. 131—132.
9. *Menzel D.* Photoemission and electronic properties of surface. Chichester: J. Wiley, 1978, p. 381—408.
10. *Broughton J. Q., Perry D. L.* Electron binding energies in the study of adsorption by photoelectron spectroscopy: the reference level problem.— *Surface Sci.*, 1978, vol. 74, p. 307—317.
11. *Yates J. T., Erickson N. E., Worley S. D., Madey T. E.* Phys. basis heterogeneous catalogue.— *Battelle Inst. Mater. Sci. Colloq.*, Gstaad, 1974. N.Y.; L., 1975, p. 75—85.
12. *Fukuda Y., Honda F., Rabalais J. W.* XPS, UPS and TDS study of adsorption, oxidation and hydrogenation of CO on rhenium.— *Surface Sci.*, 1980, vol. 93, N 2, 3, p. 338—350.
13. *Joyner R. W., Roberts M. W.* Oxygen (1s) binding energies in carbon monoxide adsorption on metals.— *Chem. Phys. Lett.*, 1974, vol. 29, N 3, p. 447—448.
14. *Fuggle J. C., Umbach E., Menzel D.* et al. Adsorbate line shape and multiple lines in XPS, comparison of theory and experiment.— *Solid State Commun.*, 1978, vol. 27, p. 65—69.
15. *Brundle C. R.* XPS and UPS studies of interaction of nitrogen containing molecules with nickel. Use of binding energy patterns and relative intensities to diagnose surface species.— *J. Vac. Sci. and Technol.*, 1976, vol. 13, p. 301—309.
16. *Carley A. F., Rassias S., Roberts M. W., Wang T. H.* A study of the interaction of nitric oxide with nickel oxidized surfaces by X-ray photoelectron spectroscopy.— *J. Catal.*, 1979, vol. 60, N 3, p. 385—393.
17. *Umbach E., Kulkarni S., Feulner P., Menzel D.* A multimethod study of the adsorption of NO on Ru (001). I. XPS, UPS and XAES measurements.— *Surface Sci.*, 1979, vol. 88, p. 65—94.
18. *Zhdan P. A., Borezkov G. K., Egelhoff W. F., Wainberg W. N.* An XPS investigation of the decomposition of NO on the Ir(III) surface.— *J. Catal.*, 1976, vol. 45, p. 281—290.
19. *Zhdan P. A., Borezkov G. K., Baronin A. I.* et al. Carbon monoxide oxidation by nitric oxide on iridium(III) studied by X-ray and UV-photoelectron spectroscopy.— *Appl. Surf. Sci.*, 1977, vol. 1, p. 25—32.
20. *Joyner R. W., Roberts M. W.* Oxygen (1s) binding energies.— *Chem. Phys. Lett.*, 1974, vol. 28, p. 246—248.

21. *Brundle C. R.* Discussion.— Faraday Discuss. Chem. Soc., 1974, vol. 58, p. 131—132.
22. *Haber J., Stoch J., Unger L.* X-ray photoelectron spectra of oxygen in oxides of Co, Ni, Fe and Zn.— J. Electron Spectrosc., 1976, vol. 9, N 6, p. 459—468.
23. *Brundle C. R., Bickley R. I.* Photoemission and Auger spectroscopy studies of the interaction of oxygen with zinc.— Faraday Trans. II, 1979, vol. 75, N 7, p. 1030—1046.
24. *Moyes R. B., Roberts M. W.* Interaction of cobalt with oxygen, water vapor and carbon monoxide. X-ray and ultraviolet photoemission studies.— J. Catal., 1977, vol. 49, N 2, p. 216—224.
25. *Joyner R. W., Roberts M. W.* A study of the adsorption of oxygen on silver at high pressure by electron spectroscopy.— Chem. Phys. Lett., 1979, vol. 60, N 3, p. 459—462.
26. *Brundle C. R., Carley A. F.* Oxygen adsorption on nickel surface detection of different species by X-ray photoelectron spectroscopy.— Ibid., 1975, vol. 31, N 3, p. 423—427.
27. *Norton P. R., Tapping R. L., Goodale J. W.* A photoemission study of the interaction of nickel (100), (110) and (111) surface with oxygen.— Surface Sci., 1977, vol. 65, N 1, p. 13—36.
28. *Fuggle J. C., Menzel D.* Coverage dependent shifts of XPS peaks during chemisorption on metals.— Ibid., 1975, vol. 53, p. 21—34.
29. *Barrie A., Bradshaw A. M.* XPS shifts or substrate core levels upon chemisorption.— Phys. Lett., 1975, vol. 55A, p. 306—308.
30. *Müller J. N., Ling D. T., Shek M. L.* et al. Photoemission studies of clean and oxygen covered Pt 6 (111) × (100).— Surface Sci., 1980, vol. 94, N 1, p. 16—28.
31. *Ferrer S., Somorjai G. A.* UPS and XPS studies of the chemisorption of O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O on reduced and stoichiometric SrTiO<sub>3</sub> (111) surface; the effects of illumination.— Ibid., 1980, vol. 94, N 1, p. 41—56.
32. *Demuth J. E.* The reaction of acetylene with Ni (100) and Ni (110) surfaces at room temperature.— Ibid., 1980, vol. 93, N 1, p. 127—144.
33. *Zhdan P. A., Boreskov G. K., Boronin A. I.* et al. Nitric oxide adsorption and decomposition on the (111) and (110) surfaces of iridium.— J. Catal., 1979, vol. 60, N 1, p. 93—99.
34. *Eberhardt W., Kunz C.* Oxidation of Al single crystal surfaces by exposure to O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O.— Surface Sci., 1978, vol. 75, p. 709—720.
35. *Broden G., Rhodin T. N., Brucker C.* et al. Synchrotron radiation study of chemisorptive bonding of Co on transition metals: Polarization effect on Ir (100).— Ibid., 1976, vol. 59, p. 593—611.
36. *Ducros R., Alnot H., Ehrhardt J. J.* et al. A study of the adsorption of several oxygen-containing molecules (O<sub>2</sub>, CO, NO, H<sub>2</sub>O) on Re (0001) by XPS, UPS and temperature programmed desorption.— Ibid., 1980, vol. 94, N 1, p. 154—168.
37. *Bradshaw A. M., Cederbaum L. S., Domcke W.* Ultraviolet photoelectron spectroscopy of gases adsorbed on metal surface.— Struct. and Bond., 1975, Bd. 24. S. 133—169.
38. *Yates J. T., Erickson N. E.* X-ray photoelectron spectroscopic study of the physical adsorption of xenon and the chemisorption of oxygen on tungsten.— Surface Sci., 1974, vol. 44, p. 489—514.
39. *Yu K. Y., McMenamin J. C., Spicer W. E.* Photoelectron spectra of condensed gases on an inert substrate.— J. Vac. Sci. and Technol., 1975, vol. 12, p. 286.
40. *Brundle C. R., Carley A. F.* XPS and UPS studies of the adsorption of small molecules on polycrystalline Ni films.— Faraday Discuss. Chem. Soc., 1975, vol. 60, p. 51—70.
41. *Demuth J. E., Eastman D. E.* Photoemission observations of PI-D bonding and surface—reactions of adsorbed hydrocarbons on Ni (111).— Phys. Rev. Lett., 1974, vol. 32, N 29, p. 1123—1127.
42. *Brucker C. F., Rhodin T. N.* Chemisorption bonding on metal surface using photoelectron spectroscopy.— Surface Sci., 1979, vol. 86, p. 628—648.

43. *Нефедов В. И.*, Строение карбониллов и сравнение донорно-акцепторных характеристик CO и родственных лигандов.— Координац. химия, 1980, т. 6, № 2, с. 163—214.
44. *Хелмер Б. Ю., Нефедов В. И., Мазалов Л. Н.* Рентгеновские и рентгеноэлектронные спектры свободных и координированных молекул этилена и бензола.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1976, т. 40, № 2, с. 329—332.
45. *Yu K. Y., Spicer W. E., Lindau I.* et al. Relationship of heat of chemisorption to  $\pi_1$ -level and sigma-level shifts  $a_s$  measured by photoemission.— J. Vac. Sci. and Technol., 1976, vol. 13, N 1, p. 277—279.
46. *Schmeisser D., Jacobi K.* UV photoelectron spectroscopy of matrix-isolated and condensed CO and N<sub>2</sub>.— Chem. Phys. Lett., 1979, vol. 62, N 1, p. 51.
47. *Dunlap B. I., Gadzuk J. W.* Surface plasmon relaxation energies for CO adsorbed on jellium.— Surface Sci., 1980, vol. 94, N 1, p. 89—104.
48. *Ling D. T., Spicer W. E.* UPS and TDS studies of the adsorption of CO and H<sub>2</sub> on Cu/Ni.— Ibid., 1980, vol. 94, N 2/3, p. 403—423.
49. *Hermann K., Bagus P. S.* Binding and energy-level shifts of carbonmonoxide adsorbed on nickel model studies.— Phys. Rev., 1977, vol. B16, N 10, p. 4195—4208.
50. *Yu H. L.* Theoretical study of Co chemisorption on nickel and copper surfaces.— J. Chem. Phys., 1978, vol. 69, N 4, p. 1755—1763.
51. *Hoogewijs R., Vennic J.* Core hole electronic relaxation in chemisorption systems: a cluster model analysis of the charge transfer.— Solid State Commun., 1979, vol. 31, N 8, p. 531—538.
52. *Williams A. R., Lang N. D.* Core-level binding energy shifts in metals.— Phys. Rev. Lett., 1978, vol. 40, N 14, p. 954—957.
53. *Mårtensson N., Johansson B.* Core level binding shifts between free and condensed atoms.— Solid State Commun., 1979, vol. 32, N 9, p. 791—794.
54. *Finster J.* Die Photoelectronenspektroskopie und der Übergang vom freien Atom zum Festkörper.— Wiss. Ztschr. Karl-Marx Univ., 1976, Bd. 4, S. 449—466.
55. *Watson R. E., Perlman M. L., Herbst J. F.* Core level shifts in 3d transition metals and tin.— Phys. Rev., 1976, vol. B13, N 6, p. 2358—2365.
56. *Ley L., Kowalzyk S. P., McFeely F. R.* et al. X-ray photoemission from zinc. Evidence for extra-atomic relaxation via semilocalized excitons.— Ibid., 1973, vol. B8, N 6, p. 2392—2402.
57. *Davis D. W., Shirley D. A.* A relaxation to core-level binding-energy shifts in small molecules.— Chem. Phys. Lett., 1972, vol. 15, N 2, p. 185—190.
58. *Himpsel F. J., Schwenker N., Koch E. E.* Ultraviolet photoemission spectroscopy of solid nitrogen and oxygen.— Phys. status solidi (B), 1975, vol. 71, N 2, p. 615—621.
59. *Citrin P. H., Hamann D. R.* Measurement and calculation of polarization and potential-energy effects on core-electron binding-energies in solid. X-ray photoemission of rare-gases implanted in noble-metals.— Phys. Rev., 1974, vol. B10, N 12, p. 4948—4963.
60. *Gibbs R. A., Winograd N., Young V. Y.* X-ray photoemission studies of atom implanted matrices: Ni in carbon.— J. Chem. Phys., 1980, vol. 72, p. 4799—4804.
61. *Young V. Y., Gibbs R. A., Winograd N.* X-ray photoemission studies of atom implanted matrices; Cu, Ag and Au in SiO<sub>2</sub>.— Ibid., 1979, vol. 70, p. 5714—5721.
62. *Gadzuk J. W., Doniach S. A.* Soluble relaxation model for core level spectroscopy on adsorbed atoms.— Surface Sci., 1978, vol. 77, N 3, p. 427—448.
63. *Lang N. D., Williams A. R.* Core holes in chemisorbed atoms.— Phys. Rev., 1977, vol. B16, N 6, p. 2408—2419.
64. *Bradshaw A. M., Domcke W., Cederbaum L. S.* Intrinsic and extrinsic plasmon coupling in X-ray photoemission from core states of adsorbed atoms.— Ibid., 1977, vol. B16, N 4, p. 1480—1488.

65. Gunnarsson O., Schönhammer K. Plasmon effects on core level spectra of adsorbates.— *Solid State Commun*, 1978, vol. 26, N 3, p. 147—150.
66. Hussain S. S., Newsn D. M. Plasmon versus shake-up satellites in XPS spectroscopy of adsorbed species.— *Ibid.*, 1978, vol. 25, N 12, p. 1049—1052.
67. Gumhalter B. Shake up and relaxation effects in core spectra of adsorbates.— *Surface Sci.*, 1979, vol. 80, p. 459—470.
68. Kambe K. Analysis of the electronic state of adsorbates on single crystals by angle-resolved photoelectron spectroscopy.— *Ibid.*, 1979, vol. 86, p. 620—630.
69. Liebsch A. Photoemission and electronic properties of surface. Chichester etc.: J. Wiley, 1978, p. 167—192.
70. Hermansson J. Final-state symmetry and polarization effects in angle-resolved photoemission spectroscopy.— *Solid State Commun*, 1977, vol. 22, N 1, p. 9—12.
71. Scheffler M., Kambe K., Forstmann F. Angle resolved photoemission from adsorbates: theoretical considerations of polarization effects and symmetry.— *Ibid.*, 1978, vol. 25, N 2, p. 93—100.
72. Jacobi K., Scheffler M., Kambe K., Forstmann F. Angle resolved photoemission of the p ( $2 \times 2$ ) oxygen overlayer on Ni (001): measurements and calculations.— *Ibid.*, 1977, vol. 22, N 1, p. 17—20.
73. Nyberg G. L., Richardson N. V. Symmetry analysis of angle-resolved photoemission polarization dependence and lateral interaction in chemisorbed benzene.— *Surface Sci.*, 1979, vol. 85, N 2, p. 335—352.
74. Richardson N. V., Lloyd D. R., Quinn C. M. Application of simple selection rules to photoemission from clean and adsorbate covered metal single crystals.— *J. Electron Spectrosc.*, 1979, vol. 15, p. 177—189.
75. Horn K., Bradshaw A. M., Jakobi K. Angular resolved UV photoemission from ordered layers of carbon-monoxide on nickel (100) surface.— *Surface Sci.*, 1978, vol. 72, N 4, p. 719—732.
76. Horn K., Bradshaw A. M., Jakobi K. Studies of chemisorption of ethylene and acetylene on nickel (100).— *J. Vac. Sci. and Technol.*, 1978, vol. 15, p. 575—579.
77. Shirley D. A., Stöhr J., Wehner P. S. et al. Photoemission from noble metals and adsorbates using synchrotron radiation.— *Phys. scr.*, 1977, vol. 16, N 5/6, p. 398—413.
78. Apai G., Wehner P. S., Williams R. S. et al. Orientation of CO on Pt (III) and Ni (III) surface from angleresolved photoemission.— *Phys. Rev. Lett.*, 1976, vol. 37, N 22, p. 1497—1500.
79. Smith R. J., Anderson J., Lapeyre G. J. Adsorbate orientation using angle-resolved polarization-dependent photoemission.— *Ibid.*, 1976, vol. 37, N 16, p. 1081—1084.
80. Davenport J. W. Ultraviolet photoionization cross-sections for N<sub>2</sub> and CO.— *Ibid.*, 1976, vol. 36, N 16, p. 945—949.
81. Williams P. M., Butcher P., Wood J., Jakobi K. Angle-resolved photoemission studies of nickel (111) surface and interaction with carbon-monoxide.— *Phys. Rev. B*, 1976, vol. 14, N 8, p. 3215—3226.
82. Allyn C. L., Gustafsson T., Plummer E. W. The orientation of CO adsorbed on Ni (100).— *Chem. Phys. Lett.*, 1977, vol. 47, N 1, p. 127—132.
83. Allyn C. L., Gustafsson T., Plummer E. W. The chemisorption of CO on Cu(100) studied with angle resolved photoelectron spectroscopy.— *Solid State Commun*, 1977, vol. 24, p. 531—537.
84. Gustafsson T. On the energy dependence of the angular distribution of photoelectrons from oriented molecules.— *Surface Sci.*, 1980, vol. 94, N 2/3, p. 593—614.
85. Lloyd D. R., Quinn C. M., Richardson N. V. The angular distribution of electrons photoemitted from benzene molecules adsorbed on nickel and palladium single crystal surfaces.— *Solid State Commun*, 1977, vol. 23, N 2, p. 141—145.
86. Smith N. V., Larsen P. K., Chiang S. Anisotropy of core-level photoemis-

- sion from InSe, gase and cesiated W (001).— Phys. Rev., 1977, vol. 16, N 6, p. 2699—2706.
87. *Fadley C. S., Kono S., Petersson L. G.* et al. Determination of surface geometries from angular distribution of deep-level X-ray photoelectrons.— Surface Sci., 1979, vol. 89, p. 52.
  88. *Norman D., Farrell H. H., Traum M. M.* et al. Photoelectron diffraction observations of adsorbates on nickel surfaces.— Ibid., 1979, vol. 89, p. 51.
  89. *Liebsch A.* Theory of photoemission from localized adsorbate levels.— Phys. Rev., 1976, vol. 13, N 2, p. 544—555.
  90. *Li C. H., Tong S. Y.* Selective structural sensitivity and simplified computation of angle resolved ultraviolet photoemission spectroscopy.— Phys. Rev. Lett., 1979, vol. 43, N 7, p. 526—529.
  91. *Lindgren S. A., Wallden L.* Adsorbate induced angle averaging of Cu(111) photoemission spectra.— Ibid., 1979, vol. 43, N 6, p. 460—463.
  92. *Schlüter M., Rowe J. E., Margaritondo G.* et al. Chemisorption-site geometry from polarized photoemission: Si(111)Cl and Ge(111)Cl.— Ibid., 1976, vol. 37, p. 1632—1635.
  93. *Rowe J. E., Margaritondo G., Christman S. B.* Chlorine chemisorption on silicon and germanium surface. Photoemission polarization effects with synchrotron radiation.— Phys. Rev., 1977, vol. B16, N 4, p. 1581—1589.
  94. *Schlüter M., Rowe J. E., Weeks S. P.* Chemisorption of Cl in surface vacancies on Si(111)1 × 1.— J. Vac. Sci. and Technol., 1979, vol. 16, N 2, p. 615—617.
  95. *Larsen P. K., Smith N. V., Schlüter M. S.* et al. Surface energy bonds and atomic position of Cl chemisorbed on cleaved Si (111).— Phys. Rev., 1978, vol. B17, p. 2612—2619.
  96. *Menon P. G., Prasada Rao T. S. R.* Surface enrichment in catalysts.— Catal. Rev. Sci. Eng., 1979, vol. 20, p. 97—120.
  97. *Grzybowski B., Haber J., Marczewalski W., Ungier L.* X-ray and ultraviolet-photoelectron spectra of bismuth molybdate catalysts.— J. Catal., 1978, vol. 42, N 3, p. 327—333.
  98. *Prasada Rao T. S. R., Menon P. G.* Physicochemical studies on silica-supported multicomponent molybdate catalyst before and after use ammoxidation of propylene.— Ibid., 1978, vol. 51, N 1, p. 64—71.
  99. *Brinen J. S.* Application of ESCA to industrial chemistry.— J. Electron Spectrosc., 1974, vol. 5, p. 377—383.
  100. *Шульга Ю. М., Илеев И. Н., Шиманская М. В.* и др. Электронная структура и состав поверхности гетерогенного катализатора окисления  $V_2O_5 - MoO_3$ .— Журн. физ. химии, 1975, т. 49, № 11, с. 2976—2977.
  101. *Шульга Ю. М., Карклинъ Л. Н., Шиманская М. В.* и др. Рентгеновские фотоэлектронные спектры ванадий-молибденовых катализаторов, модифицированных окислами металлов.— Журн. физ. химии, 1977, т. 51, № 5, с. 1234—1235.
  102. *Matsuura I., Wolfs M. W. J.* X-ray photoelectron spectroscopy study of some bismuth molybdates and multicomponent molybdates.— J. Catal., 1975, vol. 37, N 1, p. 174—178.
  103. *Миначев Х. М., Ходаков Ю. С., Антошин Г. В.* и др. Исследование термической активации и дезактивации алюмохромовых катализаторов.— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, № 3, с. 549—551.
  104. *Слинкин А. А., Антошин Г. В., Локтев М. Н.* и др. О фазовом составе и характере восстановления катализаторов  $CoO - Al_2O_3$ ,  $MoO_3 - Al_2O_3$ ,  $CoO - MoO_3 - Al_2O_3$ .— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, № 10, с. 2225—2233.
  105. *Lorenz P., Finster J., Wendt G.* et al. ESCA investigations of some NiO/SiO<sub>2</sub> and NiO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts.— J. Electron Spectrosc., 1979, vol. 16, N 3, p. 267—276.
  106. *Okamoto Y., Shimckava T., Imanaka T., Teranishi S.* X-ray photoelectron study of Co—Mo binary oxide catalysts.— J. Catal., 1979, vol. 57, N 1, p. 153—166.
  107. *Richter K., Peplinski B., Hebisch H., Kleinschmidt G.* Study on aging of multicomponent catalysts of SiO<sub>2</sub> support in long term test using X-ray

- photoelectron spectroscopy.— *Appl. Surf. Sci.*, 1980, vol. 4, p. 205—213.
108. *Andersson S. T., Järås S.* Activity measurement and ESCA investigation of a  $V_2O_5/SnO_2$  catalyst for the vapor-phase oxidation of alkylpyridines.— *J. Catal.*, 1980, vol. 64, N 1, p. 51—67.
  109. *Edmonds T., Mitchell P. C. H.* The XPS of some  $MoO_3/Al_2O_3$  catalysts and the distribution of molybdenum in catalysts extrudates following drying and calcining.— *Ibid.*, 1980, vol. 64, p. 491—493.
  110. *Gajardo P., Grange P., Delmon B.* Structure of oxide  $CoMo/Al_2O_3$  hydrodesulphurization catalysts: An XPS and DRS study.— *Ibid.*, 1980, vol. 63, p. 201—216.
  111. *Gajardo P., Pirotte D., Defosse C.* et al. XPS study of the supported phase  $SiO_2$  interaction in  $Mo/SiO_2$  and  $CoMo/SiO_2$  hydrodesulphurization catalysts in their oxidic precursor form.— *J. Electron Spectrosc.*, 1979, vol. 17, N 2, p. 121—135.
  112. *Best S. A., Squires R. G., Walton R. A.* X-ray photoelectron spectra of heterogeneous catalysts chromica-silica catalyst system.— *J. Catal.*, 1977, vol. 47, N 3, p. 292—299.
  113. *Cimino A., Angelis B. A. de, Luchetti A., Minelly G.* Characterization of CROX—S 102 catalysts by photoelectron spectroscopy; X-ray and optical measurements.— *Ibid.*, 1976, vol. 45, N 3, p. 316—325.
  114. *Finster J., Lorenz P., Meisel A.* Quantitative ESCA surface analysis applied to catalysts: investigation of concentration gradients.— *Surf. Interface Anal.*, 1979, vol. 1, N 6, p. 179—184.
  115. *Cimino A., Minelly G.* Investigation of the surface compositions by X-ray photoelectron spectroscopy.— *J. Electron Spectrosc.*, 1978, vol. 13, N 4, p. 291—303.
  116. *Seah M. P.* Surface science in metallurgy.— *Surface Sci.*, 1979, vol. 80, p. 8—23.
  117. *Overburg S. H., Bertrand P. A., Somorjai G. A.* Surface composition of binary-systems, prediction of surface phase-diagrams of solid-solutions.— *Chem. Rev.*, 1975, vol. 75, N 5, p. 547—560.
  118. *Kelley M.* Surface segregation: a comparison of models and results.— *J. Catal.*, 1979, vol. 57, p. 113—125.
  119. *Sachtler W. M. H., Van Santen R. A.* Surface composition of binary alloys.— *Appl. Surf. Sci.*, 1979, vol. 3, N 2, p. 121—144.
  120. *Ждан П. А., Боресков Г. К.* Исследование окисных медно-магниевого катализаторов методом рентгеноэлектронной спектроскопии.— *Докл. АН СССР*, 1975, т. 224, № 6, с. 1348—1351.
  121. *Knecht J., Stork G.* Quantitative analysis of zeolites with X-ray photoelectron spectroscopy; pure and copper-doped zeolites.— *Ztschr. Anal. Chem.*, 1977, Bd. 283, S. 105—108.
  122. *Anderson S. L. T., Scurrrell M. S.* Infrared and ESCA studies of a heterogenized rhodium carbonylation catalyst.— *J. Catal.*, 1979, vol. 59, p. 340—356.
  123. *Knecht J., Stork G.* Quantitative analysis of zeolites with X-ray photoelectron spectroscopy; iron-doped zeolites.— *Ztschr. Anal. Chem.*, 1977, Bd. 286, S. 47—49.
  124. *Tempere J. F., Delafosse D., Contour J. P.* X-ray photoelectron spectroscopy study of zeolites.— *Chem. Phys. Lett.*, 1975, vol. 33, N 1, p. 95—98.
  125. *Primet M., Vedrine J. C., Naccache C.* Formation of rhodium carbonyl-complexes in zeolite.— *J. Mol. Catalise*, 1978, vol. 4, N 6, p. 411—421.
  126. *Finster J., Lorenz P.* Photoelectron intensity spectroscopy analytical and structural information from PEIS applied to zeolites.— *Chem. Phys. Lett.*, 1977, vol. 50, N 2, p. 223—227.
  127. *Finster J., Lorenz P., Angele E.* Photoelectronen spektroskopische Untersuchungen an  $AgNaA$  bzw  $AgCaNaA$ —Zeolithen.— *Ztschr. Phys. Chem.*, 1978, Bd. 259, N 1, S. 113—122.
  128. *Vedrine J. C., Dufaux M., Naccache C., Imelik B.* Photoelectron spectroscopy study of ions in type Y-zeolite.— *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 1978, vol. 74, p. 440—449.

129. *Kuznicki S. M., Eyring E. M.* An ESCA study of Rh (III) exchanged zeolite catalysts.— *J. Catal.*, 1980, vol. 65, N 1, p. 227—230.
130. *Pedersen L. A., Lunsford J. H.* A study of ruthenium in zeolite-Y by X-ray photoelectron spectroscopy.— *Ibid.*, 1980, vol. 61, N 1, p. 39—47.
131. *Кваченко О. П., Шпиро Е. С., Антошин Г. В., Миначев Х. М.* Состояние рутения в цеолите типа V и его каталитическая активность в реакции восстановления NO.— *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1980, т. 6, с. 1249—1256.
132. *Слинкин А. А., Антошин Г. В., Локтев М. И.* и др. О миграции катионов при окислительно-восстановительной обработке цеолита CuNiY.— *Кинетика и катализ*, 1978, т. 19, № 3, с. 754—759.
133. *Riassan M., Trim D. L., Williams P. M.* Support effects in break-up and aggregation of silver films under catalytic conditions.— *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 1976, vol. 1, p. 925—929.
134. *Hoste S., Vondel D. V., Kelen G. P. V. D.* XPS of a steam reforming NiAl 204 catalyst.— *J. Electron Spectrosc.*, 1979, vol. 16, N 6, p. 407—413.
135. *Carberry J. J., Kuczynski G., Martinez E.* Influence of gammairradiation upon catalytic selectivity.— *J. Catal.*, 1972, vol. 26, N 2, p. 247—252.
136. *Brinen J. C., Schmitt J. L., Doughman E. W.* et al. X-ray photoelectron study of rhodium on charcoal catalyst.— *Ibid.*, 1975, vol. 40, N 3, p. 295—300.
137. *Brinen J. C., Schmitt J. L.* Electron spectroscopy for chemical analysis intensity ratios—probe of catalyst structure.— *Ibid.*, 1976, vol. 45, N 2, p. 274—276.
138. *Agevine P. J., Deglass W. N., Vartuli J. C.* Dispersion and uniformity of supported catalysts by X-ray photoelectron spectroscopy.— In: *Proc. VI Intern. Congr. on Catalysis. L.*, 1976, vol. 2, p. 611—620.
139. *Escard J., Poutvianne B., Chenebaux M. T., Cosyns J.* ESCA characterization of noble metal based catalysts on supports; study of platinum-based catalysts deposited on alumina.— *Bull. Soc. Chim. France*, 1976, N 3/4, p. 349—354.
140. *McIntyre N. S., Sagert N. H., Pouten P. M. L., Proctor W. G.* Surface analysis of nickel chromia catalysts by X-ray photoelectron spectroscopy.— *Canad. J. Chem.*, 1973, vol. 51, N 10, p. 1670—1672.
141. *Briggs D.* ESCA and metal crystallite size/dispersion in catalysts.— *J. Electron Spectrosc.*, 1976, vol. 9, N 6, p. 487—491.
142. *Fung S. C.* Application of XPS to determination of the supported particles in a catalyst: Model development and its application to describe the sintering behaviour of a silica-supported Pt film.— *J. Catal.*, 1979, vol. 58, N 3, p. 454—468.
143. *Лукин В. В., Нефедов В. И., Жумадилов Э. К.* и др. Влияние поверхностной сегрегации на каталитическую активность системы Zr—Ni—H.— *Докл. АН СССР*, 1978, т. 240, № 1, с. 114—116.
144. *Лукин В. В., Нефедов В. И., Эриванская Л. А., Рахминов Б. Ю.* Влияние поверхностного состава на каталитические свойства Zr—Cu—Ni в гидродеметилировании толуола.— *Журн. физ. химии*, 1980, т. 34, № 7, с. 1853—1858.
145. *Нефедов В. И., Серушин Н. П., Ряшенцева М. А.* Рентгеноэлектронное исследование катализаторов-сульфидов рения.— *Докл. АН СССР*, 1973, т. 213, с. 600—603.
146. *Устинова Т. С., Шпиро Е. С., Смирнов В. С.* и др. Изменение состава поверхностного слоя сплавов палладия и родия при воздействии каталитической реакции.— *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1976, т. 2, с. 441—444.
147. *Boudeville Y., Fineras F., Forissier M.* et al. Correlation between X-ray photoelectron spectroscopy data and catalytic properties in selective oxidation on Sb—Sn—O catalysts.— *J. Catal.*, 1979, vol. 58, N 1, p. 52—60.
148. *Фасман А. Б., Калина М. М., Миначев Х. М.* и др. Состав объема

- и поверхности медных катализаторов рения.—Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, № 1, с. 244—246.
149. Шниро Е. С., Устинова Т. С., Смирнов В. С. и др. Влияние характера обработки на состав поверхностного слоя бинарных сплавов палладия.— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, № 4, с. 763—767.
  150. Contour J. P., Moutier G., Hoogewys M., Heclève G. X-ray photoelectron-spectroscopy and electron-microscopy of Pt—Rh gauzes used for catalytic oxidation of ammonia.— J. Catal., 1977, vol. 48, N 1/3, p. 217—228.
  151. Busch C., Schapbach L., Stucki F. et al. Hydrogen storage. Surface segregation and its catalytic effect on hydrogenation and structural studies by means of neutron diffraction. — Intern. J. Hydrogen Energy, 1979, vol. 4, N 1, p. 29—39.
  152. Ponec V. Surface composition and catalysis on alloys.— Surface Sci., 1979, vol. 80, p. 352—366.

#### Глава пятая

1. Haneman D. Electron paramagnetic resonance from clean single-crystal cleavage surface of silicon.— Phys. Rev., 1968, vol. 170, p. 705—718.
2. Westphal D., Goldman A. Polarization dependent photoemission from d-line surface states on Cu.— Surface Sci., 1980, vol. 95, N 2/3, p. L249—L253.
3. Himpfel F. J., Eastman D. E. Photoemission studies of intrinsic surface states in Si (100).— J. Vac. Sci. and Technol., 1979, vol. 16, p. 1297—1299.
4. Ludeke R., Ley L. Ga As surface states observed by X-ray photoemission.— Ibid., p. 1300—1301.
5. Citrin P. H., Wertheim G. K., Baer Y. Abstract: Core level binding energy and density of states from the first atomic layer of gold.— Ibid., p. 653.
6. Fukuda Y., Honda F., Rabalais J. W. XPS and UPS study of the valence band structure and chemisorption of Ti (0004).— Surface Sci., 1980, vol. 94, p. 165—179.
7. Heihemann P., Hermanson J., Miosga H., Neddermeyer H. Photoemission observation of new surface state band on Cu (110).— Ibid., 1979, vol. 85, p. 263—268.
8. Rowe J. E., Traum M. M., Smith N. V. Measurement of the angle of dangling-bond photoemission from cleaved silicon.— Phys. Rev. Lett., 1974, vol. 33, p. 1333—1335.
9. Colbert J., Shevchik N. J. Bulk interpretation of angle resolved photoemission spectra from GaAs (110).— J. Vac. Sci. and Technol., 1979, vol. 16, p. 1302—1306.
10. Jakobi K., Muschwitz C., Ranke W. Angular resolved UPS of surface states on GaAs (111) prepared by molecular beam epitaxy.— Surface Sci., 1979, vol. 82, p. 270—282.
11. Knapp J. A., Lapeyre G. J. Angle resolved photoemission studies of surface states on (110) Ga As.— J. Vac. Sci. and Technol., 1976, vol. 13, p. 757—760.
12. Huijser A., Van Laar J., Van Roog T. L. Angle-resolved photoemission from GaAs (110) surface states.— Phys. Lett., 1978, vol. 65 A, p. 337—342.
13. Colbert J., Shevchik N. J. Bulk interpretation of the angle resolved photoemission spectra GaAs (110).— J. Vac. Sci. and Technol., 1979, vol. 16, p. 1302—1305.
14. Chadi D. J. Surface structure and orbital symmetries of (110) surface states of GaAs.— Ibid., 1978, vol. 15, p. 631—636.
15. Guichar G. M., Sebenne C. A., Thuault C. D. Electronic surface states on cleaved GaP (110): Initial steps of the oxygen chemisorption.— Ibid., 1979, vol. 16, p. 1212—1215.
16. Leonhardt G., Neumann H., Kosakov A. et al. Investigation of the electronic structure of  $V_2VI_3$  compounds by means of X-ray emission and photoelectron spectroscopy.— Phys. scr., 1977, vol. 16, p. 448—451.

17. *Nishitani N., Aono M., Tanaka T. et al.* Surface states on the  $\text{LaB}_6$  (100), (110), (111) clean surface studied by angle-resolved UPS.— *Surface Sci.*, 1980, vol. 95, N 2/3, p. 341—358.
18. *Castle J. E.* Use of X-ray photoelectron in corrosion science.— *Surface Sci.*, 1977, vol. 68, N 1, p. 583—602.
19. *Janik-Czajor M.* AES investigations of passive films on iron and iron base alloys.— *Corrosion*, 1979, vol. 35, N 8, p. 360—366.
20. *Hashimoto K., Asami K., Teramoto K.* An X-ray photoelectron spectroscopic study on the role of molybdenum in increasing the corrosion resistance of ferric stainless steels in HCl.— *Corros. Sci.*, 1979, vol. 19, N 1, p. 3—14.
21. *Hashimoto K., Asami K.* An X-ray photoelectron spectroscopic study of the passivity of ferritic 19 Cr stainless steels in 1N HCl.— *Ibid.*, 1979, vol. 19, p. 251—266.
22. *Hashimoto K., Asami K.* XPS-study of surface film on nickel alloys in hot concentrated NaOH.— *Ibid.*, 1979, vol. 19, p. 427—435.
23. *Hashimoto K., Naka M., Asami K., Masumoto T.* An X-ray photoelectron spectroscopy study of the passivity of amorphous Fe—Mo alloys.— *Ibid.*, p. 165—170.
24. *Розенфельд И. Л., Казанский Л. П., Акимов А. Г., Фролова Л. В.* Рентгеноэлектронное исследование неорганических ингибиторов на поверхности железа.— *Защита металлов*, 1979, № 3, с. 349—352.
25. *Burstein G. T., Newman R. C.* Surface films on corroded binary copper alloys.— *Appl. Surf. Sci.*, 1980, vol. 4, p. 162—173.
26. *Okamoto Y., Carter W. J., Hercules D. M.* A study of the interaction of Pb—Sn solder with  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{N}_2\text{O}$  by X-ray photoelectron and auger spectroscopy.— *Appl. Spectrosc.*, 1979, vol. 33, p. 287—295.
27. *McIntyre N. S., Zetaruk D. G., Owen D.* XPS study of initial growth of oxide films on inconel — 660 alloy.— *Appl. Surf. Sci.*, 1978, vol. 2, N 1, p. 55—73.
28. *Oleffjord I.* Application of ESCA to oxide films formed on stainless steels at intermediate and high temperatures.— *Metal. Sci.*, 1975, vol. 9, p. 263—268.
29. *Акимов А. Г., Розенфельд И. Л., Казанский Л. П., Мачавариани Г. В.* Рентгеноэлектронное исследование окисления сплавов железо—хром и железо — хром/никель.— *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1978, № 7, с. 1482—1486.
30. *Leygraf C., Hultquist G., Ekelund S., Erikson J. C.* Surface composition studies of the (100) and (110) faces of monocrystalline  $\text{Fe}_{0,84}\text{Cr}_{0,16}$ .— *Surface Sci.*, 1974, vol. 46, N 1, p. 157—176.
31. *Kadar I., Köver L., Cserny I.* XPS measurement of oxide layers on stainless steel surfaces.— *Atomki Közlem*, 1980, vol. 22, N 1, p. 29—30.
32. *Акимов А. Г., Мачавариани Г. В.* Исследование окисления сплава  $\text{Fe}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}$  с помощью рентгеноэлектронной спектроскопии.— *Защита металлов*, 1980, № 1, с. 32—34.
33. *Storp S., Holm R.* ESCA investigation of oxide layers on some Cr containing alloys.— *Surface Sci.*, 1977, vol. 68, N 1, p. 10—19.
34. *Oleffjord I.* ESCA studies composition profile of low temperature oxide formed on chromium steels 1. Oxidation in dry oxygen.— *Corros. Sci.*, 1975, vol. 15, p. 687—696.
35. *Leygraf G., Hultquist G.* Initial oxidation stages on Fe—Cr (100) and Fe—Cr (110) surfaces.— *Surface Sci.*, 1976, vol. 61, N 1, p. 69—84.
36. *Müssig H. J., Adolphi B.* On the initial interaction of oxygen with the (100) stainless steel surface studied by AES and LEED.— *Atomki Közlem*, 1980, vol. 22, N 1, p. 27—28.
37. *Betz G., Vehner G. K., Toth L.* Composition VS depth profiles obtained with auger electron spectroscopy of air oxidized stainless steel surfaces.— *J. Appl. Phys.*, 1974, vol. 45, N 12, p. 5312—5319.
38. *Winograd N., Baitinger W. E., Amy J. W., Munarin J. A.* X-ray photoelectron spectroscopic studies of interaction in multicomponent metal and metal oxide thin films.— *Science*, 1974, vol. 184, N 4, p. 565—567.

39. *Holm R., Storp S.* Surface analysis of Ni/Al alloys by X-ray photoelectron spectroscopy.— *J. Electron Spectrosc.*, 1976, vol. 8, N 2, p. 139—147.
40. *Lee W. Y., Eldridge J.* Oxidation studies of permalloy films by quartz crystal microbalance, AES and XPS.— *Trans. Electrochem. Soc.*, 1977, vol. 124, N 11, p. 1747—1751.
41. *Nefedov V. I., Pozdeev P. P., Dorfman V. F., Pypkin B. N.* X-ray photoelectron study of thin evaporated films of Fe/Ni alloy. — *Surf. Interface Anal.*, 1980, vol. 2, N 1, p. 26—30.
42. *Brundle C. R., Silverman E., Madix R. J.* Oxygen interaction with Ni/Fe surface (1) LEED and XPS studies of Ni 76% (Fe 24%) (100).— *J. Vac. Sci. and Technol.*, 1979, vol. 16, N 2, p. 474—477.
43. *Nefedov V. I., Lunin V. V., Chulkov N. G.* Dependence of surface composition of Zr—Ni intermetallic compounds.— *Surf. Interface Anal.*, 1980, vol. 2, N 6, p. 207—211.
44. *Castele J. E., Nasserian-Riabi M.* Oxidation of Cu—Ni alloys. 1. XPS study of interdiffusion.— *Corros. Sci.*, 1975, vol. 15, p. 537—543.
45. *Van Ooij W. E.* Role of XPS in study and understanding of rubber to metal bonding.— *Surface Sci.*, 1977, vol. 68, N 1, p. 1—9.
46. *Bernabat U., Covallini M., Bombara G.* et al. The effects of heat treatment and implantation of aluminium on the oxidation resistance of Fe—Cr—Al—Y-alloys.— *Corros. Sci.*, 1980, vol. 20, N 1, p. 19—25.
47. *Шабанова И. Н., Ермаков А. Н., Трапезников В. А., Шур Я. С.* Зависимость намагниченности насыщения аэрозольных порошков никеля от состояния поверхности частиц, исследованной методом электронной спектроскопии.— *Физика металлов и металловедение*, 1974, т. 38, № 2, с. 314—322.
48. *Schwartz G. P., Gualter G. J., Kammlott G. W., Schwartz B.* An X-Ray photoelectron spectroscopy study of native oxides on GaAs.— *J. Electrochem. Soc.*, 1979, vol. 126, N 10, p. 1737—1749.
49. *Grunthaner P. J., Vasquez R. P., Grunthaner F. J.* Chemical depth profiles of the GaAs/native oxide interface.— *J. Vac. Sci. and Technol.*, 1980, vol. 17, N 5, p. 1045—1051.
50. *Brundle C. R., Seybold D.* Oxygen interaction with GaAs surface An XPS/UPS study.— *Ibid.*, 1979, vol. 16, N 5, p. 1186—1190.
51. *Lindau I., Pianetta P., Spicer W. E.* et al. Oxygen adsorption and the surface electronic structure of GaAs (110).— *J. Electron Spectrosc.*, 1978, vol. 13, N 3, p. 155—160.
52. *Jacobi K., Ranke W.* Oxidation and annealing of GaP and GaAs (111)-faces studied by AES and UPS.— *Ibid.*, 1976, vol. 8, N 3, p. 225—238.
53. *Chye P. W., Su C. Y., Lindau I.* et al. Oxidation of ordered and disordered GaAs (110).— *J. Vac. Sci. and Technol.*, 1979, vol. 16, N 5, p. 1191—1194.
54. *Su C. Y., Lindau I., Skeath P. R.* et al. Oxygen adsorption on the GaAs (110) surface.— *J. Vac. Sci. and Technol.*, 1980, vol. 17, N 5, p. 936—941.
55. *Chye P. W., Su C. Y., Lindau I.* et al. Photoemission studies of the initial stages of oxidation of GaSb and InP.— *Surface Sci.*, 1979, vol. 88, N 2/3, p. 439—460.
56. *Pianetta P., Lindau I., Garner C. M., Spicer W. E.* Chemisorption and oxidation studies of (110) surface of GaAs, GaSb and InP. — *Phys. Rev.*, 1978, vol. B18, N 6, p. 2792—2806.
57. *Ebina A., Asano K., Suda Y., Takahashi T.* Oxidation properties of II—VI compound surfaces studied by low-energy electron-loss spectroscopy and 21 ev photoemission spectroscopy.— *J. Vac. Sci. and Technol.*, 1980, vol. 17, N 5, p. 1074—1079.
58. *Chen M., Batra I. P., Brundle C. R.* Theoretical and experimental investigations of the electronic structure of oxygen on silicon.— *Ibid.*, 1979, vol. 16, N 5, p. 1216—1220.
59. *Grunthaner F. J., Grunthaner P. J., Vasquez R. R.* et al. High resolution X-ray photoelectron spectroscopy as a probe of local atomic structure.— *Phys. Rev. Lett.*, 1979, vol. 43, N 22, p. 1683—1686.

60. *Ishizaka A., Iwata S., Kamigaki Y.* Si—SiO<sub>2</sub> interface characterization by ESCA.— *Surface Sci.*, 1979, vol. 84, N 2, p. 355—374.
61. *Hübner K.* Chemical bond and related properties of SiO<sub>2</sub> core level shifts in SiO<sub>x</sub>.— *Phys. status solidi*, 1977, vol. A42, N 2, p. 501—509.
62. *Bechstedt F.* Chemical shift of Si2p core level in SiO<sub>x</sub>. Calculation of relaxation contribution.— *Ibid.*, 1979, vol. B91, N 1, p. 167—176.
63. *Skæth P., Lindau I., Pianetta P.* et al. Photoemission study of the interaction of Al with a GaAs (110) surface.— *J. Electron Spectrosc.*, 1979, vol. 17, N 4, p. 259—265.
64. *Coad J. P.* X-Ray photoelectron and auzer spectroscopic analysis of steel surfaces.— In: United Kingdom Atomic Energy Authority: Preprint Harwell AERE-R J-944, 1972.
65. *Шабанова И. Н., Кутыин А. Б., Смирнов Л. В., Трапезников В. А.* Применениз рентгенэвской фтоэлектронной спектроскопии для исследования сегрегации сурьмы при охрупчиванияи стали.— *Физика металлов и металловедение*, 1976, т. 42, с. 318—322.
66. *Устиновщиков Ю. И., Шабанова И. Н., Сапухин В. А., Трапезников В. А.* Охрупчивание легированных сталей при отпуске.— *Физика металлов и металловедение*, 1977, т. 44, с. 336—344.
67. *Шабанова И. Н., Трапезников В. А.* Применение рентгенэлектронной спектроскопии для исследования и анализа поверхностных взломов охрупчивающихся материалов.— *Физика и электроника твердого тела*. Изжевск: Удмуртск. ун-т, 1977, вып. 2, с. 191—200.
68. *Ефименко А. И., Пушин В. П., Рац Ю. В.* и др. Исследование изменения энергии связи электронов внутренних уровней в сплавах Al—Zn на ранних стадиях старения.— *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, 1976, т. 40, с. 427—429.
69. *Рац Ю. В., Пушин В. П., Романова Р. Р.* и др. Исследование стареющего сплава алюминий—серебро методами рентгенэлектронной спектроскопии и электронной дифракционной спектроскопии.— *Физика металлов и металловедение*, 1978, т. 45, с. 795—802.
70. *Nefedov V. I., Salyn Ya. V., Solozhenkin P. M., Pulatov G. Yu.* X-ray photoelectron study of surface compounds formed during flotation of minerals.— *Surf. Interface Anal.*, 1980, vol. 2, N 5, p. 170—172.
71. *Нефедов В. И., Салынь Я. В., Макеев В. А., Зеленов В. В.* Поверхностный состав сплавов Ag—Au и природного золота.— *Поверхность*, 1982, т. 1, № 4, с. 144—149.
72. *Виноградов А. П., Нефедов В. И., Урусов В. С., Жаворонков Н. М.* Рентгенэлектронное исследование лунного реголита из морей Изобилия и Спокойствия.— *Докл. АН СССР*, 1971, т. 201, № 4, с. 957—960.
73. *Vinogradov A. P., Nefedov V. I., Urusov V. S., Zhavoronkov N. M.* ESCA—investigation of lunar regolith from seas of Fertility and Tranquility.— *Proc. Third Lunar Sci. Conf.*, 1972, vol. 2, p. 1421—1427.
74. *Housley R. M., Grant R. W.* ESCA studies of lunar surface chemistry.— *Proc. Sixth Lunar Sci. Conf.*, 1975, vol. 3, p. 3269—3275.
75. *Housley R. M., Grant R. W.* ESCA studies of the surface chemistry of Lunar fines.— *Proc. Seventh Lunar Sci. Conf.*, 1976, vol. 1, p. 881—889.
76. *Диков Ю. П., Немошкаленко В. В., Алешин В. Г.* и др. Восстановленный титан в лунном реголите.— *Докл. АН СССР*, 1977, т. 234, № 1, с. 176—179.
77. *Диков Ю. П., Богатиков О. А., Алешин В. Г.* и др. Восстановленный кремний в лунном реголите.— *Докл. АН СССР*, 1977, т. 235, № 6, с. 1410—1420.
78. *Нефедов В. И., Сергушин Н. П., Салынь Я. В.* и др. Рентгенэлектронные исследования железа и поверхностных характеристик лунного реголита из моря Кризисов.— *Геохимия*, 1977, № 10, с. 1516—1523.
79. *Виноградов А. П., Нефедов В. И., Урусов В. С., Жаворонков Н. М.* Рентгенэлектронные исследования металлического железа в лунном реголите.— *Докл. АН СССР*, 1972, т. 207, № 3, с. 433—436.
80. *Housley R. M., Grant R. W.* An XPS (ESCA) study of lunar surface al-

- teration profiles. — Proc. 8th Lunar Sci. Conf., 1977, vol. 3, p. 3885—3899.
81. *Dikov Ju. P., Bogatnikov O. A., Barsukov V. L. et al.* Some features of the main element conditions in surface layers of the regolith particles of the Luna automatic stations samples: X-ray photoelectron spectroscopy studies. — Proc. 9th Lunar Planet Sci. Conf., 1978, vol. 3, p. 2111—2124.
  82. *Нефедов В. И., Урусов В. С., Жаворонков Н. М.* Различие в концентрации главных элементов на поверхности и в объеме частиц лунного реголита. — Докл. АН СССР, 1972, т. 207, с. 698—701.
  83. *Хирный Ю. М., Солодовников А. П.* Эффект увеличения коррозионной стойкости металлов, облученных ионами гелия. — Докл. АН СССР, 1974, т. 214, № 1, с. 82—83.
  84. *Нефедов В. И., Сергушин Н. П., Сальвин Я. В. и др.* Рентгеноэлектронные исследования железа и поверхностных характеристик лунного реголита из моря Кризисов. — В кн.: Лунный реголит из моря Кризисов. М.: Наука, 1980, с. 318—324.
  85. *Hirvonen J. K.* Ion implantation in tribology and corrosion science. — J. Vac. Sci. and Technol., 1978, vol. 15, N 2, p. 1662—1668.
  86. *Holland H. D., Blackburn T. R., Ceasar G. P., Quirk R. F.* X-ray photoelectron spectrometric and gas exchange evidence for surface oxidation of martian regolith analogues by ultraviolet radiation. — Life Sci. Space Res., 1979, vol. 17, p. 65—76.
  87. *Baun W. L.* Applications of surface analysis techniques to study of adhesion. — Appl. Surf. Sci., 1980, vol. 4, p. 291—306.
  88. *Richter K., Kley G., Robbe J. et al.* Röntgenphotoelektronenspektroskopische Untersuchung der Metall—Polymer—Phasen Grenze in Verbundmaterialien. — Ztschr. Chem., 1978, Bd. 18, N 10, S. 390.
  89. *Richter K., Gähde J., Loeschke I. et al.* Röntgenphotoelektronenspektroskopische Untersuchung an Bruchoberflächen von Kupfer—Polymer—Verbundfolien. — Plast. und Kautsch., 1978, Bd. 25, N 4, p. S. 202—206.
  90. *Wyatt D. M., Gray R. C., Carver J. C., Hercules D. M.* Studies of polymeric bond failure on aluminium surface by X-ray photoelectron spectroscopy. — Appl. Spectrosc., 1974, vol. 28, N 5, p. 439—446.
  91. *Burkstrand J. M.* Copper-polyvinyl alcohol interface: A study with XPS. — J. Vac. Sci. and Technol., 1979, vol. 16, N 2, p. 363—365.
  92. *Cooperthwait R. C.* The study of radiation induced chemical damage at solid surface using photoelectron spectroscopy: A rev. — Surf. Interface Anal., 1980, vol. 2, N 1, p. 17—25.
  93. *Cooperthwait R. G.* X-ray photoelectron spectroscopic evidence for novel surface nitrogen species in irradiated  $\text{NaNO}_3$ . — J. Chem. Soc. Commun., 1980, vol. 7, p. 320—321.
  94. *Kabešova M., Sramko T., Gazo J. et al.* Thermal properties of thiocyanatocopper (II) complexes with picolines and lutidines. — J. Therm. Anal., 1978, vol. 13, N 1, p. 55—64.
  95. *Sasaki T., Williams R. S., Wong J. S., Shirley D. A.* Radiation damage studies by X-ray photoelectron spectroscopy. I. Electron irradiated  $\text{LiNO}_3$  and  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ . — J. Chem. Phys., 1978, vol. 68, N 6, p. 2718—2724.
  96. *Sasaki T., Williams R. S., Wong J. S., Shirley D. A.* Radiation damage studies by X-ray photoelectron spectroscopy. II. Electron irradiated  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$  and  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ . — Ibid., 1978, vol. 69, N 10, p. 4374—4380.
  97. *Sasaki T., Williams R. S., Wong J. S., Shirley D. A.* Radiation damage studies by X-ray photoelectron spectroscopy. III. Electron irradiated halates and perchalates. — Ibid., 1979, vol. 71, N 11, p. 4601—4610.
  98. *Brinen J. S., Wilson L. A.* Elucidation of damage mechanism of synthetic sodalites by ESCA. — Ibid., 1972, vol. 56, N 12, p. 6256—6257.

#### Глава шестая

1. *Черепин В. Т., Васильев М. А.* Вторичная ионно-поверхностная эмиссия металлов и сплавов. Киев: Наук. думка, 1975. 240 с.
2. *Векслер В. И.* Вторичная ионная эмиссия металлов. М.: Наука, 1978. 240 с.

3. Черепин В. Т. Масс-спектрометрия вторичных ионов.— Электрон. пром-сть, 1979, № 1/2, с. 17—34.
4. Мак-Хью И. А. Вторично-ионная масс-спектрометрия.— В кн.: Методы анализа поверхностей. М.: Мир, 1979, с. 276—341.
5. Stanton H. E. On the yield and energy distribution of secondary positive ions from metal surfaces.— J. Appl. Phys., 1960, vol. 31, N 4, p. 678—683.
6. Hennequin J.-F. Distribution énergétique et angulaire de l'émission ionique secondaire. III. Distribution angulaire et rendements ioniques.— J. Phys., 1968, vol. 29, p. 957—968.
7. Jurela Z., Perovic B. Mass and energy analysis of positive ions emitted from metallic targets bombarded by heavy ions in the keV energy region.— Canad. J. Phys., 1968, vol. 46, N 6, p. 773—778.
8. Буханов В. М., Юрасова В. Е., Сысоев А. А. и др. Ионная компонента катодного распыления монокристаллической меди.— Физ. твердого тела, 1970, т. 12, вып. 2, с. 394—397.
9. Векслер В. И. Вторичная эмиссия атомных частиц при бомбардировке металлов положительными ионами малых и средних энергий.— Ташкент: Фан, 1970. 200 с.
10. Yurasova V. E., Sysoev A. A., Samsonov G. A. et al. Spatial and energy distributions of secondary ions produced by ion bombardment of single crystals.— Radiat. Eff., 1973, vol. 20, p. 89—93.
11. McCaughan D. V., Sloane R. H., Geddes J. An apparatus for study of secondary ions from ion bombardment of a metal surface.— Rev. Sci. Instrum., 1973, vol. 44, N 5, p. 605—610.
12. Юрасова В. Е., Эмиссия атомных частиц при ионной бомбардировке монокристаллов: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: Изд-во МГУ, 1975.
13. Bayly A. R., MacDonald R. I. The energy spectra of secondary ions emitted during ion bombardment.— Radiat. Eff., 1977, vol. 34, N 4, p. 169—181.
14. Каминский М. Атомные и ионные столкновения на поверхности металла. М.: Мир, 1967. 506 с.
15. Плешивец Н. В. Катодное распыление. М.: Атомиздат, 1968. 343 с.
16. Фогель Я. М. К вопросу о выборе величины плотности тока пучка первичных ионов при изучении методом ВИИЭ процессов на поверхности твердых тел.— Журн. техн. физики, 1976, т. 46, с. 1787—1788.
17. Wittmaack K. Current density effects in secondary ion emission studies.— Nucl. Instrum. and Meth., 1976, vol. 132, № 2, p. 381—385.
18. Васильев М. А., Гончаренко А. Б., Ченакин С. П., Черепин В. Т. Механизм влияния природы первичных ионов инертных газов на вероятность ионизации распыленных атомов.— Металлофизика, 1979, т. 1, № 1, с. 101—105.
19. Фогель Я. М. Вторичная ионная эмиссия.— Успехи физ. наук, 1967, т. 91, № 1, с. 75—112.
20. Коваль А. Г. Применение метода МСВИ для исследования процессов на поверхности и в объеме твердых тел.— В кн.: Диагностика поверхности ионными пучками. Ужгород: Ужгород. ун-т, 1977, с. 27.
21. Васильев М. А., Иващенко Ю. Н., Черепин В. Т. Влияние температуры металлической мишени на вторичную ионно-ионную эмиссию.— Металлофизика, 1973, вып. 53, с. 64—67.
22. Staudenmaier G. Angular dependence of cluster sputtered from a tungsten single crystal surface.— Radiat. Eff., 1973, vol. 18, p. 181.
23. Васильев М. А., Запорожец И. А., Ченакин С. Н. и др. Ориентационные эффекты вторичной ионно-ионной эмиссии монокристалла молибдена.— В кн.: Труды VII Всесоюз. совещ. по физ. взаимодействия заряж. част. с монокристаллами. М.: Изд-во МГУ, 1976, с. 301—303.
24. Васильев М. А., Запорожец И. А., Ченакин С. П., Черепин В. Т. Влияние ориентации монокристаллов на вторичную ионно-ионную эмиссию.— В кн.: Взаимодействие атомных частиц с твердым телом. Харьков: Изд-во Харьк. ун-та, 1976, ч. 3, с. 98—101.

25. *Lindhard J.* Slowing-down of ions.— Proc. Roy. Soc. London, 1969, vol. A311, N 1504, p. 11—19.
26. *Onderdelinden D.* Single-crystal sputtering including the channeling phenomenon.— Canad. J. Phys., 1968, vol. 46, N 11, p. 769—777.
27. *Bernheim M., Slodzian G.* Crystalline transparency and anisotropy effect on backscattered noble gas ions.— Nucl. Instrum. and Meth., 1976, vol. 132, N 3, p. 615—624.
28. *Bernheim M., Slodzian G.* Lattice influence on ion emission under oxygen bombardment.— Intern. J. Mass Spectrom. and Ion Phys., 1976, vol. 20, p. 295—304.
29. *Bernheim M.* Influence des effets de réseau sur l'émission ionique secondaire incidence sur l'analyse quantitative et l'analyse en profondeur: Theses/Centre d'Orsay. P., 1974. 114 p.
30. *MacDonald R. J.* An empirical relationship between atoms and ions sputtered from single crystal surfaces.— Surface Sci., 1974, vol. 43, N 2, p. 653—656.
31. *Blaise G.* Similarities in photon and ion emission induced by sputtering.— Ibid., 1976, vol. 60, N 1, p. 65—75.
32. *MacDonald R. J., Martin P. J.* Quantitative surface analysis using ion-induced secondary ion and photon emission.— Ibid., 1977, vol. 66, N 2, p. 423—435.
33. *Петров Н. Н., Аброян И. А.* Диагностика поверхности с помощью ионных пучков. Л.: Изд-во ЛГУ, 1977. 160 с.
34. *Castaing R., Hennequin J.-F.* Distribution énergétique et angulaire des ions secondaires émis par l'aluminium et le cuivre.— C. r. Acad. sci. Paris, 1966, vol. 262B, N 15, p. 1008—1011.
35. *Арифов У. А.* Взаимодействие атомных частиц с поверхностью твердого тела. М.: Наука, 1968. 370 с.
36. *Düsterhöft H., Ihlenfeld A.* The energy distribution of positive secondary ions emitted from metal and semiconductor targets bombarded with 12 keV Ar<sup>+</sup> ions.— Phys. status solidi A, 1977, vol. 39, N 2, p. K147—K150.
37. *Васильев М. А., Красюк А. Д., Черепин В. Т.* Масс-спектрометр МИ-1305 с ионным зондом и энергоанализатором для исследования твердых тел.— ПТЭ, 1977, № 3, с. 173—175.
38. *Schubert R., Tracy J. C.* A simple, inexpensive SIMS apparatus.— Rev. Sci. Instrum., 1973, vol. 44, N 4, p. 487—491.
39. *Rouberol J. M., Basseville Ph., Lenoir J.-P.* Recent improvements of the ion analyzer and typical examples of applications.— J. Radioanal. Chem., 1972, vol. 12, N 1, p. 59—69.
40. *Lundquist T. R.* Energy distributions of sputtered copper neutrals and ions.— J. Vac. Sci. and Technol., 1978, vol. 15, N 2, p. 684—687.
41. *Jurela Z.* Energy distribution of secondary ions from 15 polycrystalline targets.— Radiat. Eff., 1973, vol. 19, p. 175—180.
42. *Blaise G., Slodzian G.* Distribution énergétique des ion secondaires.— Rev. Phys. Appl., 1973, vol. 8, p. 105—111.
43. *Gries W. H.* A formula for the secondary ion yield fraction emitted through an energy window.— Intern. J. Mass Spectrom. and Ion Phys., 1975, vol. 17, p. 77—85.
44. *Schroerer J. M., Rhodin T. N., Bradley R. C.* A quantum-mechanical model for the ionization and excitation of atoms during sputtering.— Surface Sci., 1973, vol. 34, N 3, p. 571—580.
45. *Васильев М. А.* Эмиссия вторичных ионов при бомбардировке поверхности металлов, сплавов и соединений ионными пучками: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Киев: Ин-т металлофизики АН УССР, 1979. 351 с.
46. *Slodzian G., Hennequin J.-F.* Sur l'émission ionique secondaire des métaux en présence d'oxygène.— C. r. Acad. sci. Paris., 1966, vol. 263B, N 22, p. 1246—1249.
47. *Jurela Z.* Average energy of sputtered ions from 15 polycrystalline targets.— Intern. J. Mass Spectrom. and Ion Phys., 1975, vol. 18, N 2, p. 101—110.

48. *Beske H. E.* Positive Sekundärionenausbeute von 21 Elementen.— *Ztschr. Naturforsch.*, 1964, Bd. 19a, H. 13A, S. 1627—1632.
49. *Васильев М. А., Иващенко Ю. Н., Черепин В. Т.* Ионно-ионная эмиссия чистых металлов.— Докл. АН УССР. Сер. А, 1970, № 2, с. 141—143.
50. *Васильев М. А., Ченакин С. П., Черепин В. Т.* Относительная чувствительность анализа, выполненного по методу ионно-ионной эмиссии.— Докл. АН УССР. Сер. А, 1974, № 8, с. 751—753.
51. *Васильев М. А., Ченакин С. П., Черепин В. Т.* Определение коэффициентов относительного выхода вторичных ионов.— *Журн. аналит. химии*, 1975, т. 30, вып. 3, с. 611—612.
52. *Фоменко В. С.* Эмиссионные свойства материалов.— Киев: Наук. думка, 1970. 147 с.
53. *Немчинов С. А.* Электронная структура и некоторые свойства переходных металлов и сплавов I, II и III больших периодов.— *Физика металлов и металловедение*, 1965, т. 19, вып. 4, с. 550—568.
54. *Sigmund P.* Theory of sputtering. I. Sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets.— *Phys. Rev.*, 1969, vol. 184, N 2, p. 383—416.
55. *Васильев М. А.* Теоретические модели механизма вторичной ионной эмиссии.— *Металлофизика*, 1978, вып. 72, с. 3—11.
56. *Kopitzki K., Stier H.-E.* Mittlere kinetische Energie bei der Kathodenzerstäubung von Metallen ausgesandten Partikel.— *Ztschr. Naturforsch.* 1962, Bd. 17a, N 4, S. 346—352.
57. *Weissmann R., Benrisch R.* Contribution of backscattered ions to sputtering yields depending on primary ion energy.— *Radiat. Eff.*, 1973, vol. 19, p. 69—75.
58. *Blaise G., Slodzian G.* Processus de formation d'ions a partir d'atomes éjectés dans des états électroniques superexcités lors du bombardement ionique des métaux de transition.— *J. Phys.*, 1970, vol. 31, N 1, p. 95—107.
59. *Васильев М. А., Ченакин С. П., Черепин В. Т.* Роль неупругих взаимодействий в механизме вторичной ионно-ионной эмиссии.— *Металлофизика*, 1974, вып. 56, с. 86—88.
60. *Васильев М. А., Косячков А. А., Черепин В. Т.* Исследование вторичной ионно-ионной эмиссии соединений: Препр. 76.18. Киев: Ин-т металлофизики АН УССР, 1976. 19 с.
61. *Morgan A. E., Werner H. W.* On the abundance of molecular ions in secondary ion mass spectrometry.— *Appl. Phys.*, 1973, vol. 11, p. 193—195.
62. *Können G. P., Tip A., De Vries A. E.* On the energy distribution of sputtered clusters.— *Radiat. Eff.*, 1975, vol. 26, N 1/2, p. 23—29.
63. *Wittmaack K., Staudenmaier G.* Diatomic versus atomic secondary ion emission.— *Appl. Phys. Lett.*, 1975, vol. 27, N 6, p. 318—320.
64. *Morgan A. E., Werner H. W.* Molecular versus atomic secondary ion emission from solids.— *J. Chem. Phys.*, 1978, vol. 68, p. 15—20.
65. *Salem L.* Molecular orbital theory of conjugated systems. N. Y.: Benjamin W. A., 1966. 216 p.
66. *Joyes P.* On a mechanism of secondary emission of polyatomic particles.— *J. Phys. B: Atom. and Mol. Phys.*, 1971, vol. 4, N 4, p. L15—L18.
67. *Joyes P.* Alternations in the secondary emission of molecular ions from noble metals.— *J. Phys. Chem. Solids*, 1971, vol. 32, N 6, p. 1269—1275.
68. *Joyes P.* Influence of asymmetrical correlations in the secondary emission of solid compounds.— *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1972, vol. 5, N 16, p. 2192—2199.
69. *Blaise G., Slodzian G.* Emission ionique des métaux de la première série de transition.— *C. r. Acad. sci. Paris B*, 1968, vol. 266, N 25, p. 1525—1528.
70. *Releyter M., Joyes P.* Secondary emission of molecular ions from light-element targets.— *Radiat. Eff.*, 1975, vol. 26, p. 105—110.
71. *Benninghoven A.* Die positive Sekundärenmission von sauerstoffbedeckten Metallen.— *Ztschr. Naturforsch.*, 1967, Bd. 22a, H. 5, S. 841—843.
72. *Tsai I. C. C., Morabito J. M.* The mechanism of simultaneous implantation and sputtering by high energy oxygen ions during secondary ion mass spectrometry (SIMS) analysis.— *Surface Sci.*, 1974, vol. 44, N 1, p. 247—252.

73. *Andersen C. A.* Progress in analytic methods for the ion microprobe mass analyzer.— Intern. J. Mass Spectrom. and Ion Phys., 1969, vol. 2, p. 61—74.
74. *Васильев М. А., Иващенко Ю. Н., Черепин В. Т.* Влияние состава и структуры железоуглеродистых сплавов на эмиссию положительных ионов при распылении ионной бомбардировкой.— Фазовые превращения, 1970, вып. 32, с. 143—148.
75. *Кубашевский О., Гопкинс Б. Э.* Окисление металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1965. 428 с.
76. *Черепин В. Т., Иващенко Ю. Н., Васильев М. А.* О влиянии ионной бомбардировки на коррозионную стойкость железоуглеродистых сплавов.— Докл. АН СССР, 1973, т. 210, № 4, с. 821.
77. *Васильев М. А., Бурмака Л. С., Иващенко Ю. Н.* и др. Исследование поверхности железа после ионной бомбардировки и окисления на воздухе методом оже-спектроскопии.— В кн.: Взаимодействие атомных частиц с твердым телом. Киев: Наук. думка, 1974, ч. 1, с. 134—135.
78. *Cherepin V. T., Kosyachkov A. A., Vasylyev M. A.* Effect of initial ion bombardment and oxidation on emission of secondary ions.— Surface Sci., 1976, vol. 58, N 2, p. 609—612.
79. *Васильев М. А., Косячков А. А., Черепин В. Т.* Влияние дозы облучения ионами аргона и гелия на окисление железа.— Докл. АН УССР. Сер. А, 1976, № 3, с. 267—269.
80. *Васильев М. А., Косячков А. А.* Влияние ионной бомбардировки на изменение работы выхода железа и алюминия.— Металлофизика, 1976, вып. 65, с. 108—110.

#### Глава седьмая

1. *Габович М. Д.* Плазменные источники ионов. Киев: Наук. думка, 1964. 224 с.
2. *Габович М. Д.* Физика и техника плазменных источников ионов. М.: Атомиздат, 1972. 357 с.
3. *Septier A.* Production of ion beams of high intensity.— In: Focusing of charged particles. N. Y.: Acad. press, 1967, vol. 2, p. 123—159.
4. *Lejeune C.* Theoretical and experimental study of the duoplasmatron ion source.— Nucl. Instrum. and Meth., 1974, vol. 116, N 3, p. 417—428, 429—443.
5. *Hurley R. E.* The production of focused ion beams for surface and gas-phase collision studies.— Vacuum, 1975, vol. 25, N 4, p. 143—149.
6. *Sidenius G.* Gas and vapour ion sources for low-energy accelerators.— In: Low-energy ion beams: Conf. ser. N 38, 1977. Bristol; London, 1977, p. 1—11.
7. *Slodzian G.* Etude d'une méthode d'analyse locale chimique et isotopique utilisant l'émission ionique secondaire.— Ann. Phys., 1964, vol. 9, p. 591.
8. *Васильев М. А., Иващенко Ю. Н., Черепин В. Т.* Исследование вторичной ионной эмиссии твердых тел при помощи масс-спектрометра МИ-1305.— ПТЭ, 1970, № 2, с. 181—183.
9. *Алпатов Ю. С., Дубинский И. Н., Ольховский В. Л.* и др. Масс-спектрометр для анализа твердых тел.— ПТЭ, 1972, № 3, с. 159—160.
10. *Liebl H. J., Herzog R. F. K.* Sputtering ion source for solids.— J Appl. Phys., 1963, vol. 34, N 9, p. 2893—2896.
11. *Liebl H.* Ion microprobe mass analyzer.— J. Appl. Phys., 1967, vol. 38, N 13, p. 5277—5283.
12. *Liebl H.* Design of a combined ion and electron microprobe apparatus.— Intern. J. Mass Spectrom. and Ion Phys., 1971, vol. 6, p. 401—412.
13. *Liebl H.* Ion probe microanalysis.— J. Phys. E: Instrum., 1975, vol. 8, p. 797.
14. *Liebl H.* Ion microprobe analyzers.— Anal. Chem., 1974, vol. 46, N 1, p. 22A; The ion microprobe — instrumentation and techniques.— NBS, 1975, spec. publ. 427, SIMS, p. 1—31.
15. *Beske H. E.* Ein doppelfokussierender Massenspektrograph nach Matta-

- uch-Herzog zur Spurenanalyse von Festkörpern.— Ztschr. Angew. Phys., 1962, Bd. 14, H. 1, S. 30—35.
16. *Banner A. E., Stimpson B. P.* A combined ion probespark source analysis system.— Vacuum, 1974, vol. 24, N 10, p. 511—517.
  17. *Barrington A. E., Herzog R. F. K., Poschenrieder W. P.* Vacuum system of ion microprobe mass spectrometer.— J. Vac. Sci. and Technol., 1966, vol. 3, N 5, p. 239—251.
  18. *Düsterhöft H., Manns R., Rogaschewski S.* Eine Anordnung zur Messung der positiven Sekundärionenemission aus Festkörperoberflächen.— Exp. Techn. Phys., 1977, N 2, S. 117—122.
  19. Patent N 815443 (USA). Ion emission microanalyzer microscope/*Che-repin V. T., Olkhovsky V. L.* 13.VII.1977.
  20. *Wittmaack K., Maul J., Schulz F.* A versatile in-depth analyzer.— In: Proc. 6th Intern. Conf. Electron and Ion Beam Sci. and Technol./Ed. Bakish R. Princeton: The Electrochemical Soc. Inc., 1974, p. 164—171.
  21. *Wittmaack K.* Successful operation of a scanning ion microscope with quadrupole mass filter.— Rev. Sci. Instrum., 1976, vol. 47, p. 157—159.
  22. *Ardenne M.* Tabellen der Elektronenphysik, Ionenphysik und Übermikroskopie.— VEB Dtsch. Verl. Wiss., Berlin, 1956, Bd. 1. 544 S.
  23. *Поное С. И.* Исследование дуоплазмотрона Арденне.— ПТЭ, 1961, № 4, с. 20—24.
  24. *Collins L. E., Brooker R. L.* Ion beam control in a duoplasmatron source.— Nucl. Instrum. and Meth., 1962, vol. 15, p. 193—196.
  25. *Aberth W., Peterson J. R.* Characteristics of a low energy duoplasmatron negative ion source.— Rev. Sci. Instrum., 1967, vol. 38, N 6, p. 745—750.
  26. *Watanabe M., Suita T.* Pressure dependent characteristics of an Orkridge type duoplasmatron ion source. I. Discharge characteristics.— Jap. J. Appl. Phys., 1967, vol. 6, N 6, p. 758—764.
  27. *Chopra K. L., Randlett M. R.* Duoplasmatron ion beam source for vacuum sputtering of thin films.— Rev. Sci. Instrum., 1967, vol. 38, N 8, p. 1147—1151.
  28. *Liebl H., Harrison W. W.* Study of an iodine discharge in a duoplasmatron.— Intern. J. Mass Spectrom. and Ion Phys., 1976, vol. 22, p. 237—246.
  29. *Aubert J., Lejeune C., Tremelat P.* Beam emittance of the duoplasmatron as a function of the discharge modes.— Intern. Phys. Conf. Ser., 1978, Ch. 6, N 38, p. 282—286.
  30. *Herzog R. F. K., Poschenrieder W. P., Liebl H. J., Barrington A. E.* Solids mass spectrometer.— In: NASA Contract NASW-839: GCA Technical Report N 67-7-n, 1965. 47 p.
  31. *Möllenstedt G., Benohr A. C., Seiler H.* Ein einfacher Massenspektrograph zur Untersuchung der an Oberflächen ausgelösten Ionen.— Ztschr. Angew. Phys., 1966, Bd. 20, H. 6, S. 530—532.
  32. *Hernandez R., Lanusse P., Slodzian G., Vidal G.* Spectrographie de masse avec source à émission ionique secondaire.— Rech. aérop., 1972, N 6, p. 313—324.
  33. *Hernandez R., Vidal G., Lanusse P.* Analyse chimique des surfaces par spectrographie de masse à émission ionique secondaire.— Vide, 1973, N 164, p. 58—60.
  34. *Zwargobani E., MacDonald R. J.* Modulated, programmable mass spectrometer for ion bombardment studies.— J. Phys. E: Sci. Instrum., 1973, vol. 6, p. 925—929.
  35. *Dowsett M. G., King R. M., Parker E. H. C.* Modification of existing apparatus for SIMS in UHV.— Ibid., 1975, vol. 8, p. 704—708.
  36. *Higatsberger M. J., Klaus N.* Ein Beitrag zum Verständnis und zur Anwendung der sekundärionen-Erzeugung an Oberflächen.— Acta phys. Austr., 1975, Bd. 41, S. 269—279.
  37. *Васильев М. А., Иващенко Ю. Н., Черепин В. Т.* Установка для масс-спектрометрического исследования распределения легких элементов в диффузионных слоях.— В кн.: Машины и приборы для испытания материалов. М.: Металлургия, 1971, с. 177—180.

38. Васильев М. А., Красюк А. Д., Черепин В. Т. Масс-спектрометр МИ-1305 с ионным зондом и энергоанализатором для исследования твердых тел.— ПТЭ, 1977, № 3, с. 173—175.
39. Слободенюк Г. И. Квадрупольные масс-спектрометры. М.: Атомиздат, 1974. 272 с.
40. Сысоев А. А., Чунахин М. С. Введение в масс-спектрометрию. М.: Атомиздат, 1977. 304 с.
41. Dawson P. H. Principles of operation.— In: Quadrupole mass spectrometry and its application. Amsterdam etc.: Elsevier Publ. Co, 1973, p. 9—63.
42. Liebl H. Quadrupole mass filters in SIMS.— Adv. Mass Spectrom., 1977, vol. 7, p. 418—424.
43. Krohn V. E. Emission of negative ions from metal surfaces bombarded by positive cesium ions.— J. Appl. Phys., 1962, vol. 33, N 12, p. 3523.
44. Benninghoven A., Loebach E. Analysis of monomolecular layers of solids by the static method of secondary ion mass spectroscopy (SIMS).— J. Radioanal. Chem., 1972, vol. 12, N 1, p. 95—100.
45. Schubert R., Tracy J. C. A simple inexpensive SIMS apparatus.— Rev. Sci. Instrum., 1973, vol. 44, N 4, p. 487—491.
46. Dawson P. H. Quadrupoles for secondary ion mass spectrometry.— Intern. J. Mass Spectrom. and Ion Phys., 1975, vol. 17, p. 447—467.
47. Maul J., Flückiger U. Secondary ion mass spectrometry (SIMS) a new method for the analysis of solids.— Kerntechnik, 1978, Bd. 20, H. 10, S. 467—470.
48. Dawson P. H., Redhead P. A. High performance SIMS system.— Rev. Sci. Instrum., 1977, vol. 48, N 2, p. 159—167.
49. Lehrle R. S., Robb J. C., Thomas D. W. A modified time-of-flight mass spectrometer for studying ion-molecule or neutral particle-molecule interaction.— Ibid., 1962, vol. 39, N 9, p. 458—463.
50. Poschenrieder W. P. Multiple-focusing time-of-flight mass spectrometers. P. II TOFMS with equal energy acceleration.— Intern. J. Mass Spectrom. and Ion Phys., 1972, vol. 9, N 4, p. 357—373.
51. Васильев М. А., Ченакин С. П., Черепин В. Т. Приемник ионов с энергетическим фильтром для масс-спектрометра МИ-1305.— ПТЭ, 1974, № 4, с. 224—225.
52. Lester J. E. Off-Axis channeltron multiplier for quadrupole mass spectrometers.— Rev. Sci. Instrum., 1970, vol. 41, N 10, p. 1513—1514.
53. Pottie R. F., Cocke D. L., Gingerich K. A. Discrimination in electron multipliers for atomic ions. II. Comparison of yields for 61 atoms.— Intern. J. Mass Spectrom. and Ion Phys., 1973, vol. 11, N 1, p. 41—48.
54. Beuhlar R. J., Friedman L. Low noise, high voltage secondary emission ion detector for polyatomic ions.— Ibid., 1977, vol. 23, p. 81—97.
55. Daly N. R. New type of positive ion detector for the simultaneous measurements of two beams.— Rev. Sci. Instrum., 1963, vol. 34, N 10, p. 1116—1120.
56. Andersen C. A., Hinthorne J. R. Ion microprobe mass analyzer.— Science, 1972, vol. 175, N 4024, p. 853—860.
57. Hinz A., Rogaschewski S. Ein Ionen-Elektronenkonverter it Szintillationszähler.— Exp. Techn. Phys., 1977, Bd. 25, N 4, S. 353—359.
58. Hofer W. O., Littmark V. Ion and electron trajectories in mirror type ion-electron converters.— Nucl. Instrum. and Meth., 1976, N 1, vol. 138, p. 67—75.
59. Hofer W. O., Thum F. A simple axially-symmetric quadrupole SIMS spectrometer.— In: Proc. of the Ion Beam Analysis Conf. Wash., 1977, p. 147—163.
60. Castaing R., Jouffrey B., Slodzian G. Sur les possibilités d'analyse locale d'un échantillon par utilisation de son émission ionique secondaire.— C. r. Acad. sci., 1960, vol. 251, N 8, p. 1010—1012.
61. Черепин В. Т., Ма'фэт Ю. П. Локальный анализ концентрационных распределений элементов в твердых телах методами масс-спектральной

- микроскопии. Препр. 71.8. Киев: Ин-т металлофизики АН УССР, 1971. 45 с.
62. Черепин В. Т. Масс-спектральная микроскопия — новый метод исследования твердых тел.— Висн. АН УРСР, 1972, № 2, с. 17—28.
  63. Черепин В. Т., Майфет Ю. П. Ионный масс-спектральный микроскоп.— Металлофизика, 1972, вып. 40, с. 109—114.
  64. Черепин В. Т., Майфет Ю. П., Пилипенко А. П. Ионный масс-спектральный микроскоп.— Завод. лаб., 1973, т. 39, № 4, с. 484—487.
  65. Черепин В. Т., Майфет Ю. П. Исследование диффузии методом масс-спектральной микроскопии: Препр. 73.3. Киев: Ин-т металлофизики АН УССР, 1973. 15 с.
  66. Castaing R., Hennequin J.-F., Henry L., Slodzian G. The magnetic prism as an optical system.— In: Focusing of charged particles. N. Y.: Acad. press, 1967, vol. 2, p. 265—278.
  67. Castaing R. Quelques applications du filtrage magnétique des vitesses en microscopie électronique.— Ztschr. Angew. Phys., 1969, Bd. 27, N 3, S. 171—178.
  68. Черепин В. Т., Майфет Ю. П. Ионно-электронный преобразователь изображения.— Журн. техн. физики, 1972, т. 42, вып. 5, с. 969—971.
  69. Боровский И. Б., Водоватов Ф. Ф., Жуков А. А., Черепин В. Т. Локальные методы анализа материалов. М.: Металлургия, 1973. 296 с.
  70. Morrison G. H., Slodzian G. The ion microscope opens new vistas in many fields of science by its ability to provide spatially resolved mass analysis of solid surfaces.— Anal. Chem., 1975, vol. 47, p. 933A — 943A.
  71. Slodzian G. Looking at the collection efficiency problem through the ion microscope optics.— NBS, 1975, Spec. publ. 427, Secondary Ion Mass Spectrometry, p. 33—61.
  72. Slodzian G., Figueras A. Remarques sur les aberrations des lentilles électrostatiques unipotentielles accélératrices.— J. Phys. Lett., 1978, vol. 39, p. L90—L93.
  73. Möllenstedt G., Hubig W. Rickstahlung—Bildwandler für Korpuskularstableu.— Optik, 1958, Bd. 15, S. 225.
  74. Fassett J. D., Morrison G. H. Digital image processing in ion microscope analysis: Study of crystal structure effects in secondary ion mass spectrometry.— Anal. Chem., 1978, vol. 50, N 13, p. 1861—1866.
  75. Carrico J. P. On the possibility of a mass-filter ion-emission microscope.— J. Phys. E: Sci. Instrum., 1975, vol. 8, p. 18—20.
  76. Liebl H. A combined ion and electron microprobe.— Adv. Mass. Spectrom., 1978, vol. 5, p. 433—435.
  77. Tamura H., Kondo T., Doi H. Analysis of thin films by ion microprobe mass analyzer.— Ibid., 1971, vol. 5, p. 357—363.
  78. Kobayashi H., Suzuki K., Yukawa K. et al. Correction of secondary ion intensity by a new total ion monitoring method.— Rev. Sci. Instrum., 1977, vol. 48, N 10, p. 1298—1302.
  79. Coles J. N., Long J. V. P. An ion-microprobe study of the self-diffusion of Li<sup>+</sup> of lithium fluoride.— Philos. Mag., 1974, vol. 29, N 3, p. 457—472.
  80. Liebl H. Quadrupole secondary ion mass spectrometry apparatus with enhanced transmission.— Intern. J. Mass Spectrom. and Ion Phys., 1974, vol. 15, N 1, p. 116—119.
  81. Liebl H. Limits of lateral resolution in ion probe microanalysis.— Adv. Mass spectrom., 1977, vol. 7, p. 412—417.
  82. Liebl H. A coaxial combined electrostatic objective and anode lens formicroprobe mass analyzers.— Vacuum, 1972, vol. 22, N 11, p. 619—621.
  83. Long J. V. P. A theoretical assesment of the possibility of selected-area mass-spectrometric analysis using a focused ion beam.— Brit. J. Appl. Phys., 1965, vol. 16, N 9, p. 1277—1284.
  84. Liebl H. Ion optics for surface analysis.— In: Low-energy ion beams: Conf. Ser. N 38, 1977. Bristol; London, p. 266—281.
  85. Clampitt Ch., Jefferies D. K. Molten metal field ion sources. — In: Low-energy ion beams: Conf. Ser. N 38, 1977, p. 12—17.

## Глава восьмая

1. *Cherepin V. T.* Mass spectrometric measurements of the secondary ion emission of alloys as an analytical tool.— *Adv. Mass Spectrom.*, Dorking, 1971, vol. 5, p. 448—450.
2. *Cherepin V. T., Vasilev M. A.* Secondary ion emission from concentrated alloys and compounds.— In: *Proc. VII Intern. Conf. on atomic collisions in solids*. Moscow, 1977, p. K7.
3. *Cherepin V. T.* Secondary ion mass spectrometry of metals and alloys.— *Adv. Mass Spectrom.*, 1978, vol. 7, p. 776—783.
4. *Cherepin V. T., Kosyachkov A. A., Vasilev M. A.* Secondary ion emission of transition metal carbides.— *Phys. status Solidi A*, 1978, vol. 50, N 1, p. K113—K116.
5. *Васильев М. А., Ченакин С. П., Черепин В. Т.* Относительная чувствительность анализа, выполненного по методу ионно-ионной эмиссии.— *Докл. АН УССР. Сер. А*, 1974, N 8, с. 751—753.
6. *Васильев М. А., Ченакин С. П., Черепин В. Т.* Определение коэффициентов относительного выхода вторичных ионов.— *Журн. аналит. химии*, 1975, т. 30, вып. 3, с. 611—612.
7. *Rüdenauer F. G.* Some basic considerations concerning the sensitivity of sputtering ion mass spectrometers.— *Intern. J. Mass Spectrom. and Ion Phys.*, 1971, vol. 6, p. 309—323.
8. *Sloane R. H., Press R.* The formation of negative ions by positive ion impact on surfaces.— *Proc. Roy. Soc. A*, 1938, vol. 168, N 933, p. 284—301.
9. *Krohn V. E.* Emission of negative ions from metal surfaces bombarded by positive caesium ions.— *J. Appl. Phys.*, 1962, vol. 33, N 12, p. 3523—3526.
10. *Абдуллаева М. К., Аюханов А. Х., Гафурова М. З., Шамсиев У. Б.* Изучение отрицательно-ионного распыления некоторых металлов при бомбардировке их ионами цезия.— В кн.: *Атомные столкновения на поверхности твердого тела*. Ташкент: Фан, 1972, с. 3—13.
11. *Абдуллаева М. К., Аюханов А. Х., Шамсиев У. Б.* Отрицательно-ионная составляющая катодного распыления.— В кн.: *Атомные столкновения в веществе и на поверхности твердого тела*. Ташкент: Фан, 1975, с. 36—46.
12. *Аюханов А. Х., Турмашев Э.* Определение степени отрицательной ионизации при распылении.— *Журн. техн. физики*, 1977, т. 47, вып. 6, с. 1234—1237.
13. *Bernheim M., Slodzien G.* Caesium flooding on metal surfaces and sputtering negative ion yields.— *J. Phys. Lettr.*, 1977, vol. 38, p. L325—L328.
14. *Andersen C. A., Roden H. J., Robinson C. F.* Negative ion bombardment of insulators alleviate surface charge-up.— *J. Appl. Phys.*, 1969, vol. 40, N 8, p. 3419—3420.
15. *Blanchard B., Carrier P., Hilleret N. et al.* Utilisation des canons à électrons pour l'étude des isolants à l'analyseur ionique.— *Analysis*, 1976, vol. 4, N 4, p. 180—184.
16. *Gries W. H.* Slide-rule for quick identification of super-imposed mass-spectral lines.— *Intern. J. Mass Spectrom. and Ion Phys.*, 1975, vol. 18, N 3, p. 272—274.
17. *Steiger W., Rüdenauer F. G.* A computer program for peak identification in secondary ion mass spectra.— *Vacuum*, 1975, vol. 25, N 9/10, p. 409—413.
18. *Черепин В. Т., Косячков А. А., Гудзенко Г. И.* Расшифровка масс-спектров ионов с помощью ЭВМ.— *Журн. аналит. химии*, 1980, т. 35, № 2, с. 283—287.
19. *Cherepin V. T., Kosyachkov A. A., Gudzenko G. I.* Computer peak identification in SIMS.— *Intern. J. Mass Spectrom. and Ion Phys.*, 1980, vol. 35, p. 225—230.
20. *Benninghoven A.* Zum Mechanismus der Ionenbildung und Ionenemission.

- sion bei der Festkörperzerstäubung.— Ztschr. Phys., 1969, Bd. 220, H. 2, S. 159—180.
21. *Черепин В. Т.* Взаимодействие ионных пучков с поверхностью металлов.— В кн.: Металлы, электроны, решетка. Киев: Наук. думка, 1975, с. 294—311.
  22. *Jurela Z.* The application of nonequilibrium surface ionization to the emission of secondary ions.— Intern. J. Mass Spectrom. and Ion Phys., 1975, vol. 17, p. 77—88.
  23. *Antal I.* On the quantum theory of the emission of secondary ions.— Phys. Lett., 1976, vol. 55A, N 8, p. 493—494.
  24. *Cini M.* A new theory of SIMS at metal surfaces.— Surface Sci., 1976, vol. 54, N 1, p. 71—78.
  25. *Düsterhöft H., Manns R., Hilderbrandt D.* Experimental proof of a theoretical relation for the probability of positive ion Excitation by bombardment of solid surfaces with 12 keV Ar<sup>+</sup> ions.— Phys. status solidi A, 1976, vol. 36, N 1, p. K93—K97.
  26. *Падзёрский В. А., Циплюк Б. А.* Ионизация атома вблизи поверхности металла.— ФТТ, 1978, вып. 11, с. 3283—3287.
  27. *Sroubek Z., Zavadil J., Kubec F., Zdansky K.* Model of ionization of atoms sputtered from solids.— Surface Sci., 1978, vol. 77, N 3, p. 603—614.
  28. *Smith D. H., Christie W. H.* A comparison of a theoretical model and sensitivity factor calculations for quantification of SIMS data.— Intern. J. Mass Spectrom. and Ion Phys., 1978, vol. 26, N 1, p. 61—76.
  29. *Blaise G., Slodzian G.* Evolution des rendements de l'émission ionique des alliages avec la nature an solute. Première partie: Résultats expérimentaux.— J. Phys., 1974, vol. 35, N 3, p. 237—241.
  30. *Andersen C. A.* Analytic methods] for the ion microprobe mass analyzer. Pt II.— Intern. J. Mass Spectrom and Ion Phys., 1970, vol. 3, p. 413—428.
  31. *Andersen C. A., Hinthorne J. R.* Thermodynamic approach to the quantitative interpretation of sputtered ion mass spectra.— Anal. Chem., 1973, vol. 45, N 8, p. 1421—1438.
  32. *Andersen C. A.* A critical discussion of the local thermal equilibrium model for the quantitative correction of sputtered ion intensities.— NBS, 1975, Spec. publ., 427, Secondary Ion Mass, Spectrometry, p. 79—119.
  33. *Rüdenauer F. G., Steiger W.* Quantitative evaluation of SIMS spectra using Saha-Eggert type equations.— Vacuum, 1976, vol. 26, N 12, p. 537—543.
  34. *Rüdenauer F. G., Steiger W., Werner H. W.* On the use of Saha-Eggert equation for quantitative SIMS analysis using Ar primary ions.— Surface Sci., 1976, vol. 54, N 3, p. 553—560.
  35. *Simons D. S., Beaker J. E., Evans C. A.* Evaluation of the local thermal equilibrium model for quantitative secondary ion mass spectrometric analysis.— Anal. Chem., 1976, vol. 48, N 9, p. 1341—1348.
  36. *Iskitani T., Tamura H., Kondo T.* Quantitative analysis with an ion microanalyzer.— Anal. Chem., 1975, vol. 47, N 8, p. 1294—1296.
  37. *Лотоцкий А. Г., Гимельфарб Ф. А.* Количественная интерпретация масс-спектров вторичной ионной эмиссии при определении состава твердых тел.— Журн. аналит. химии, 1976, т. 31, вып. 3, с. 433—439.
  38. *Tsunoyama K., Ohashi J., Suzuki T.* Quantitative analysis of low alloy steels with the ion microprobemass analyzer.— Anal. Chem., 1976, vol. 48, N 6, p. 833—836.
  39. *Gerlach R. L., Davis L. E.* Semiquantitative analysis of alloys with SIMS.— J. Vac. Sci. and Technol., 1977, vol. 14, N 1, p. 339—342.
  40. *Servais I. P., Graas H., Leroy V., Habraken L.* Analyse quantitative de la surface de l'acier par microanalyse ionique.— Vide, 1976, vol. 31, N 181, p. 27—29.
  41. *Snowdon K. J.* A comparison of experimental secondary ion energy spectra of polycrystalline metals with theory.— Radiat. Eff., 1978, vol. 38, N 3/4, p. 141—149.

42. *Socha A. J.* Analysis of surfaces utilizing sputter ion source instruments.— *Surface Sci.*, 1971, vol. 25, N 1, p. 147—170.
43. *Slodzian G.* Some problems encountered in secondary ion emission applied to elementary analysis.— *Ibid.*, 1975, vol. 48, N 1, p. 161—186.
44. *Huber A. M., Moulin M.* Use of the ion microanalyzer for the characterization of bulk and epitaxial silicon and gallium arsenide.— *J. Radioanal. Chem.*, 1972, vol. 12, N 1, p. 75.
45. *Васильев М. А., Иващенко Ю. Н., Ченакин С. П., Черепин В. Т.* Исследование вторичной ионно-ионной эмиссии теллурида кадмия (CdTe).— В кн.: Тр. XV Всесоюз. конф. по эмиссионной электронике. 19—22 нояб. 1973. Киев, 1973, ч. 2, с. 172—174.
46. *Васильев М. А., Жуков А. Г.* Применение метода вторичной ионно-ионной эмиссии для исследования полупроводниковых материалов.— В кн.: Взаимодействие атомных частиц с твердым телом. Киев: Наук. думка, 1974, ч. 1, с. 210—212.
47. *Васильев М. А., Завалин И. В., Максимов В. К.* и др. Вторичная ионно-ионная эмиссия термодиффузионных примесей тонких слоев CdP<sub>2</sub>.— Там же, с. 213—214.
48. *Васильев М. А., Косячков А. А., Немошкаленко И. Н., Черепин В. Т.* Особенности вторичной ионно-ионной эмиссии (ВИИЭ) боридов переходных металлов.— В кн.: Взаимодействие атомных частиц с твердым телом. Харьков: Изд-во Харьк. ун-та, 1976, ч. 3, с. 106—109.
49. *Васильев М. А., Муктапавел Ф. О.* Исследование поверхностей разрушения соединений Al и Pb с Sn, выполненных холодной сваркой.— *Металлфизика*, 1978, вып. 71, с. 12—15.
50. *Riedel M., Nenadović T., Perović B.* SIMS study of iron-nickel and iron-chromium alloys. I, II, III.— *Acta chim. Acad. sci. Hung.*, 1978, vol. 97, p. 177—185, 187—196, 197—206.
51. *Pickering H. W.* Ion sputtering of alloys.— *J. Vac. Sci. and Technol.*, 1976, vol. 13, N 2, p. 618—621.
52. *Pivin J. C., Roques-Carmes C., Slodzian G.* Variation des rendements d'émission ionique secondaire des alliages Ni—Cr, Fe—Cr, Fe—Ni en fonction de la teneur en solute.— *Intern. J. Mass Spectrom. and Ion Phys.*, 1978, vol. 26, p. 219—235.
53. *Васильев М. А., Ксеева Ю. Н., Косячков А. А., Черепин В. Т.* Количественный анализ железо-никелевых сплавов методом вторичной ионной эмиссии.— *Докл. АН УССР. Сер. А*, 1977, № 4, с. 354—356.
54. *Morgan A. E., Werner H. W.* Quantitative analysis of low alloy steels by secondary ion mass spectrometry.— *Anal. Chem.*, 1976, vol. 48, N 4, p. 699.
55. *Schellen J.* Massenspektrometrische Untersuchung der Sekundärionen-Emission von Legierungen.— *Ztschr. Naturforsch.*, 1963, Bd. 23a, H. 1, S. 109—113.
56. *Benninghoven A., Müller K. H., Schemmer M.* Hydrogen detection by SIMS: Hydrogen on polycrystalline vanadium.— *Surface Sci.*, 1978, vol. 78, N 3, p. 565—576.
57. *Pavlyak F., Bori L., Giber J., Buhl R.* Detection of hydrogen in metals by the SIMS method with quadrupole mass filter.— *Jap. J. Appl. Phys.*, 1977, vol. 16, N 2, p. 335—342.
58. *Ishizuka T.* Secondary ion mass spectrometry of rare earth elements.— *Anal. Chem.*, 1974, vol. 46, N 7, p. 1487—1491.
59. *McHugh J. A., Sheffield J. C.* Mass analysis of subnanogram quantities of iodine.— *Ibid.*, 1965, vol. 37, p. 1099.
60. *McHugh J. A., Stevens J. F.* Elemental analysis of single micrometer-size airborne particulates by ion microprobe mass spectrometry.— *Ibid.*, 1972, vol. 44, N 13, p. 2187—2192.
61. *Westerman E. J.* The ion microprobe mass spectrometer in Al alloy research.— *J. Metals*, 1970, vol. 22, N 12, p. 28—31.
62. *Poschenrieder W. P., Herzog R. F., Barrington A. E.* The relative abundance of the lithium isotopes in the Holbrook meteorite.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1965, vol. 29, N 11, p. 1193.

63. *White F. A., Sheffield J. C., Rourke F. M.* Isotopic abundance determination of copper by sputtering.— *J. Appl. Phys.*, 1962, vol. 33, N 9—p. 2915.
64. *Schubert R.* The effect of oxygen adsorption on the positive secondary ion yield of stainless steel.— *J. Vac. Sci. and Technol.*, 1974, vol. 11, N 5, p. 903—905.
65. *Steele J. M., Hutcheon J. D., Solberg N. T.* Effect of energy selection on quantitative analysis in secondary ion microanalysis.— *Intern. J. Mass Spectrom. and Ion Phys.*, 1977, vol. 23, p. 293—305.
66. *Гимел фарб Ф. А., Коварский А. П., Лу А. Г., Орлов П. Б.* Влияние реакционной эмиссии на результаты анализа поверхностных слоев твердых тел методом масс-спектрометрии вторичных ионов.— *Журн. аналит. химии*, 1980, т. 25, № 2, с. 213—223.
67. *Benninghoven A., Jaspers D., Sichtermann W.* Secondary ion emission of amino acids.— *Appl. Phys.*, 1976, vol. 11, p. 35—39.
68. *Benninghoven A., Sichtermann W.* Secondary ion mass spectrometry: a new analytical technique for biologically important compounds.— *Org. Mass Spectrom.*, 1977, vol. 12, N 9, p. 595—597.
69. *Benninghoven A., Sichtermann W.* Detection, identification and structural investigation of biologically important compounds by secondary ion mass spectrometry.— *Anal. Chem.*, 1978, vol. 50, N 8, p. 1180—1184.
70. *Benninghoven A.* Organic secondary ion mass spectrometry.— *NBS*, 1979, spec. publ. 519. Trace organic analysis: a new frontier in analytical chemistry, p. 627—635.
71. *Танцырев Г. Д., Клейменов Н. А.* Применение атомно-ионной эмиссии для масс-спектрального анализа фторполимеров.— *Докл. АН СССР*, 1973, т. 213, № 3, с. 649—652.
72. *Танцырев Г. Д., Поволоцкая М. И.* Вторично-эмиссионные масс-спектры некоторых полимеров.— *Химия высоких энергий*, 1975, т. 9, № 4, с. 380—383.
73. *Танцырев Г. Д., Клейменов Н. А., Поволоцкая М. И., Бравая Н. М.* Определение микроструктуры фторполимеров методом вторично-эмиссионной масс-спектрометрии.— *Высокомолекуляр. соед.*, (A), 1976, т. 18, № 10, с. 2218—2222.
74. *Танцырев Г. Д., Поволоцкая М. И., Клейменов П. А.* Определение методом вторично-эмиссионной масс-спектрометрии взаимной ориентации мономерных звеньев в макромолекулах фторсодержащих сополимеров.— *Высокомолекуляр. соед.*, 1974, т. 19а, № 9, с. 2057—2065.
75. *Танцырев Г. Д., Николаев Е. Н.* О двух механизмах образования кластеров воды при ионной бомбардировке пленки льда.— *Докл. АН СССР*, 1972, т. 206, № 1, с. 151—154.
76. *Николаев Е. Н., Танцырев Г. Д.* Исследование эмиссии заряженных кластеров с пленок смесей различных изотопных модификаций воды.— *Журн. техн. физики*, 1975, т. 45, вып. 2, с. 400—404.
77. *Николаев Е. Н., Танцырев Г. Д., Сараев В. А.* Вторичная эмиссия кластеров воды на ионах щелочных металлов.— *Журн. техн. физики*, 1976, т. 46, с. 2184—2187.

#### Глава девятая

1. *Saeki N., Shimizu R.* Thickness and in-depth composition profile of altered layer caused on Cu—Ni alloy surface due to preferential sputtering.— *Surface Sci.*, 1978, vol. 71, N 2, p. 479—490.
2. *Benninghoven A.* Eine Massenspektrometrische Methode zur Bestimmung von Zerstäubungsrate und Sekundärionenausbeuten Beliebiger Substanzen mit Hilfe dünner Schichten.— *Ztschr. Angew. Phys.*, 1969, Bd. 27, N 1, S. 51—55.
3. *Evans C. A., Pemsler J. P.* Analysis of thin films by ion microprobe mass spectrometry.— *Anal. Chem.*, 1970, vol. 42, p. 1060—1064.
4. *Васильев М. А., Ченакин С. П., Черепин В. Т.* Послойный анализ тонких пленок методом вторичной ионно-ионной эмиссии.— В кн.: Полу-

- чение и свойства тонких пленок. Киев: Ин-т пробл. мат. АН УССР, 1974, вып. 2, с. 16—20.
5. *Васильев М. А., Запорожец И. А., Ченакин С. П., Черепин В. Т.* Применение масс-спектрометра МИ-1305 с ионным зондом для послойного анализа тонких пленок.— В кн.: Физико-технологические вопросы кибернетики. Киев: Ин-т кибернетики АН УССР, 1974, с. 56—64.
  6. *Васильев М. А., Ченакин С. П., Черепин В. Т.* Особенности вторичной ионно-ионной эмиссии границы раздела разнородных металлов.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1976, т. 40, № 12, с. 2571—2574.
  7. *Васильев М. А., Костюченко В. Г., Красюк А. Д.* и др. Коэффициенты вторичной ионно-ионной эмиссии пленок чистых металлов.— В кн: Взаимодействие атомных частиц с твердым телом. Харьков: Изд-во Харьк. ун-та, 1976, ч. 3, с. 102—105.
  8. *Васильев М. А., Попов В. И., Трофименко А. Д., Ченакин С. П.* Закономерности формирования состава тонких пленок на основе многокомпонентных сплавов меди.— Физика металлов и металловедение, 1977, т. 44, вып. 1, с. 99—104.
  9. *Васильев М. А., Каминский Г. Г., Пан В. М.* и др. Влияние примесей на сверхпроводящие свойства пленок ниобия.— Укр. физ. журн., 1977, т. 22, № 6, с. 1028—1031.
  10. *Blanchard B., Hilleret N., Quoirin J. B.* Application of ionic microanalysis to the determination of boron depth profiles in silicon and silica.— J. Radioanal. Chem., 1972, vol. 12, N 1, p. 85.
  11. *Guthrie J. W., Blewer R. S.* Improved «tuning» of ion microprobes using scandium thin films targets.— Rev. Sci. Instrum., 1972, vol. 43, N 4, p. 654—655.
  12. *Blewer R. S., Guthrie J. W.* Means of obtaining uniform sputtering in an ion microprobe.— Surface Sci., 1972, vol. 32, N 3, p. 743—747.
  13. *Croset M.* Quantitative analysis of boron profiles in silicon using ion microprobe mass spectrometry.— J. Radioanal. Chem., 1972, vol. 12, N 1, p. 69—75.
  14. *Morabito J. M., Lewis R. K.* Secondary ion emission for surface and in-depth analysis of tantalum thin films.— Anal. Chem., 1973, vol. 45, N 6, p. 269—880.
  15. *Narusawa T., Komiya S.* Composition profile of ion-plated Au film on Cu analyzed by AES and SIMS during Xe ion bombardment.— J. Vac. Sci. and Technol., 1974, vol. 11, N 1, p. 312—316.
  16. *Liebl H.* Secondary ion mass spectrometry and its use in depth profiling.— Ibid., 1975, vol. 12, N 1, p. 385—391.
  17. *Morabito J. M.* A comparison of Auger electron spectroscopy (AES) and secondary ion mass spectrometry (SIMS).— NBS, 1975, Spec. Publ., 427. Secondary ion mass spectrometry, p. 33—61.
  18. *Narusawa T., Satake T., Komiya S.* Composition of binary alloys by simultaneous SIMS and AES measurements.— J. Vac. Sci. and Technol., 1976, vol. 13, N 1, p. 514—518.
  19. *Benninghoven A.* Characterization of coatings.— Thin Solid Films, 1976, vol. 39, N 1, p. 3—23.
  20. *Giber J.* SIMS applications in the investigation of surfaces, thin films and sandwich structures, with special regard to quantitative analysis.— Ibid., 1976, vol. 32, p. 295—301.
  21. *Fuller D., Colligon J. S., Williams J. S.* The application of correlated SIMS and RBS techniques to the measurement of ion implanted range profiles.— Surface Sci., 1976, vol. 54, N 3, p. 647—658.
  22. *Wittmaack K.* High-sensitivity depth profiling of arsenic and phosphorus in silicon by means of SIMS.— Appl. Phys. Lett., 1976, vol. 29, p. 552—554.
  23. *Hofer W. O., Liebl H., Roos G., Staudenmaier G.* An electronic aperture for in-depth analysis of solids with an ion microprobe.— Intern. J. Mass Spectrom. and Ion Phys., 1976, vol. 19, p. 327—334.
  24. *Hofmann S.* Depth resolution in sputter profiling.— Appl. Phys., 1977, vol. 13, p. 205—207.

25. Wittmaack K. Raster scanning depth profiling of layer structures.— *Ibid.*, 1977, vol. 12, p. 149—156.
26. Barsony I., Marton D., Giber J. Secondary ion mass spectrometry depth profiling and simultaneous electrical investigation of MOS structures.— *Thin Solid Films*, 1978, vol. 51, N 3, p. 275—285.
27. Müller G., Trapp M., Schimko R., Richter C. E. Measurement of range distribution of zinc and nitrogen ions in multiple layer substrates with secondary ion microprobe.— *Phys. status solidi*, 1979, vol. 51, N 1, p. 87—92.
28. Черепин В. Т., Васильев М. А. Вторичная ионно-ионная эмиссия металлов и сплавов. Киев: Наук. думка, 1975. 240 с.
29. Krimmel E. F., Pflederer H. Implantation profiles modified by sputtering.— *Radiat. Eff.*, 1973, vol. 19, p. 83—85.
30. Storbeck F. Zum Einfluss des primärionen strahlprofils bei der Monolagenanalyse mittels der Methode SIMS.— *Krist. und Techn.*, 1978, Bd. 13, N 3, S. 331—341.
31. Kiko J., Müller H. W., Buechler K. et al. The gas ion probe: a novel instrument for analyzing concentration profiles of gases in solids.— *Intern. J. Mass Spectrom. and Ion Phys.*, 1979, vol. 29, p. 87—100.
32. Дариков Л. Н., Черепин В. Т., Васильев М. А. и др. О влиянии паров лития на структуру монокристаллических тугоплавких металлов и сплавов.— *Физ.-хим. механика материалов*, 1974, т. 10, № 4, с. 34—38.

#### Глава десятая

1. Benninghoven A., Loebach E. Analysis of monomolecular layers of solids by the static method of secondary ion mass spectroscopy (SIMS).— *J. Radioanal. Chem.*, 1972, vol. 12, N 1, p. 95—100.
2. Фогель Я. М. К вопросу о выборе величины плотности тока пучка первичных ионов при изучении методом ВИИЭ процессов на поверхности твердых тел.— *Журн. техн. физики*, 1976, т. 46, с. 1767.
3. Benninghoven A., Müller A. Investigation of the surface oxidation of metals in the sub-monolayer and monolayer range with the static method of secondary ion mass spectrometry.— *Thin Solid Films*, 1972, vol. 12, N 2, p. 439—442.
4. Фогель Я. М. Вторичная ионная эмиссия.— *Успехи физ. наук*, 1967, т. 91, с. 75—112.
5. Швачко В. И., Надькто Б. Т., Фогель Я. М. и др. Применение метода вторичной ионно-ионной эмиссии к изучению взаимодействия кислорода с поверхностью ниобия.— *ФТТ*, 1965, т. 7, № 7, с. 1944—1951.
6. Колот В. Я., Рыбалко В. Ф., Фогель Я. М., Тихинский Г. Ф. О возможности применения метода вторичной ионно-ионной эмиссии к изучению коррозионных процессов.— *Защита металлов*, 1967, т. 3, № 6, с. 723—729.
7. Рыбалко В. Ф., Колот В. Я., Фогель Я. М. Окисление вольфрама при комнатной температуре.— *ФТТ*, 1968, т. 10, № 10, с. 3176—3177.
8. Рыбалко В. Ф., Колот В. Я., Фогель Я. М. Изучение окисления вольфрама методом вторичной ионно-ионной эмиссии.— *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, 1969, т. 33, № 5, с. 836—839.
9. Рыбалко В. Ф., Колот В. Я., Фогель Я. М. Изучение адсорбции кислорода на вольфраме методом вторичной ионно-ионной эмиссии.— *Журн. техн. физики*, 1969, т. 39, № 9, с. 1717—1719.
10. Fogel J. M. Ion-ion emission — a new tool for mass spectrometric investigations of processes on the surface and in the bulk of solids.— *Intern. J. Mass Spectrom. and Ion Phys.*, 1972, vol. 9, p. 109—125.
11. Колот В. Я., Татусь В. И., Рыбалко В. Ф., Фогель Я. М. Изучение адсорбции кислорода на поверхности молибдена методом вторичной ионно-ионной эмиссии.— *Журн. техн. физики*, 1970, т. 40, № 11, с. 2469—2471.
12. Werner H. W. The use of secondary ion mass spectrometry in surface analysis.— *Surface Sci.*, 1975, vol. 47, N 1, p. 301—323.
13. Benninghoven A., Wiedmann L. Investigation of surface reactions by the

- static method of secondary ion mass spectrometry. IV. The oxidation of magnesium, strontium and barium in the monolayer range.— *Ibid.*, 1974, vol. 41, N 2, p. 483—492.
14. *Benninghoven A.* Developments in secondary ion mass spectroscopy and applications to surface studies.— *Ibid.*, 1975, vol. 53, p. 596—625.
  15. *Benninghoven A.* Neue Methoden zur Untersuchung von Festkörperoberflächen.— *Phys. Bl.*, 1976, Bd. 32, H. 7, S. 298—308.
  16. *Blasek G., Weichert M.* A study of the initial oxidation of chromium-nickel steel by SIMS.— *Surface Sci.*, 1979, vol. 82, N 1, p. 215—227.
  17. *Колот В. Я., Татусь В. И., Рыбалко В. Я., Фогель Я. М.* Изучение состава поверхностных окислов молибдена методом вторичной ионно-ионной эмиссии.— *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, 1971, т. 35, № 2, с. 255—260.
  18. *Фогель Я. М., Надыкто Б. Т., Швачко В. И., Рыбалко В. Ф.* Исследование состояния кислорода, адсорбированного на поверхности серебра, методом вторичной ионно-ионной эмиссии.— *Журн. физ. химии*, 1964, т. 38, № 6, с. 2397—2402.
  19. *Фогель Я. М., Надыкто Б. Т., Рыбалко В. Ф.* и др. О возможности применения явления вторичной ионно-ионной эмиссии к изучению гетерогенных каталитических реакций.— *Докл. АН СССР*, 1962, т. 147, № 2, с. 414—417.
  20. *Фогель Я. М., Надыкто Б. Т., Рыбалко В. Ф.* и др. Изучение реакции каталитического окисления аммиака на платине методом вторичной ионной эмиссии.— *Кинетика и катализ*, 1964, т. 5, вып. 3, с. 496—504.
  21. *Фогель Я. М., Надыкто Б. Т., Швачко В. И.* и др. Исследование реакции каталитического окисления аммиака на платине методом вторичной ионно-ионной эмиссии.— *Докл. АН СССР*, 1964, т. 155, № 1, с. 171—174.
  22. *Швачко В. И., Фогель Я. М.* Исследование реакции разложения аммиака на железе методом вторичной ионно-ионной эмиссии.— *Кинетика и катализ*, 1966, т. 7, вып. 4, с. 722—726.
  23. *Швачко В. И., Фогель Я. М., Колот В. Я.* Исследование реакции синтеза аммиака на железе методом вторичной ионно-ионной эмиссии.— *Докл. АН СССР. Сер. хим.*, 1967, т. 172, № 6 с. 1353—1356.
  24. *Кубашевский О., Гопкинс Б. Э.* Окисление металлов и сплавов. М.: *Металлургия*, 1965. 428 с.
  25. *Рыбалко В. Ф., Колот В. Я., Фогель Я. М.* Влияние давления кислорода на процесс окисления вольфрама.— *ФТТ*, 1969, т. 11, вып. 5, с. 1404—1406.
  26. *Колот В. Я., Татусь В. И., Водолажченко В. В.* и др. О переходе пленки окислов на поверхности молибдена из двумерной фазы в трехмерную.— *Журн. техн. физики*, 1972, т. 42, вып. 7, с. 1486—1490.
  27. *Колот В. Я., Татусь В. И., Рыбалко В. Ф.* и др. О процессах, определяющих состав двумерной окисной пленки на поверхности молибдена.— *Журн. техн. физики*, 1972, т. 42, вып. 11, с. 2416—2421.
  28. *Buhl R., Preisinger A.* Crystal structures and their secondary ion mass spectra.— *Surface Sci.*, 1975, vol. 47, p. 344—357.
  29. *Stumpe E., Benninghoven A.* Surface oxidation studies of iron using the static method of secondary ion mass spectrometry (SIMS).— *Phys. status solidi (a)*, 1974, vol. 21, N 2, p. 479—486.
  30. *Dawson P. H.* The oxidation of Al studied by SIMS at low energies.— *Surface Sci.*, 1976, vol. 57, N 1, p. 229—240.
  31. *Gettings M., Coad J. P.* A preliminary study of pure metal surfaces using Auger electron spectroscopy (AES), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and secondary ion mass spectroscopy (SIMS).— *Ibid.*, 1975, vol. 53, p. 636—648.
  32. *Benninghoven A., Bispinck H., Ganschow O., Wiedmann L.* Quasisimultaneous SIMS—AES—XPS investigation of the oxidation of Ti in the monolayer range.— *Appl. Phys. Lett.*, 1977, vol. 31, N 5, p. 341—343.
  33. *Benninghoven A., Müller K. H., Plog C.* et al. SIMS, EID and flash-fila-

- ment investigation of  $O_2$ ,  $H_2(O_2 + H_2)$  and  $H_2O$  interaction with vanadium.— *Surface Sci.*, 1977, vol. 63, p. 403—416.
34. *Benninghoven A., Müller K. H., Schemmer M., Beckmann P.* SIMS and flash desorption studies of nickel-oxygen interaction.— *Appl. Phys.*, 1978, vol. 16, p. 367—373.
  35. *Benninghoven A., Ganschow O., Wiedmann L.* Quasisimultaneous SIMS, AES and XPS investigation of the oxidation of Mo, Ti and Co in the monolayer range.— *J. Vac. Sci. and Technol.*, 1978, vol. 15, N 2, p. 506—509.
  36. *Bisping H., Ganschow O., Wiedmann L., Benninghoven A.* Combined SIMS, AES and XPS investigations of tantalum oxide layers.— *Appl. Phys.*, 1979, vol. 18, p. 113—117.
  37. *Абраменков А. Д., Слезов В. В., Танатаров Л. В., Фогель Я. М.* Исследование диффузии атомов меди по поверхности молибдена методом вторичной ионно-ионной эмиссии.— *ФТТ*, 1970, т. 12, вып. 10, с. 2929—2933.
  38. *Бронштейн И. М., Фрайман Б. С.* Вторичная электронная эмиссия. М.: Наука, 1969. 407 с.
  39. *Немошкаленко В. В., Алешин В. Г.* Электронная спектроскопия кристаллов. Киев: Наук. думка, 1975. 336 с.
  40. *Morabito J. M.* A comparison of Auger electron spectroscopy (AES) and secondary ion mass spectrometry (SIMS).— *NBS*, 1975, Spec. Publ., 427. Secondary ion mass spectrometry, p. 33—61.
  41. *Петров Н. Н., Аброян И. А.* Диагностика поверхности с помощью ионных пучков. Л.: Изд-во ЛГУ, 1977. 160 с.
  42. *Шульман А. Р., Фридрихов С. А.* Вторично-эмиссионные методы исследования твердого тела. М.: Наука, 1977. 51 с.
  43. *Electron spectroscopy for surface analysis. V. etc.*: Springer, 1977. 200 p.
  44. *Методы анализа поверхностей/Под ред. Зандерны А. М.*: Мир, 1979. 582 с.
  45. *Treitz N.* Analysis of solid surface monolayers by mass and energy spectrometry methods.— *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, 1977, vol. 10, p. 573—585.
  46. *Fuller D., Colligon J. S., Williams J. S.* The application of correlated SIMS and RBS techniques to the measurement of ion implanted range profiles.— *Surface Sci.*, 1976, vol. 54, N 3, p. 647—658.
  47. *MacDonald R. J., Martin P. J.* Quantitative surface analysis using ion-induced secondary ion and photon emission.— *Ibid.*, 1977, vol. 66, p. 423—435.
  48. *Martin P. J., MacDonald R. J.* The influence of single crystal structure on photon and secondary ion emission from  $Ar^+$  ion bombarded aluminium.— *Radiat. Eff.*, 1977, vol. 32, N 3, p. 177—185.
  49. *Wiedmann L., Ganschow O., Benninghoven A.* Contamination of clean metal surfaces associated with electron bombardment in conventional AES analysis.— *J. Electron Spectrosc. and Related Phenomena*, 1978, vol. 13, N 4, p. 243—246.
  50. *Estel J., Hoinkes H., Kaarmann H.* et al. On the problem of water adsorption on alkali halide cleavage planes, investigated by secondary ion mass spectroscopy.— *Surface Sci.*, 1976, vol. 54, N 2, p. 393—418.
  51. *Васильев М. А., Косячков А. А., Черепин В. Т.* Влияние дозы облучения ионами аргона и гелия на окисление железа.— *Докл. АН УССР. Сер. А*, 1976, № 3, с. 267—269.
  52. *Черепин В. Т., Иващенко Ю. Н., Васильев М. А.* О влиянии ионной бомбардировки на коррозионную стойкость железоуглеродистых сплавов.— *Докл. АН СССР*, 1973, т. 210, № 4, с. 821.
  53. *Cherepin V. T., Kosyachkov A. A., Vasylyew M. A.* Effect of initial ion bombardment and oxidation on emission of secondary ions.— *Surface Sci.*, 1976, vol. 58, N 2, p. 609—612.

---

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие главного редактора серии «Физика, химия и механика поверхности» . . . . .	3
Предисловие . . . . .	5

---

### Часть первая

## РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

---

### Глава первая

<b>Энергия связи внутренних электронов и идентификация химических соединений</b> . . . . .	7
1.1. Физические основы метода рентгеноэлектронной спектроскопии и экспериментальная техника . . . . .	7
1.2. Учет зарядки образцов и калибровка спектров . . . . .	15
1.3. Закономерности в величинах $E_{св}$ и идентификация химических соединений . . . . .	24
1.4. Связь величины $E_{св}$ с эффективным зарядом атома и другими характеристиками . . . . .	36

### Глава вторая

<b>Интенсивность линий и количественный анализ</b> . . . . .	44
2.1. Зависимость интенсивности рентгеноэлектронных линий от различных факторов . . . . .	44
2.2. Длина свободного пробега фотоэлектрона в твердом теле . . . . .	57
2.3. Количественный анализ поверхности твердых тел . . . . .	65

### Глава третья

<b>Ионное травление и послыйный анализ</b> . . . . .	74
3.1. Факторы, влияющие на скорость травления . . . . .	74
3.2. Влияние ионной бомбардировки на профиль концентрации изучаемого элемента . . . . .	78
3.3. Ионное травление и анализ сплавов . . . . .	84
3.4. Изменение химических соединений в результате ионного травления . . . . .	91

### Глава четвертая

<b>Исследование адсорбции и катализаторов</b> . . . . .	93
4.1. Рентгеноэлектронное и фотоэлектронное исследование адсорбции молекул на металлах . . . . .	93
4.2. Применение угловой зависимости интенсивностей для изучения адсорбированных молекул . . . . .	110
4.3. Исследование катализаторов . . . . .	116

Глава пятая	
<b>Исследование поверхности и процессов на поверхности . . . . .</b>	<b>124</b>
5.1. Поверхностные электронные состояния . . . . .	124
5.2. Исследование коррозии и окисления сплавов . . . . .	128
5.3. Окисление поверхности полупроводников . . . . .	133
5.4. Исследование поверхностей излома и старения сплавов	136
5.5. Исследование поверхности минералов. Флотация . . . . .	138
5.6. Рентгеноэлектронное изучение лунного реголита . . . . .	142
5.7. Изучение адгезии . . . . .	144
5.8. Исследование радиационных повреждений . . . . .	145
<b>Приложение . . . . .</b>	<b>147</b>

---

Часть вторая

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ  
МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ  
ВТОРИЧНЫХ ИОНОВ**

---

Глава шестая	
<b>Физические основы метода . . . . .</b>	<b>150</b>
6.1. Параметры эмиссии вторичных ионов . . . . .	150
6.2. Зависимость ВИЭ от энергии и плотности тока первичных ионов . . . . .	151
6.3. Зависимость коэффициента ВИЭ от температуры мишени	153
6.4. Угловые зависимости ВИЭ . . . . .	154
6.5. Энергетическое распределение вторичных ионов . . . . .	157
6.6. Зависимость коэффициента ВИЭ от атомного номера материала мишени . . . . .	159
6.7. Зависимость коэффициента ионизации от материала мишени . . . . .	165
6.8. Особенности эмиссии полиатомных ионов . . . . .	170
6.9. Влияние окисления образцов на ВИЭ . . . . .	173
Глава седьмая	
<b>Аппаратура для МСВИ . . . . .</b>	<b>176</b>
7.1. Ионные источники . . . . .	176
7.2. Масс-спектрометры . . . . .	180
7.3. Регистрация ионов, вакуумные системы . . . . .	185
7.4. Масс-спектральные микроскопы . . . . .	187
7.5. Ионные микронзонды . . . . .	193
Глава восьмая	
<b>Анализ состава твердых тел методами МСВИ . . . . .</b>	<b>199</b>
8.1. Аналитические характеристики метода МСВИ . . . . .	199
8.2. Качественный анализ состава . . . . .	203

8.3. Физические основы количественного анализа . . . . .	206
8.4. Методы количественного анализа . . . . .	208
8.5. Анализ органических и биологических объектов . . . . .	214
Глава девятая	
<b>Послойный анализ</b> . . . . .	217
9.1. Методика послойного анализа с помощью МСВИ . . . . .	217
9.2. Исследование тонких пленок (вакуумных конденсатов)	224
9.3. Послойный анализ имплантационных профилей . . . . .	230
Глава десятая	
<b>Исследование процессов на поверхности</b> . . . . .	235
10.1. Исследование адсорбции и катализа . . . . .	235
10.2. Изучение окисления металлов . . . . .	241
10.3. Сравнение МСВИ с другими методами анализа поверхности . . . . .	248
<b>Литература</b> . . . . .	254

Вадим Иванович Нефедов,  
Валентин Тихонович Черепин

**ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ  
ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ**

Утверждено к печати

Программным комитетом «Физика, химия и механика поверхности»  
при Президиуме АН СССР

Редактор издательства Ю. Г. Тихомирова. Художник И. Е. Сайко.

Художественный редактор Т. П. Поленова.

Технические редакторы Т. В. Полякова, Л. В. Каскова.

Корректоры Н. В. Габасова, Л. В. Письман.

ИБ № 24613

Сдано в набор 14.10.82. Подписано к печати 16.02.83. Т-00039. Формат 60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.

Бумага книжно-журнальная. Гарнитура обыкновенная. Печать высокая.  
Усл. печ. л. 18,5. Уч.-изд. л. 20,9. Усл. кр. отт.18,5. Тираж 1700 экз. Тип. зак. 2216

Цена 3 р. 50 к.

Издательство «Наука» 117864 ГСП-7, Москва В-485 Профсоюзная ул., 90.

2-я типография издательства «Наука» 121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10