

HOW ONE CAN  
DETERMINE  
THE POSITIONS  
OF THE ATOMS  
IN THE SURFACE LAYERS  
OF SOLIDS

R. V. VEDRINSKII

*Several widely known methods for the study of surface atomic structure are described. Simple and clear examples of the application of the photo-electron diffraction method for the investigations of the surface atomic structure are presented.*

**Описаны широко распространенные методы исследования атомной структуры поверхностных слоев твердых тел. Приведены простые и наглядные примеры применения одного из них – метода дифракции фотоэлектронов для решения конкретных структурных задач физики поверхности.**

## КАК ИССЛЕДУЮТ РАСПОЛОЖЕНИЕ АТОМОВ В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Р. В. ВЕДРИНСКИЙ

Ростовский государственный университет, Ростов-на-Дону

### ВВЕДЕНИЕ

Процессы, происходящие на поверхности твердых тел, интересны по нескольким причинам. Они определяют многие свойства материалов, важные в практическом отношении. С поверхности начинается коррозионное разрушение, а также радиационное разрушение, вызываемое заряженными частицами. На поверхности некоторых металлов (никель, платина и др.) ускоряются многие химические реакции, идущие в жидкой или газовой фазе с малыми скоростями. Такое явление, называемое гетерогенным катализом, лежит в основе большого числа современных химических технологий. Процессы, происходящие в поверхностных слоях, определяют силы трения и прочность припоев. Перечень примеров, демонстрирующих большую прикладную ценность исследований поверхности твердых тел, нетрудно продолжить. Такие исследования представляют значительный интерес и для фундаментальной физики. При адсорбции атомов или молекул на гладкую чистую поверхность монокристаллов возникают двумерные многочастичные системы, которые в зависимости от температуры, концентрации адсорбируемых частиц и особенностей их взаимодействия могут находиться в различных “агрегатных” состояниях: двумерный “газ”, двумерная “жидкость” или двумерный “кристалл”. Исследование таких двумерных фаз и фазовых переходов между ними составляет содержание важного и красивого раздела современной физики конденсированного состояния вещества. Получаемая при этом информация важна для понимания свойств сложных систем, состоящих из большого числа взаимодействующих частиц. Осознание прикладной и фундаментальной значимости возникающих задач привело к тому, что за последние десятилетия физика поверхности превратилась в быстро развивающийся самостоятельный раздел современной физики [1].

Одним из важных вопросов, на который нужно получить ответ при исследовании поверхности твердых тел, является вопрос о том, как располагаются в них атомы, или, как часто говорят, вопрос об атомной структуре поверхности. Для ответа на этот вопрос разработаны разнообразные экспериментальные

методы. Большинство из них основано на исследовании электронов, вылетающих из твердого тела в результате тех или иных воздействий на него. Причина, по которой такие электроны несут информацию о поверхности, состоит в том, что они, будучи легкими заряженными частицами, имеют очень малые (порядка 1 нм) длины свободного пробега в веществе, так что наблюдаемые угловые и энергетические распределения электронов, вылетающих из твердого тела, формируются в тонких приповерхностных слоях.

### **ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ТВЕРДЫХ ТЕЛ**

Рассмотрим необходимые для понимания дальнейшего общие вопросы, касающиеся законов, управляющих распространением электронов в среде, процессов, ответственных за появление в веществе групп электронов с фиксированной энергией (моноэнергетических электронов), а также методов экспериментального исследования электронов, вылетающих из твердого тела.

Для понимания процессов распространения электронов в среде надо учесть их квантовую природу. Если электрон испытывает лишь процессы упругого рассеяния, то есть он не возбуждает среду и не оставляет в ней следов своего движения, его распространение в среде происходит по волновым законам. Волна, описывающая распределение электронов в пространстве, называется дебройлевской. Ее квадрат модуля определяет плотность вероятности обнаружения электрона в заданной точке. Электронам с определенным импульсом отвечает плоская монохроматическая волна. Моноэнергетические электроны, вылетающие из атома в ходе его ионизации, описываются сферической расходящейся волной. Длина этих волн  $\lambda$  определяется кинетической энергией электрона  $\epsilon$ , его массой  $m$  и постоянной Планка  $\hbar$ :

$$\lambda = \sqrt{\frac{2m\epsilon}{\hbar^2}}. \quad (1)$$

Характерной особенностью волновых процессов является сложение амплитуд волн, приходящих в точку наблюдения по различным путям. Суммирование амплитуд, а не интенсивностей является математическим выражением физического эффекта интерференции. Волны интерферируют, если они когерентны. Это имеет место, если электрон достигает точки наблюдения не возбудив на своем пути среду. В противном случае волны, отвечающие различным путям достижения электроном точки наблюдения, некогерентны и надо складывать не амплитуды, а вероятности [2].

Рассмотрим основные процессы, приводящие к излучению из твердого тела моноэнергетических электронов. Связанные атомные электроны распо-

лагаются на оболочках с определенными энергиями связи  $\epsilon_i$ , где  $i$  — номер оболочки. Величина  $\epsilon_i$  — это энергия, которую надо сообщить электрону на оболочке  $i$ , чтобы ионизировать ее. Мы будем рассматривать только процессы ионизации остальных оболочек атомов, то есть таких оболочек, волновые функции и энергии которых слабо изменяются при вступлении атомов в химическую связь. Обычно к остальным относят оболочки с энергиями связи, большими 100 эВ. Одно из важных преимуществ исследования таких процессов состоит в том, что по величине энергии связи остальной оболочки можно однозначно определить атомный номер ионизируемого атома. Чаще всего экспериментаторы имеют дело с процессами ионизации, вызванными рентгеновским излучением и быстрыми электронами. При воздействии на вещество рентгеновского излучения с энергиями фотонов  $\hbar\omega$  фотоионизация оболочки  $i$  приводит к вылету фотоэлектронов, энергии которых  $\epsilon$  подчиняются закону фотоэффекта:

$$\epsilon = \hbar\omega - \epsilon_i. \quad (2)$$

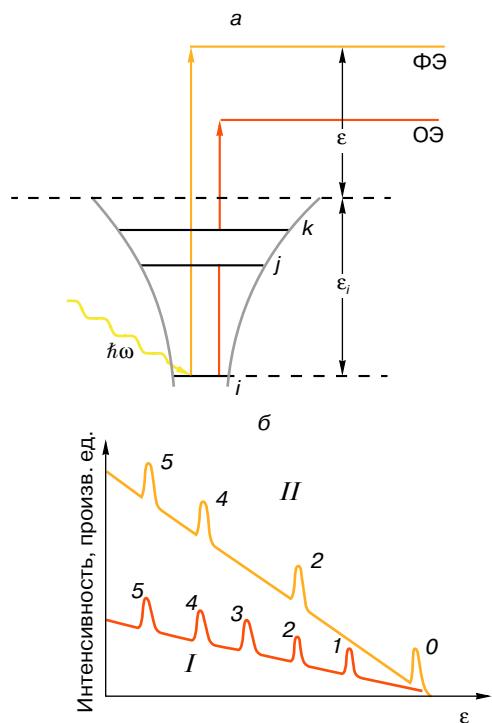
Таким образом, если процесс ионизации оболочки возможен, что имеет место, если  $\hbar\omega > \epsilon_i$ , он ведет к появлению моноэнергетических фотоэлектронов, распространение которых в пространстве описывается дебройлевской сферической волной, расходящейся от ионизируемого атома.

При облучении вещества быстрыми электронами с энергией  $E > \epsilon_i$  процесс ионизации оболочки  $i$  также возможен, но выбитые электроны не будут моноэнергетическими, так как быстрый электрон в отличие от фотона может передавать выбиваемому электрону различные энергии. За счет взаимодействия электронов в атоме возможен процесс, в ходе которого электрон с какой-либо оболочки  $j$ , энергия связи которой  $\epsilon_j$  меньше энергии связи ионизированной оболочки  $i$ , переходит на оболочку  $i$ , а выделившаяся при этом энергия  $\epsilon_i - \epsilon_j$  передается электрону оболочки  $k$ , что ведет к ионизации последней. В результате образуется моноэнергетический электрон с энергией  $\epsilon$ :

$$\epsilon \approx \epsilon_i - \epsilon_j - \epsilon_k. \quad (3)$$

Такой процесс называется оже-процессом, а выбитый электрон — оже-электроном. Энергии оже-электронов определяются энергиями связи трех оболочек, участвующих в процессе. По энергии оже-электрона, как и по энергии фотоэлектрона, можно однозначно определить тип ионизируемого атома. Ясно, что оже-электроны возникают также и в процессе фотоионизации (рис. 1, а), причем их энергии не зависят от способа возбуждения.

Зависимость интенсивности потока вылетающих электронов от их энергии, схематически показанная на рис. 1, б, называется электронным спектром. Если на твердое тело воздействует монохроматическое рентгеновское излучение, в электронном спектре



**Рис. 1.** а – схема процессов атомной фотоионизации, ведущих к появлению фотоэлектронов (ФЭ) и оже-электронов (ОЭ); б – схематические зависимости от энергии электронов  $\epsilon$  интенсивностей потоков электронов, вылетающих из твердого тела при фотоинициации (кривая I) и при возбуждении электронным ударом (кривая II). Считается, что энергии возбуждающих фотонов и электронов равны друг другу ( $\hbar\omega = E$ )

(кривая I) есть пики, отвечающие как моноэнергетическим фотоэлектронам (пусть это будут пики 1 и 3), так и оже-электронам (пики 2, 4, 5). В электронном спектре (кривая II), возникающем при облучении твердого тела быстрыми электронами, фотоэлектронных пиков, естественно, нет, но оже-пики сохраняются (пики 2, 4, 5). Кроме того, возникает пик 0, обусловленный упругим рассеянием быстрых электронов твердым телом. Поскольку электроны способны пройти в твердом теле без потери энергии лишь очень малое расстояние, экспериментально наблюдаемые фотоэлектронные пики, оже-электронные пики и упругий пик 0 формируются в тонком приповерхностном слое и соответственно несут информацию о нем. Наименьшей ( $<1$  нм) оказывается длина свободного пробега электронов с энергией 50–150 эВ. С увеличением и уменьшением энергии эта длина растет.

Установки для измерения электронных спектров называют электронными спектрометрами. В рентгеноэлектронных спектрометрах для возбуждения спектров используют монохроматическое рентгеновское излучение с энергиями квантов 1–2 кэВ. В

оже-электронных спектрометрах спектры возбуждаются быстрыми моноэнергетическими электронами с энергиями 1–3 кэВ. Основным элементом электронных спектрометров является анализатор энергии вылетающих электронов. Чаще всего используются электростатические анализаторы, в которых электроны с заданной энергией, отклоняясь в электростатическом поле, фокусируются на входном окне электронного детектора. С изменением напряженности поля изменяется энергия тех электронов, которые испытывают фокусировку, что и позволяет измерять энергетический состав анализируемого пучка электронов. Разворачивая исследуемый образец или энергоанализатор друг относительно друга можно изучать угловые зависимости фото- и оже-электронных спектров, что открывает, как будет показано ниже, интересные возможности для исследования атомной структуры поверхностных слоев.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

В большинстве работ по физике поверхности исследуются слои, возникающие при адсорбции на поверхности монокристаллов различных атомов и молекул. Внимание к таким исследованиям обусловлено разнообразием и интересными свойствами возникающих поверхностных слоев и перспективами практического применения многих из них. При исследовании таких слоев возникает много вопросов об их атомной структуре, которые естественно разделяются на три группы. К первой относятся вопросы, касающиеся дальнего двумерного порядка в расположении атомов. Ко второй группе относятся вопросы о структуре ближнего окружения адсорбируемых атомов (межатомные расстояния, число и тип атомов ближайшего окружения, а также их угловые ориентации). Исследования, дающие ответы на эти вопросы, называются исследованиями ближнего порядка в расположении атомов. Знание структуры ближнего окружения адсорбируемых частиц важно для понимания природы их химической связи. Третья группа вопросов – это вопросы об атомной структуре промежуточного масштаба, ответы на которые предполагают знание не только ближайшего, но и более далекого окружения адсорбируемых атомов. К их числу относятся, например, вопросы о том, располагаются ли эти атомы на поверхности или под ней, образуют ли они островки или равномерно распределяются по поверхности, входят ли легирующие атомы в растущие на поверхности тонкие монокристалльные пленки, или они образуют обособленные структуры и т.д.

Основным методом, дающим информацию о дальнем порядке в расположении атомов на поверхности, является дифракция медленных электронов. При реализации этого метода исследуемую

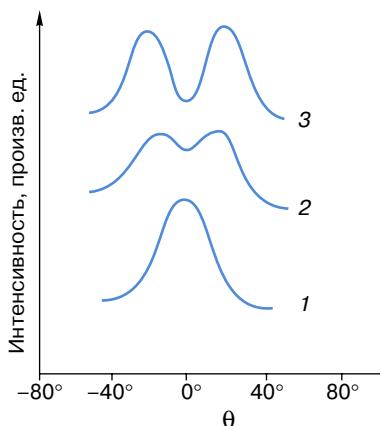
поверхность облучают параллельным пучком моноэнергетических электронов с энергиями, не превышающими 500 эВ, и исследуют угловое распределение упругорассеянных электронов. Как говорилось выше, для описания процессов упругого рассеяния электронов в веществе необходимо основываться на волновом подходе. В рассматриваемом случае следует считать, что на поверхность кристалла падает плоская монохроматическая дебройлевская электронная волна. Поскольку медленный электрон может пройти в среде, не возбуждая ее, лишь очень малое расстояние, упругий пик в электронном спектре формируется только за счет упругого рассеяния падающих электронов атомами приповерхностного слоя. Если эти атомы располагаются упорядоченным образом, образуя двумерную периодическую структуру, упругое рассеяние медленных электронов поверхностью происходит по законам дифракции плоской волны на двумерной дифракционной решетке. В таком случае всегда существуют выделенные направления в пространстве, для которых амплитуды электронных волн, рассеянных различными трансляционно эквивалентными атомами, складываются в фазе, что ведет к резкому увеличению полной интенсивности упругорассеянной волны. В этих направлениях наблюдаются дифракционные максимумы. Если учесть, что неупругорассеянные электроны не принимают участия в интерференции, вследствие чего их угловые распределения являются гладкими, дифракционные максимумы можно наблюдать и без спектрометрирования вылетающих электронов. Наблюдение резких дифракционных максимумов свидетельствует о существовании дальней двумерной периодической структуры в расположении атомов на поверхности, а знание углов, для которых наблюдаются дифракционные максимумы, позволяет определить параметры двумерной кристаллической решетки.

Распространенным методом, используемым в настоящее время для получения информации о ближнем порядке в расположении атомов, является метод, основанный на обработке протяженной тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения, – EXAFS [3]. Чтобы получить EXAFS-спектры для атомов в поверхностном слое и тем самым исследовать в нем ближний порядок, акт фотоионизации регистрируют путем наблюдения моноэнергетических оже-электронов, образующихся вследствие этого акта, поскольку такие электроны могут выйти, не потеряв энергии, только с очень малой глубины. Такая методика, называемая поверхностной (surface) EXAFS- или SEXAFS-спектроскопией, широко используется для определения параметров ближнего окружения атомов заданного типа в поверхностных слоях. Примеры применения SEXAFS даны в обзоре [4]. К сожалению, эта методика имеет ограниченные возможности для исследования угловой ориентации атомов, окружающих ионизируемый.

Одним из основных методов, дающих информацию об атомной структуре промежуточного масштаба, является метод дифракции фотоэлектронов (ДФЭ). Идеи, лежащие в его основе, просты и красивы. При поглощении атомом монохроматического рентгеновского излучения атом становится источником расходящейся фотоэлектронной волны с длиной волны, определяемой формулами (1), (2). Атомы, соседние с ионизируемым, притягивая к себе вылетающие фотоэлектроны, действуют на них как фокусирующие линзы, стягивающие поток расходящейся фотоэлектронной волны вдоль тех направлений, где располагаются соседние атомы. Расчеты и эксперимент показывают, что фокусировка хорошо проявляется даже в случае, если на пути движения электронов от ионизируемого атома к энергоанализатору находится всего лишь один рассеивающий атом. Наблюдение хорошо выраженного максимума в угловом распределении фотоэлектронов свидетельствует о том, что изучаемые атомы, тип которых однозначно определяется по энергии фотоэлектронов, располагаются в приповерхностном слое так, что в направлении увеличения выхода фотоэлектронов между ионизируемыми атомами и энергоанализатором находится один или несколько атомов. Этим обусловливается информативность метода ДФЭ при исследовании как структур промежуточного масштаба, так и угловой ориентации атомов, ближайших к ионизируемому. Понятно, что такие исследования могут основываться на изучении углового распределения не только фото-, но и оже-электронов.

#### **ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА ДИФРАКЦИИ ФОТОЭЛЕКТРОНОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ**

Одним из простейших примеров применения метода ДФЭ является описанное в работе [5] исследование ориентации молекул CO, адсорбированных на поверхности монокристалла никеля. Авторы работы изучали угловое распределение фотоэлектронов, возникающих при ионизации 1s-уровня атома углерода. Было установлено, что выход фотоэлектронов зависит только от угла  $\theta$  между перпендикуляром к поверхности кристалла и направлением наблюдения. Экспериментальные данные, представленные на рис. 2, показали, что при малых концентрациях адсорбируемых молекул (кривая 1) наблюдается максимум выхода фотоэлектронов в направлении, перпендикулярном к поверхности кристалла ( $\theta = 0$ ). По мере роста концентрации молекул (кривые 2, 3) этот максимум перемещается в область всех больших углов. Наиболее вероятна следующая интерпретация полученных результатов. Химическая связь между молекулой CO и поверхностью осуществляется через атом углерода, в то время как атом кислорода находится на большем расстоянии от поверхности и фокусирует фотоэлектроны, излучаемые из атома углерода. При малых



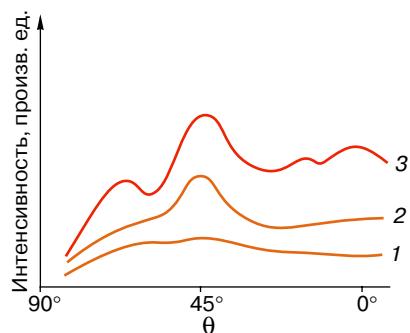
**Рис. 2.** Угловые распределения фотоэлектронов, возникающих при ионизации 1s-оболочки атомов углерода в молекулах CO, адсорбированных на поверхности монокристалла никеля. Угол  $\theta$  отсчитывается от нормали к поверхности кристалла. Кривые 1–3 получены для возрастающих значений концентрации молекул на поверхности кристалла

концентрациях молекул CO они ориентируются перпендикулярно поверхности, о чем свидетельствует максимум в угловом распределении фотоэлектронов из C 1s-оболочки при  $\theta = 0^\circ$ . При возрастании концентрации молекулы начинают отклоняться от перпендикулярного направления на угол, однозначно определяемый величиной концентрации и растущий по мере ее увеличения.

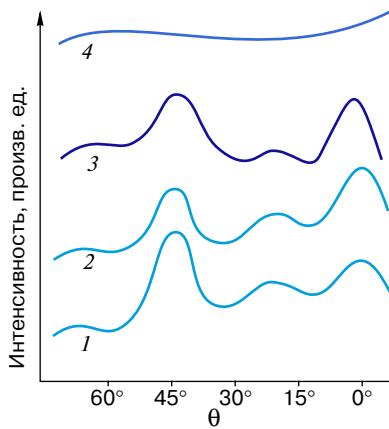
Другим примером применения метода ДФЭ является исследование структур, возникающих при адсорбции атомов металла на поверхности другого металла. Вопрос состоит в том, распределяются ли адсорбируемые атомы равномерно по поверхности, или они группируются в островки. Авторы работы [6] выполнили следующий эксперимент, результаты которого представлены на рис. 3. На гладкую поверхность монокристалла никеля в глубоком вакууме было напылено такое количество атомов меди, что они могли бы при равномерном распределении образовать один полностью заполненный атомный слой. Для краткости будем говорить, что на поверхность кристалла Ni был нанесен один монослой атомов Cu. В [6] было изучено угловое распределение фотоэлектронов, выбитых из Cu 2p-оболочки. Оно не выявило каких-либо заметных максимумов (кривая 1). Таким образом, атомы Cu либо равномерно распределяются по поверхности, образуя один монослой, так что на пути фотоэлектронов от излучающих атомов к энергоанализатору электроны не испытывают фокусировки, либо атомы Cu образуют неупорядоченные островки. Когда на исследуемую поверхность был напылен второй монослой атомов меди, в угловом распределении Cu 2p-фотоэлектронов возник хорошо выраженный максимум в направлении под  $45^\circ$  к поверхности крис-

талла, но никакого максимума в направлении нормали не появилось (кривая 2). Этот результат можно объяснить только предположив, что атомы Cu при напылении равномерно распределяются по поверхности. Атомы второго слоя, располагаясь в лунках между атомами первого, оказывают фокусирующее воздействие на фотоэлектроны, излучаемые атомами первого слоя в направлении под  $45^\circ$  к поверхности, но в направлении нормали нет фокусирующих атомов и соответственно нет увеличения выхода фотоэлектронов. Совершенно иная картина возникает при напылении одного монослоя атомов железа на поверхность монокристалла меди. В угловом распределении фотоэлектронов, выбитых из Fe 2p-оболочки, возникают как максимум в направлении под  $45^\circ$  к поверхности, так и максимум в направлении нормали (кривая 3). Кроме того, появляются еще два менее интенсивных максимума. Наблюдаемую картину можно объяснить лишь предположив, что атомы Fe на поверхности кристалла меди образуют объемные кристаллические островки с одной и той же пространственной ориентацией кристаллографических осей.

Рассмотрим пример, демонстрирующий возможности метода ДФЭ для решения прикладных задач. Авторы работы [7] исследовали атомную структуру сверхтонких монокристалльных пленок, получающихся путем осаждения на гладкую чистую поверхность кристалла арсенида галлия атомов германия совместно с традиционными для полупроводниковых технологий малыми добавками атомов фосфора и сурьмы. Вопрос, на который отвечали авторы, состоял в том, входят ли последние атомы в состав пленки, замещая в ней атомы германия, или они образуют самостоятельные структуры. Для ответа на этот вопрос было исследовано угловое



**Рис. 3.** Угловые распределения фотоэлектронов, возникающих при ионизации 2p-оболочки атомов меди на поверхности кристалла никеля (кривая 1 получена в случае напыления одного монослоя атомов Cu, кривая 2 – двух монослоев) и 2p-оболочки атомов железа на поверхности кристалла меди (кривая 3 получена в случае напыления одного монослоя атомов Fe). Угол  $\theta$  отсчитывается от нормали к поверхности кристалла



**Рис. 4.** Экспериментальные угловые распределения фотоэлектронов, возникающих при ионизации 3s-оболочки атомов германия (кривая 2), 2s-оболочки атомов фосфора (кривая 3) и 3d-оболочки атомов сурьмы (кривая 4). Расчетное угловое распределение фотоэлектронов из идеальной монокристаллической пленки германия показано на кривой 1. Угол  $\theta$  отсчитывается от нормали к поверхности пленки

распределение фотоэлектронов, излученных из 3s-оболочки германия, 3d-оболочки сурьмы и 2s-оболочки фосфора. Полученные результаты показаны на рис. 4. Экспериментальное угловое распределение Ge 3s-фотоэлектронов (кривая 1) хорошо согласуется с расчетным (кривая 2), полученным для идеальной монокристаллической пленки германия, что свидетельствует о высоком качестве выращенных пленок. Угловое распределение P 2s-фотоэлектронов (кривая 3) очень похоже на распределение фотоэлектронов из атомов германия. Поскольку структуры кристаллического фосфора и германия сильно отличаются друг от друга, экспериментальные данные с высокой вероятностью свидетельствуют о том, что атомы фосфора входят в пленку, замещая в ней атомы германия. Отсутствие заметных максимумов в угловом распределении Sb 3d-фотоэлектронов (кривая 4) указывает на то, что атомы сурьмы не входят в состав пленки германия и не образуют также кристаллические островки с одинаковыми направлениями кристаллографических осей.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы рассмотрели три метода исследования атомной структуры поверхности твердых тел. Хотя эти методы являются достаточно распространенными, они далеко не единственны. Ограниченностю объ-

ема не позволила остановиться на некоторых методах, родственных описанным, которые основаны на обработке тонкой структуры в спектрах характеристических потерь энергии электронами; тонкой структуры в зависимости выхода фотоэлектронов от частоты возбуждающего рентгеновского излучения; двумерной “голографической” картины углового распределения фотоэлектронов от атомов, расположенных над поверхностью кристалла. Мы ничего не сказали об электронной микроскопии сверхвысокого разрешения, а также туннельной микроскопии. Последний метод, основанный на эффекте квантового туннелирования электронов между исследуемой проводящей поверхностью и сверхтонкой иглой, удаленной от поверхности на 1–3 нм, возник в начале 80-х годов и быстро развивается. Этот метод, основанный на использовании других физических идей, по сравнению с описанными выше является очень мощным и красивым. Он, безусловно, заслуживает самостоятельного рассмотрения.

## ЛИТЕРАТУРА

- Лифшиц В.Г. Поверхность твердого тела и поверхностные фазы // Соросовский Образовательный Журнал. 1995. № 1. С. 99–107.
- Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике. М.: Мир, 1966. Т. 8 (Квантовая механика; 1).
- Ведринский Р.В. EXAFS-спектроскопия – новый метод структурного анализа // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 5. С. 79–84.
- Боровский И.Б., Ведринский Р.В., Крайzman В.Л., Саченко В. П. // Успехи физ. наук. 1986. Т. 149. С. 275.
- Wesner D.A., Coenen F.P., Bonsel H.P. // Phys. Rev. B. 1989. Vol. 39. P. 10 770.
- Steigerwald D.A., Egelhoff W.F., jr. // Phys. Rev. Lett. 1988. Vol. 60. P. 2558.
- Chambers S.A., Irwin T.J. // Phys. Rev. B. 1988. Vol. 38. P. 7858.

\* \* \*

Ростислав Викторович Ведринский, доктор физико-математических наук, профессор кафедры теоретической и вычислительной физики Ростовского университета. Возглавляет отдел теоретической физики Научно-исследовательского института физики РГУ. Основная тематика научной работы – теория тонкой структуры рентгеновских и электронных спектров. Автор двух монографий и более 200 публикаций.