

**Міністерство освіти і науки України
Луцький національний технічний університет**



ТЕХНІЧНІ СИСТЕМИ КОНТРОЛЮ МІКРО- ТА НАНОСИСТЕМНОЇ ТЕХНІКИ

конспект лекцій

**для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти освітньої
програми «Мікро- та наносистемна техніка»
галузі знань 17 Електроніка, автоматизація та електронні комунікації
спеціальності 176 Мікро- та наносистемна техніка
денної та заочної форм навчання**

Луцьк 2026

УДК 539.18(07)
Т38

Рекомендовано до видання вченою радою факультету робототехніки та штучного інтелекту ЛНТУ, протокол № __ від «__» _____ 2026 року.

Голова Вченої ради факультету РАІ _____ Анатолій ТКАЧУК

Електронна копія друкованого видання передана для внесення в репозитарій ЛНТУ

Директор бібліотеки _____ Наталія ПОЛІЩУК

Затверджено вченою радою факультету робототехніки та штучного інтелекту ЛНТУ, протокол № __ від «__» _____ 2026 року.

Розглянуто і схвалено на засіданні кафедри автоматизації та безпілотних систем ЛНТУ, протокол № __ від «__» _____ 2026 року.

Завідувач кафедри АтаБС _____ Лариса ГУМЕНЮК

Укладач: _____ Віктор ДЕНИСЮК, кандидат технічних наук, доцент кафедри автоматизації та автоматизації та безпілотних систем ЛНТУ.

Рецензент: _____ Олег КАЙДИК, кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри комп'ютерної інженерії та охоронних систем ЛНТУ.

Відповідальний за випуск: _____ Лариса ГУМЕНЮК, кандидат технічних наук, доцент, завідувач кафедри автоматизації та безпілотних систем ЛНТУ.

Т38 Технічні системи контролю мікро- та наносистемної техніки : конспект лекцій для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти освітньої програми «Мікро- та наносистемна техніка» галузі знань 17 Електроніка, автоматизація та електронні комунікації спеціальності 176 Мікро- та наносистемна техніка денної та заочної форм навчання / уклад. В.Ю. Денисюк. Луцьк: ЛНТУ, 2026. 192 с.

Конспект лекцій містять теоретичний матеріал, необхідний для розкриття дисципліни. Лекційний матеріал сприяє оволодінню здобувачем вищої освіти теоретичного базису, розвитку навичок розрахунково-аналітичної роботи, розкриттю можливостей використання отриманих знань на практиці. Призначено для здобувачів вищої освіти спеціальності 176 Мікро- та наносистемна техніка денної та заочної форми навчання.

ВСТУП	6
Тема 1 Техніка скануючої зондової мікроскопії	7
1.1 Принципи роботи скануючих зондових мікроскопів.....	7
1.2 Скануючі елементи (сканери) зондових мікроскопів.....	8
1.3 Обладнання для прецизійних переміщень зонда й зразка..	13
1.4 Крокові електродвигуни.....	15
1.5 Крокові п'єзодвигуни.....	16
Тема 2 Формування й обробка СЗМ зображень	19
2.1 Формування й обробка СЗМ зображень.....	19
2.2 Вирахування постійної складової.....	22
2.3 Вирахування постійного нахилу.....	22
2.4 Усунення викривлень, пов'язаних з неідеальністю сканера.....	23
2.5 Фільтрація СЗМ зображень.....	25
2.6 Методи відновлення поверхні за її СЗМ зображенням....	29
Тема 3 Скануюча тунельна мікроскопія	34
3.1 Принцип роботи скануючих тунельних мікроскопів.....	34
3.2 Зонди для тунельних мікроскопів.....	39
3.3 Вимірювання локальної роботи виходу в СТМ.....	41
3.4 Вимірювання вольт-амперних характеристик тунельного контакту.....	43
3.5 Система керування СТМ.....	43
3.6 Конструкції скануючих тунельних мікроскопів.....	45
3.7 Тунельна спектроскопія.....	47
3.8 ВАХ контакту метал-метал.....	48
3.9 ВАХ контакту метал-напівпровідник.....	49
3.10 ВАХ контакту метал-надпровідник.....	50
Тема 4 Атомно-силова мікроскопія.....	53
4.1 Принцип роботи атомно-силових мікроскопів.....	53
4.2 Зондові датчики атомно-силових мікроскопів.....	57
4.3 Контактна атомно-силова мікроскопія.....	62
4.4 Залежність сили від відстані між зондовим датчиком і зразком.....	64
4.5 Система керування АСМ при роботі кантилевера в контактному режимі.....	67
4.6 Коливальні методики АСМ.....	69
4.7 Безконтактний режим коливань кантилевера АСМ.....	72
4.8 «Напівконтактний» режим коливань кантилевера АСМ...	74
Тема 5 Електросилова та магнітно-силова мікроскопія	78
5.1 Принцип роботи електросилових мікроскопів.....	78
5.2 Принцип роботи магнітно-силових мікроскопів.....	81
5.3 Квастістатичні методики МСМ.....	83

	5.4 Коливальні методики МСМ.....	84
	5.5 Система керування АСМ, ЕСМ, МСМ (коливальні методики).....	89
Тема 6	Ближньопольна оптична мікроскопія.....	92
	6.1 Принцип роботи ближньопольних оптичних мікроскопів.....	92
	6.2 Зонди ближньопольних оптичних мікроскопів на основі оптичного волокна.....	93
	6.3 Shear-force» метод контролю відстані зонд-поверхня в ближньопольному оптичному мікроскопі.....	95
	6.4 Конфігурації ближньопольних оптичних мікроскопів....	96
Тема 7	Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія	100
	7.1 Фізичні принципи рентгенівської фотоелектронної спектроскопії.....	100
	7.2 Якісний аналіз спектрів.....	103
	7.3 Кількісний аналіз спектрів. Розрахунки інтенсивності....	105
	7.4 Кількісний аналіз спектрів. Розрахунок енергії зв'язку....	115
	7.5 Апаратура для рентгенівської фотоелектронної спектроскопії.....	122
Тема 8	Оже-електронна спектроскопія	136
	8.1 Фізичні основи оже-електронної спектроскопії.....	136
	8.2 Загальний вид електронного спектра в оже-електронній спектроскопії.....	138
	8.3 Розрахунки кінетичної енергії оже-електрона.....	139
	8.4 Форма оже-електронних спектрів.....	141
	8.5 Тонка структура оже-електронних спектрів.....	144
	8.6 Інтенсивність спектральних ліній оже-електронів.....	144
	8.7 Кількісний аналіз оже-електронних спектрів.....	147
	8.8 Апаратура для оже-електронної спектроскопії.....	149
Тема 9	Спектроскопія розсіювання повільних іонів	150
	9.1 Методи іонної спектроскопії.....	150
	9.2 Фізичні основи спектроскопії розсіювання повільних іонів.....	151
	9.3 Загальний вигляд оглядового спектра розсіювання повільних іонів.....	153
	9.4 Інтенсивність спектральних ліній. Переріз розсіювання.....	155
	9.5 Ефект нейтралізації іонів.....	156
	9.6 Структурні ефекти в спектроскопії розсіювання повільних іонів.....	160
	9.7 Застосування методу спектроскопії розсіювання повільних іонів для визначення ступеня покриття поверхні... ..	166
	9.8 Апаратура спектроскопії розсіювання повільних іонів.....	168
Тема 10	Дифракція повільних електронів	171
	10.1 Кристалографія поверхні. Тривимірні кристалічні решітки.....	171

10.2 Двовимірні кристалічні решітки.....	173
10.3 Індеси Міллера для атомних площин.....	175
10.4 Дифракція на кристалічній решітці.....	178
10.5 Апаратура, геометрія й структурні ефекти в дифракції повільних електронів.....	185
10.6 Вплив дефектів, доменної структури й кластерів на поверхні.....	188
10.7 Урахування теплових коливань атомів решітки.....	189
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	191

ВСТУП

У розвитку економіки сучасних розвинутих країн високі фізичні технології відіграють вирішальну роль, саме такі технології визначають основні напрями науково-технічного і технологічного прогресу. Особливе місце в цьому ряду займають високі технології у стратегічних напрямках розвитку, зокрема в космічних галузях, в розвитку атомної промисловості, мікро-, нанoeлектроніці.

Важливою особливістю розвитку сучасних технологій є дослідження впливу поверхні та приповерхневих шарів на властивості наноматеріалів. Йдеться про вплив її атомної та електронної структури, кристалографії, локального елементного складу, інших фізико-хімічних характеристик поверхонь та меж їх розділу. Зацікавленість у дослідженні цих характеристик пов'язана з тим, що сучасні нанотехнології базуються на фізичних явищах, які відбуваються на поверхнях і в приповерхневих шарах конденсованих середовищ. Саме можливості таких нанотехнологій визначають сучасний розвиток техніки. Фундаментальні дослідження поверхневих явищ стимулюють розвиток новітніх матеріалів, появу найсучасніших приладів, які здатні виявити такі явища, що можуть бути, у свою чергу, застосовані для створення нових приладів і відкриття нових досі непізнаних ефектів.

Сучасні методи дослідження поверхонь різноманітні, швидко розвиваються, застосовують достатньо складний апарат для інтерпретації експериментальних даних, використовують складну фізичну апаратуру. Останніми роками в навчальній літературі з'явилося кілька видань, в яких викладаються методи дослідження фізики і хімії поверхневих явищ наноструктур та їх можливості і досягнення. Але в них відсутній систематичний розгляд поверхневих методів досліджень. У пропонованому конспекті лекцій з дисципліни «Технічні системи контролю мікро- та наносистемної техніки» систематично викладаються найбільш поширені методи дослідження складу і структури поверхонь різноманітних матеріалів, фізичні принципи, явища і процеси, які лежать в основі цих методів, наведені приклади їх застосування для вивчення геометрії, структури, елементного складу, атомної структури, хімічних зв'язків, інших процесів на поверхні під час формування наноструктур.

ТЕМА 1

ТЕХНІКА СКАНУЮЧОЇ ЗОНДОВОЇ МІКРОСКОПІЇ

План

- 1.1 Принципи роботи скануючих зондових мікроскопів.
- 1.2 Скануючі елементи (сканери) зондових мікроскопів.
- 1.3 Обладнання для прецизійних переміщень зонда й зразка.
- 1.4 Крокові електродвигуни.
- 1.5 Крокові п'єзодвигуни

1.1 Принципи роботи скануючих зондових мікроскопів

У скануючих зондових мікроскопах дослідження мікрорельєфу поверхні і її локальних властивостей проводиться за допомогою спеціальним чином приготовлених зондів у вигляді голок. Робоча частина таких зондів (вістря) має розміри порядку десяти нанометрів. Характерна відстань між зондом і поверхнею зразків у зондових мікроскопах становить 0,1 – 10 нм. В основі роботи зондових мікроскопів лежать різні типи взаємодії зонда з поверхнею. Так, робота тунельного мікроскопа заснована на явищі протікання тунельного струму між металевою голкою й провідним зразком; різні типи силової взаємодії лежать в основі роботи атомно-силового, магніто-силового й електросилового мікроскопів. Розглянемо загальні риси, властиві різним зондовим мікроскопам. Нехай взаємодія зонда з поверхнею характеризується деяким параметром P . Якщо існує досить різка й взаємно однозначна залежність параметра P від відстані зонд – зразок $P = P(z)$, то даний параметр може бути використаний для організації системи зворотного зв'язку (ЗЗ), що контролює відстань між зондом і зразком. На рисунку 1.1 схематично показаний загальний принцип організації зворотного зв'язку скануючого зондового мікроскопа.

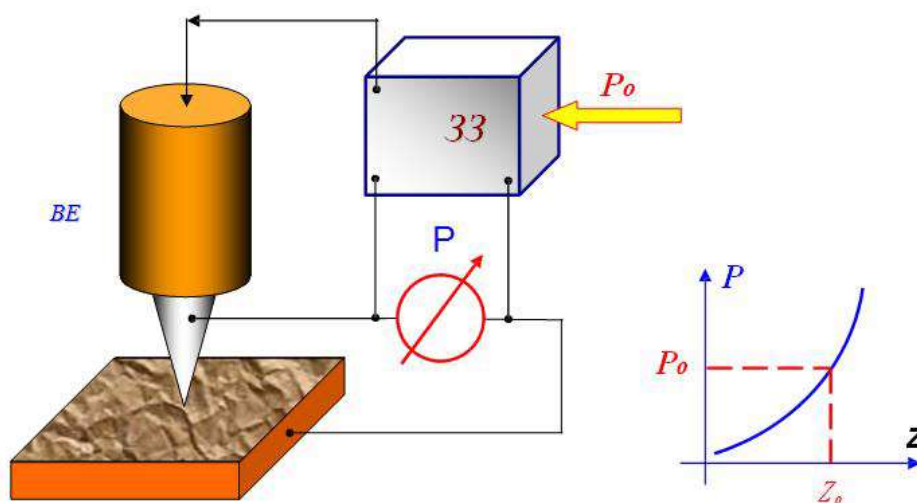


Рисунок 1.1 – Схема організації системи зворотного зв'язку зондового мікроскопа

Система зворотного зв'язку підтримує значення параметра P постійним, рівним величині P_0 , що задається оператором. Якщо відстань зонд – поверхня змінюється (наприклад, збільшується), то відбувається зміна (збільшення) параметра P . У системі ЗЗ формується різницевий сигнал, пропорційний величині $\Delta P = P - P_0$, яка підсилюється до потрібної величини й подається на виконавчий елемент ВЕ. Виконавчий елемент відпрацьовує даний різницевий сигнал, наближаючи зонд до поверхні або відсуваючи його доти, поки різницевий сигнал не стане рівним нулю. Таким чином, можна підтримувати відстань зонд-зразок з високою точністю. В існуючих зондових мікроскопах точність утримання відстані зонд-поверхня досягає величини $\sim 0,01 \text{ \AA}$. При переміщенні зонда уздовж поверхні зразка відбувається зміна параметра взаємодії P , обумовлена рельєфом поверхні. Система ЗЗ відпрацьовує ці зміни, так що при переміщенні зонда в площині X, Y сигнал на виконавчому елементі виявляється пропорційним рельєфу поверхні. Для одержання СЗМ зображення здійснюють спеціальним чином організований процес сканування зразка. При скануванні зонд спочатку рухається над зразком уздовж певної лінії (рядкова розгортка), при цьому величина сигналу на виконавчому елементі, котра пропорційна рельєфу поверхні, записується у пам'ять комп'ютера. Потім зонд вертається у вихідну точку й переходить на наступний рядок сканування (кадрова розгортка), і процес повторюється знову. Записаний у такий спосіб при скануванні сигнал зворотного зв'язку обробляється комп'ютером, і потім СЗМ зображення рельєфу поверхні $Z = f(x, y)$ будується за допомогою засобів комп'ютерної графіки. Поряд з дослідженням рельєфу поверхні, зондові мікроскопи дозволяють вивчати різні властивості поверхні: механічні, електричні, магнітні, оптичні й багато інші.

1.2 Скануючі елементи (сканери) зондових мікроскопів

Для роботи зондових мікроскопів необхідно контролювати робочу відстань зонд-зразок і здійснювати переміщення зонда в площині зразка з високою точністю (на рівні часток ангстрема). Це завдання вирішується за допомогою спеціальних маніпуляторів – скануючих елементів (сканерів). Скануючі елементи зондових мікроскопів виготовляються з п'єзоелектриків – матеріалів, що володіють п'єзоелектричними властивостями. П'єзоелектрики змінюють свої розміри в зовнішньому електричному полі. Рівняння зворотного п'єзоэффекту для кристалів записується у вигляді (1.1):

$$u_{ij} = d_{ijk} \cdot E_k, \quad (1.1)$$

де u_{ij} – тензор деформацій;

E_k – компоненти електричного поля;

d_{ijk} – компоненти тензора п'єзоелектричних коефіцієнтів.

Вид тензора п'єзоелектричних коефіцієнтів визначається типом симетрії кристалів. У різних технічних додатках широке поширення одержали

перетворювачі з п'єзокерамічних матеріалів. П'єзокераміка являє собою поляризований полікристалічний матеріал, одержуваний методами спікання порошків із кристалічних сегнетоелектриків. Поляризація кераміки проводиться в такий спосіб. Кераміку нагрівають вище температури Кюрі (для більшості п'єзокерамік ця температура менш $300\text{ }^{\circ}\text{C}$), а потім повільно проохолоджують у сильному (порядку 3 кВ/см) електричному полі. Після остигання п'єзокераміка має наведену поляризацію й здобуває здатність змінювати свої розміри (збільшувати або зменшувати залежно від взаємного напрямку вектора поляризації й вектора зовнішнього електричного поля). П'єзокераміки являють собою п'єзоелектричні текстири. Вид тензора п'єзоелектричних констант для п'єзокерамік суттєво спрощується – відмінними від нуля є тільки три коефіцієнти d_{33} , d_{31} , d_{15} , що характеризують поздовжні, поперечні (стосовно вектора поляризації) і зсувні деформації. Розглянемо плоску пластину з п'єзокераміки (рис. 1.2) у зовнішньому полі. Нехай вектор поляризації $\vec{P}$ і вектор електричного поля $\vec{E}$ спрямовані уздовж осі X . Тоді, позначаючи $d_{||} = d_{33}$ і $d_{\perp} = d_{31}$, одержуємо, що деформації п'єзокераміки у напрямку, паралельному полю, рівна $u_{xx} = d_{||}E_x$, а в перпендикулярному полю напрямку $u_{rr} = d_{\perp}E_x$.

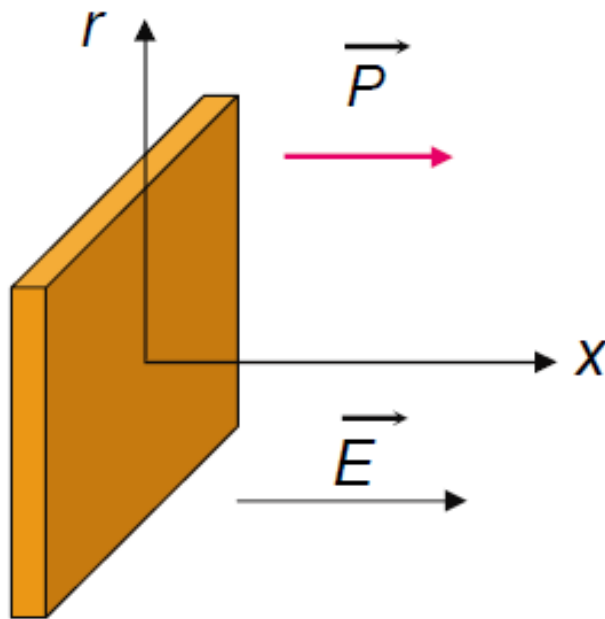


Рисунок 1.2 – Пластина з п'єзокераміки в зовнішньому електричному полі

У скануючій зондовій мікроскопії широке поширення одержали трубчасті п'єзоелементи (рис. 1.3). Вони дозволяють одержувати досить великі переміщення об'єктів при відносно невеликих керуючих напругах. Трубчасті п'єзоелементи являють собою порожні тонкостінні циліндри, виготовлені з п'єзокерамічних матеріалів. Зазвичай електроди у вигляді тонких шарів металу наносяться на зовнішню й внутрішню поверхні трубки, а торці трубки залишаються непокритими.



Рисунок 1.3 – Трубчастий п'єзoeлемент

Під дією різниці потенціалів між внутрішнім і зовнішнім електродами трубка змінює свої поздовжні розміри. У цьому випадку поздовжня деформація під дією радіального електричного поля може бути записана у вигляді (1.2):

$$U_{xx} = \frac{\Delta x}{l_0} = d_{\perp} E_r, \quad (1.2)$$

де l_0 – довжина трубки в недеформованому стані.

Абсолютне подовження п'єзотрубки дорівнює (1.3):

$$\Delta x = d_{\perp} \frac{l_0}{h} V, \quad (1.3)$$

де h – товщина стінки п'єзотрубки;

V – різниця потенціалів між внутрішнім і зовнішнім електродами. Таким чином, при тій самій напрузі V подовження трубки буде тим більше, чим більше її довжина й чим менше товщина її стінки.

З'єднання трьох трубок в один вузол (рис. 1.4) дозволяє організувати прецизійні переміщення зонда мікроскопа в трьох взаємно перпендикулярних напрямках. Такий скануючий елемент називається триподом.

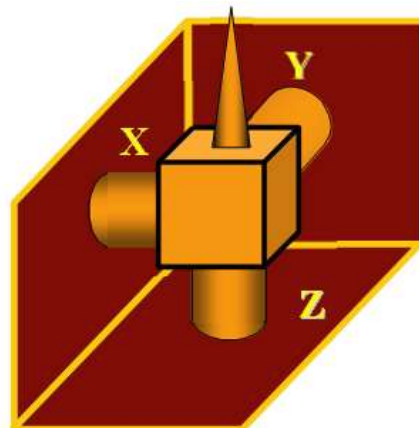


Рисунок 1.4 – Скануючий елемент у вигляді трипода, зібраний на трубчастих п'єзoeлементах

Недоліками такого сканера є складність виготовлення й сильна асиметрія конструкції. На сьогоднішній день у скануючій зондовій мікроскопії найбільше широко використовуються сканери, виготовлені на основі одного трубчастого елемента. Загальний вигляд трубчастого сканера й схема розташування електродів представлені на рисунку 1.5. Матеріал трубки має радіальний напрямок вектора поляризації.

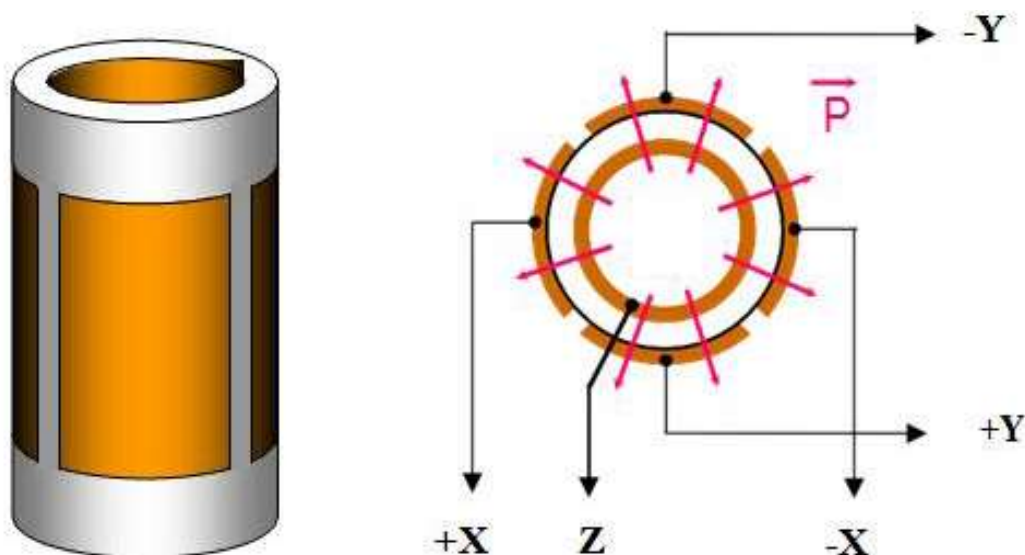


Рисунок 1.5 – Трубчастий п'єзосканер

Внутрішній електрод зазвичай суцільний. Зовнішній електрод сканера розділений по утворюючим циліндра на чотири секції. При подачі протифазних напруг на протилежні секції зовнішнього електрода (щодо внутрішнього) відбувається скорочення ділянки трубки в тому місці, де напрямок поля збігається з напрямком поляризації, і подовження там, де вони спрямовані в протилежні сторони. Це приводить до вигину трубки у відповідному напрямку. Таким чином, здійснюється сканування в площині X,Y . Зміна потенціалу внутрішнього електрода щодо всіх зовнішніх секцій приведе до подовження або скорочення трубки по осі Z . Таким чином, можна реалізувати трикоординатний сканер на базі однієї п'єзотрубки. Реальні скануючі елементи мають часто більш складну конструкцію, однак принципи їх роботи залишаються тими ж самими.

Широке поширення одержали також сканери на основі біморфних п'єзоелементів. Біморф являє собою дві пластини п'єзоелектрика, склеєні між собою таким чином, що вектора поляризації в кожній з них спрямовані в протилежні сторони (рис. 1.6).

Якщо подати напругу на електроди біморфа, як показано на рисунку 1.6, то одна із пластин буде розширюватися, а інша стискуватися, що приведе до вигину всього елемента. У реальних конструкціях біморфних елементів створюється різниця потенціалів між внутрішнім загальним і зовнішніми електродами так, щоб в одному елементі поле збігалось з напрямком вектора поляризації, а в іншому було спрямовано протилежно.

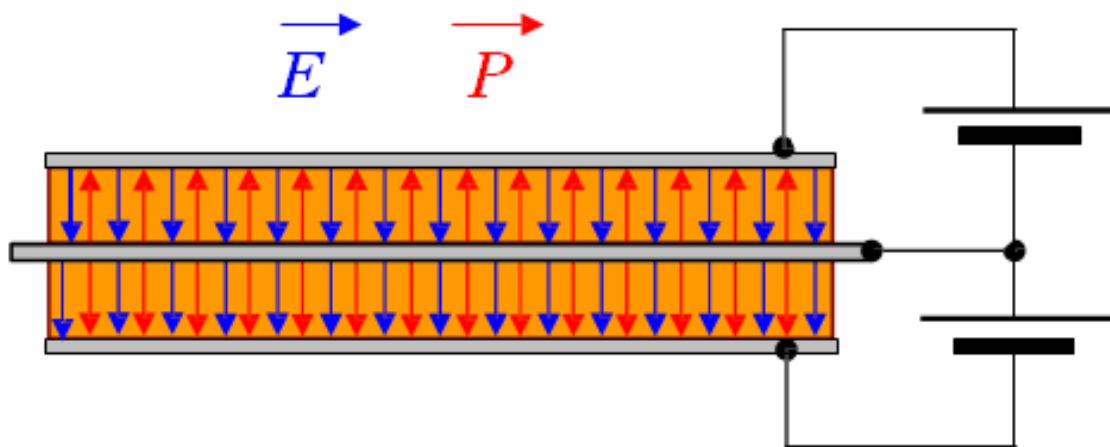


Рисунок 1.6 – Обладнання біморфного п'єзoeлементa

Вигин біморфа під дією електричних полів покладений в основу роботи біморфних п'єзосканерів. Поєднуючи три біморфних елемента в одній конструкції, можна реалізувати трипод на біморфних елементах (рис. 1.7).

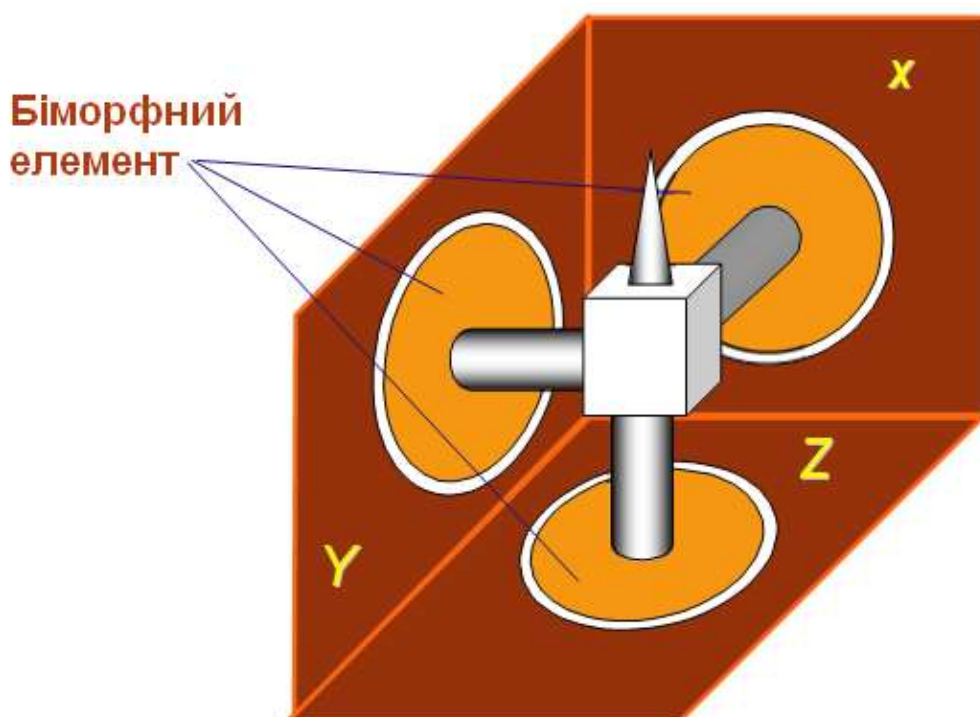


Рисунок 1.7 – Трикоординатний сканер на трьох біморфних елементах

Якщо зовнішні електроди біморфного елемента розділити на чотири сектори, то можна організувати рух зонда по осі Z і в площині X,Y на одному біморфному елементі (рис. 1.8).

Дійсно, подаючи протифазні напруги на протилежні пари секцій зовнішніх електродів, можна згинати біморф так, що зонд буде рухатися в площині X,Y (рис. 1.8 (а, б)). А змінюючи потенціал внутрішнього електрода щодо всіх секцій зовнішніх електродів, можна прогинати біморф, переміщаючи зонд у напрямку Z (рис. 1.8 (в, г)).

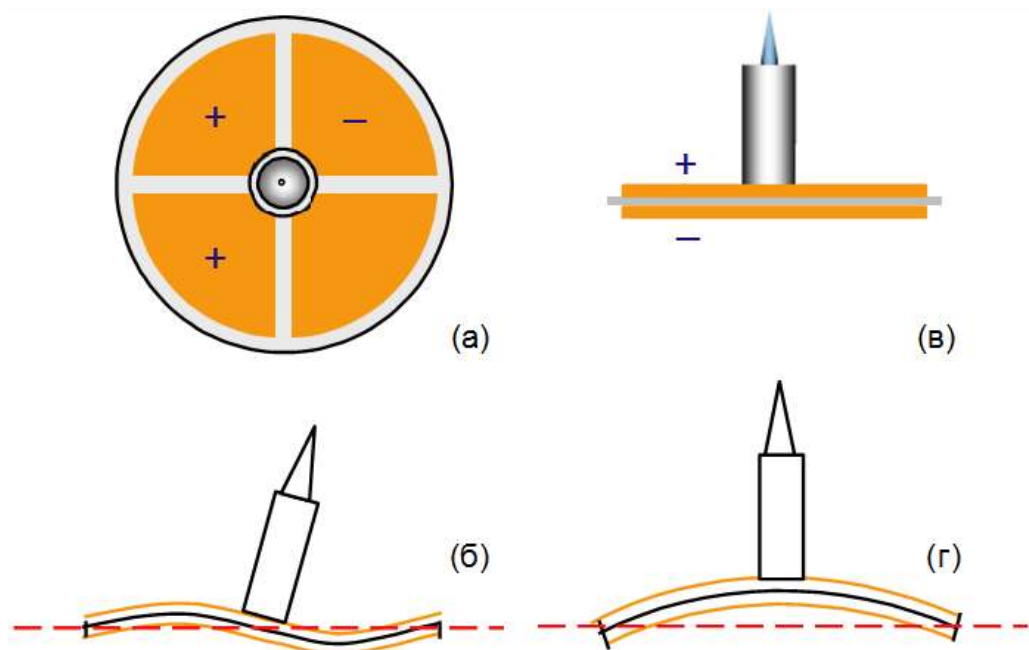


Рисунок 1.8 – Схематичне зображення роботи біморфного п'єзосканера

1.3 Обладнання для прецизійних переміщень зонда й зразка

Однією з важливих технічних проблем у скануючій зондовій мікроскопії є необхідність прецизійного переміщення зонда й зразка з метою утворення робочого проміжку мікроскопа й вибору досліджуваної ділянки поверхні. Для розв'язку цієї проблеми застосовуються різні типи обладнань, що здійснюють переміщення об'єктів з високою точністю.

Широке поширення одержали різні механічні редуктори, у яких грубому переміщенню вихідного рушія відповідає тонке переміщення об'єкта, що зміщується. Способи редукції переміщень можуть бути різними. Широко застосовується важільне обладнання, у якому редукція величини переміщення здійснюється за рахунок різниці довжини плечей важелів. Схема важільного редуктора наведена на рисунку 1.9.

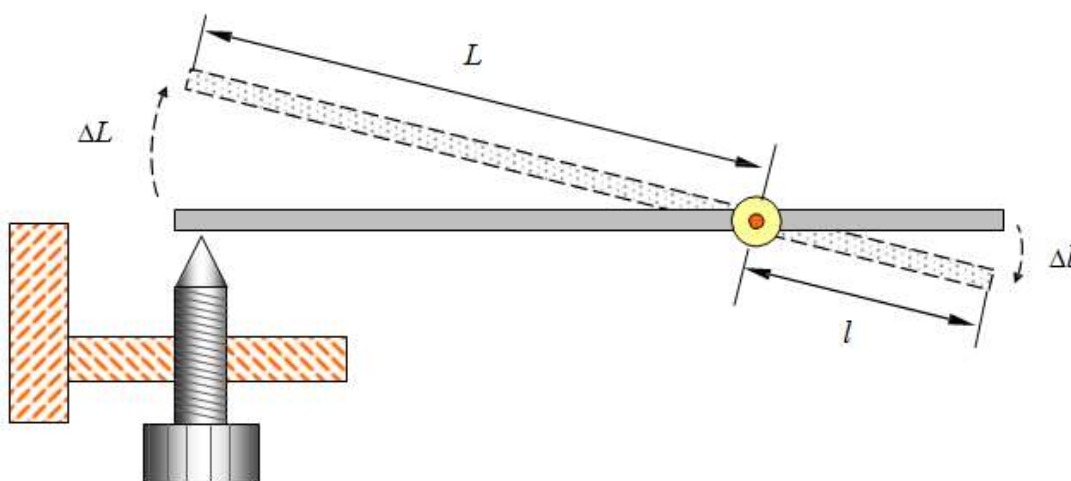


Рисунок 1.9 – Схема важільного редуктора переміщень

Механічний важіль дозволяє одержувати редукцію переміщення з коефіцієнтом:

$$R = \frac{\Delta L}{\Delta l} = \frac{L}{l}. \quad (1.4)$$

Таким чином, чим більше відношення плеча L до плеча l , тим більше точно можна контролювати процес зближення зонда й зразка.

Також у конструкціях мікроскопів широко використовуються механічні редуктори, у яких редукція переміщень досягається за рахунок різниці коефіцієнтів жорсткості двох послідовно з'єднаних пружних елементів (рис. 1.10).

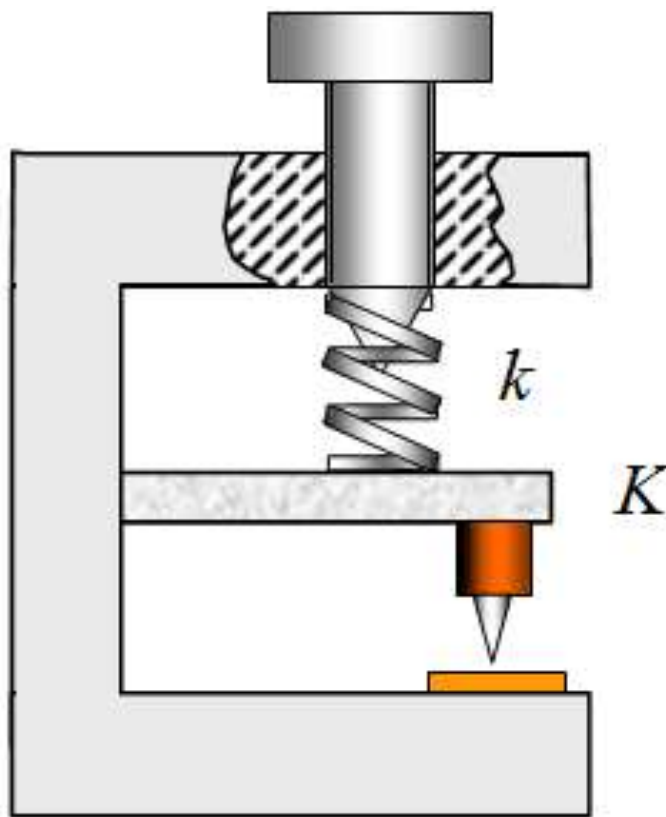


Рисунок 1.10 – Схема пружинного редуктора переміщень

Конструкція складається із жорсткої основи, пружини й пружної балки. Жорсткості пружини k і пружної балки K підбирають таким чином, щоб виконувалася умова: $k < K$.

З умови рівноваги випливає, що

$$F_{\text{ж}} = k \cdot \Delta l = K \cdot \Delta L, \quad (1.5)$$

де Δl і ΔL – зміщення пружини і балки.

В цьому випадку коефіцієнт редукції дорівнює відношенню коефіцієнтів жорсткості елементів:

$$R = \frac{\Delta L}{\Delta l} = \frac{K}{k}. \quad (1.6)$$

Таким чином, чим більше відношення жорсткості балки до жорсткості пружини, тем точніше можна контролювати зсув робочого елемента мікроскопа.

1.4 Крокові електродвигуни

Крокові електродвигуни (КЕД) являють собою електромеханічне обладнання, яке перетворює електричні імпульси в дискретні механічні переміщення (дискретне обертання ротора). Важливою перевагою крокових електродвигунів є те, що вони забезпечують однозначну залежність положення ротора від вхідних імпульсів струму, так що кут повороту ротора визначається числом керуючих імпульсів. У КЕД обертаючий момент створюється магнітними потоками, створюваними полюсами статора й ротора, які відповідним чином орієнтовані один відносно одного. Статор виготовляється з матеріалу з високою магнітною проникністю й має кілька полюсів. Для зменшення втрат на вихрові струми магнітопроводи зібрані з окремих пластин, подібно сердечнику трансформатора. Обертаючий момент пропорційний величині магнітного поля, яка визначається струмом в обмотках і кількістю витків. Якщо одна з обмоток крокового електродвигуна увімкнена, то ротор займає певне положення. Виключаючи струм у даній обмотці, і, включаючи струм в інший, можна перевести ротор у наступне положення тощо. Таким чином, управляючи струмом обмоток, можна здійснювати обертання ротора КЕД у кроковому режимі. Він буде перебувати в цьому положенні доти, поки зовнішній прикладений момент не перевищить деякого значення, названого моментом утримання. Після цього ротор повернеться й буде намагатися прийняти одне з наступних положень рівноваги.

Найбільш просту конструкцію мають двигуни з постійними магнітами. Вони складаються зі статора, який має обмотки, і ротора, що містить постійні магніти. На рисунку 1.11 представлена спрощена конструкція крокового електродвигуна.

Полюси ротора, що чергуються, мають прямолінійну форму й розташовані паралельно осі двигуна. Показаний на рисунку двигун має 3 пари полюсів ротора й 2 пари полюсів статора. Двигун має 2 незалежні обмотки, кожна з яких намотана на два протилежні полюси статора. Показаний на рисунку 1.11 двигун має величину кроку 30 градусів. При включенні струму в одній з обмоток ротор прагне зайняти таке положення, при якому різнойменні полюси ротора й статора перебувають один напроти одного. Для здійснення безперервного обертання потрібно включати обмотки поперемінно.

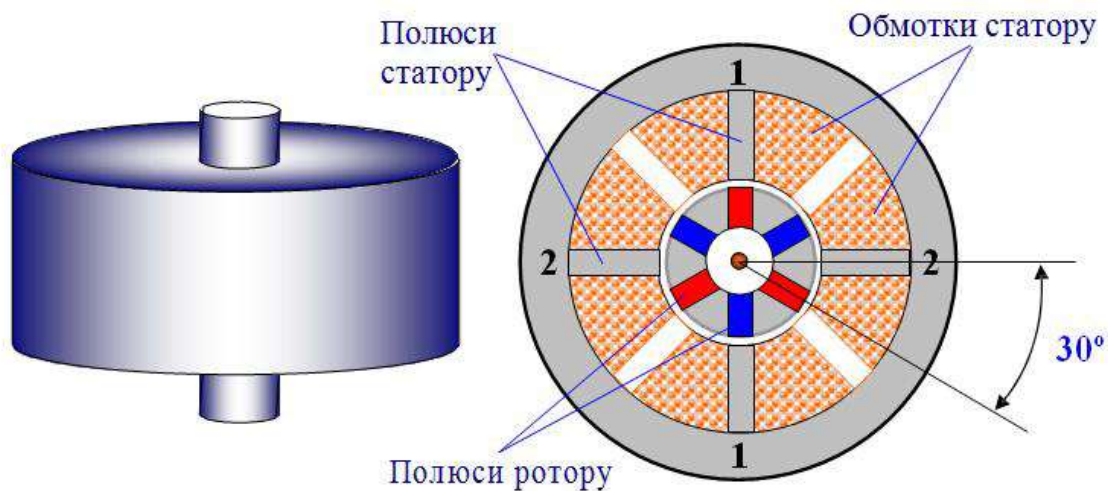


Рисунок 1.11 – Кроковий електродвигун з постійними магнітами

На практиці застосовуються крокові електродвигуни, що мають більш складну конструкцію і які забезпечують від 100 до 400 кроків на один оберт ротора (кут кроку $3,6 - 0,9$ град.). Якщо такий двигун працює в парі з нарізним сполученням, то при кроці різьблення порядку $0,1$ мм забезпечується точність позиціонування об'єкта порядку $0,25 - 1$ мкм. Для збільшення точності застосовуються додаткові механічні редуктори. Можливість електричного керування дозволяє ефективно використовувати КЕД в автоматизованих системах зближення зонда й зразка скануючих зондових мікроскопів.

1.5 Крокові п'єзодвигуни

Вимоги хорошої ізоляції приладів від зовнішніх вібрацій і необхідність роботи зондових мікроскопів в умовах вакууму накладають серйозні обмеження на застосування чисто механічних пристроїв для переміщень зонда й зразка. У зв'язку із цим широке поширення в зондових мікроскопах одержали пристрої на основі п'єзоелектричних перетворювачів, що дозволяють здійснювати дистанційне керування переміщенням об'єктів.

Одна з конструкцій крокового інерційного п'єзодвигуна наведена на рисунку 1.12. Даний пристрій містить основу 1, на якій закріплена п'єзоелектрична трубка 2. Трубка має електроди 3 на зовнішній і внутрішній поверхнях. На кінці трубки закріплена розрізна пружина 4, що являє собою циліндр із окремими пружними пелюстками. У пружині встановлений тримач об'єкта 5 – досить масивний циліндр із полірованою поверхнею. Переміщуваний об'єкт може кріпитися до тримача за допомогою пружини або накидної гайки, що дозволяє пристрою працювати при будь-якій орієнтації в просторі.

Пристрій працює наступним чином. Для переміщення тримача об'єкта у напрямку осі Z до електродів п'єзотрубки прикладається імпульсна напруга пилкоподібної форми. Характерна форма імпульсу керуючої напруги наведена на рисунку 1.13.

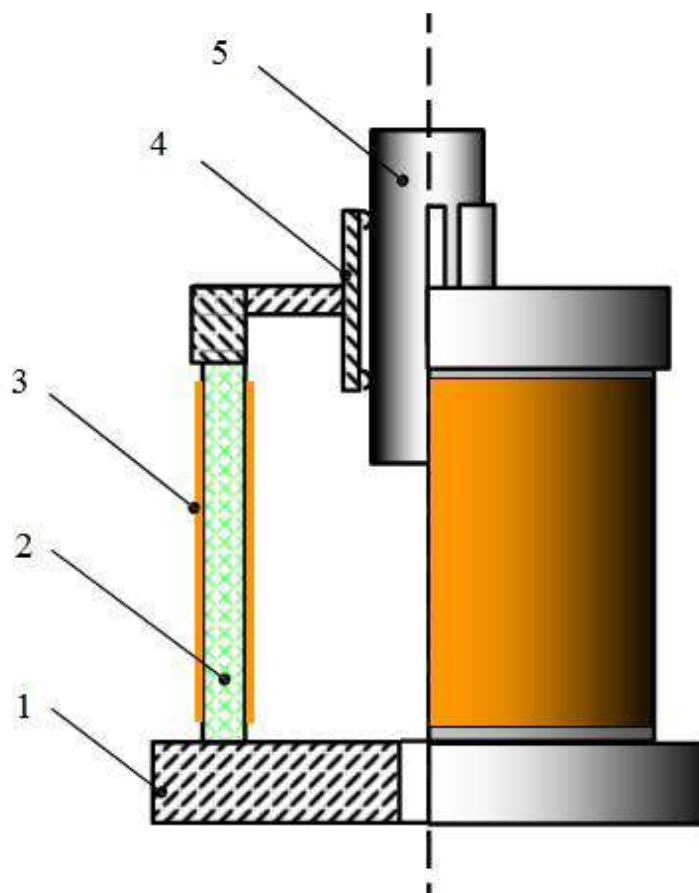


Рисунок 1.12 – Кроковий п'єзодвигун: 1 – основа; 2 – п'єзоелектрична трубка; 3 – електроди; 4 – розрізна пружина; 5 – циліндричний тримач об'єкту

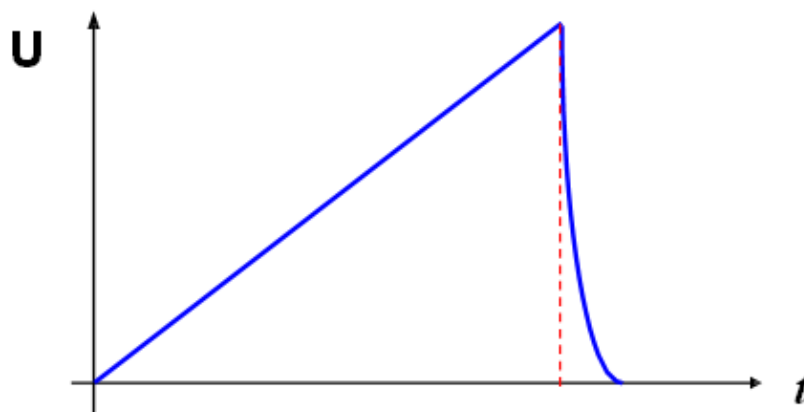


Рисунок 1.13 – Форма імпульсу керуючої напруги крокового інерційного п'єзодвигуна

На пологому фронті пілкоподібної напруги трубка плавно подовжується або стискається залежно від полярності напруги, і її кінець разом із пружиною й тримачем об'єкта зміщається на відстань:

$$\Delta l = d_{31} \frac{l}{h} U. \quad (1.7)$$

У момент скидання пилкоподібної напруги трубка повертається у вихідне положення із прискоренням a , що має спочатку максимальну величину:

$$a = \Delta l \omega^2. \quad (1.8)$$

де ω – резонансна частота поздовжніх коливань трубки.

При виконанні умови коли тримач об'єкта, у силу своєї інерційності, прослизає відносно розрізної пружини:

$$F_{тр} < ma, \quad (1.9)$$

де m – маса тримача об'єкта;

$F_{тр}$ – сила тертя між тримачем об'єкта й розрізною пружиною.

У результаті тримач об'єкта переміщається на деякий крок $K\Delta l$ відносно вихідного положення. Коефіцієнт K визначається співвідношенням мас деталей конструкції та жорсткістю розрізної пружини. При зміні полярності імпульсів керуючої напруги відбувається зміна напрямку руху об'єкта. Таким чином, подаючи пилкоподібні напруги різної полярності на електроди п'єзотрубки, можна переміщати об'єкт у просторі й виконувати зближення зонда й зразка в скануючій зондовій мікроскопії.

Контрольні питання

1. Які є види скануючої зондової мікроскопії?
2. Який принцип сканування у скануючій зондовій мікроскопії?
3. Яким чином організований процес сканування зразка у СЗМ?
4. У чому полягає принцип організації зворотного зв'язку?
5. Що являють собою трубчасті п'єзоелементи?
6. Що являє собою скануючий елемент у вигляді трипода?
7. Що являє собою трубчастий п'єзосканер?
8. Який принцип роботи сканера на основі біморфних п'єзоелементів?
9. Який принцип роботи важільного редуктора переміщень?
10. Який принцип роботи пружинного редуктора переміщень?
11. Який принцип роботи крокового електродвигуна з постійними магнітами?
12. Який принцип роботи і конструкція крокового інерційного п'єзодвигуна?

ТЕМА 2 ФОРМУВАННЯ Й ОБРОБКА СЗМ ЗОБРАЖЕНЬ

План

- 2.1 Формування й обробка СЗМ зображень.
- 2.2 Вирахування постійної складової.
- 2.3 Вирахування постійного нахилу.
- 2.4 Усунення викривлень, пов'язаних з неідеальністю сканера.
- 2.5 Фільтрація СЗМ зображень.
- 2.6 Методи відновлення поверхні за її СЗМ зображенням.

2.1 Формування й обробка СЗМ зображень

Процес сканування поверхні в скануючому зондовому мікроскопі має подібність із рухом електронного променя по екрану в електроннопроменевій трубці телевізора. Зонд рухається уздовж лінії (рядка) спочатку в прямому, а потім у зворотному напрямку (рядкове розгорнення), потім переходить на наступний рядок (кадрове розгорнення). Рух зонда здійснюється за допомогою сканера невеликими кроками під дією пилкоподібних напруг, формованих цифро-аналоговими перетворювачами. Реєстрація інформації про рельєф поверхні проводиться, як правило, на прямому проході (рис. 2.1).

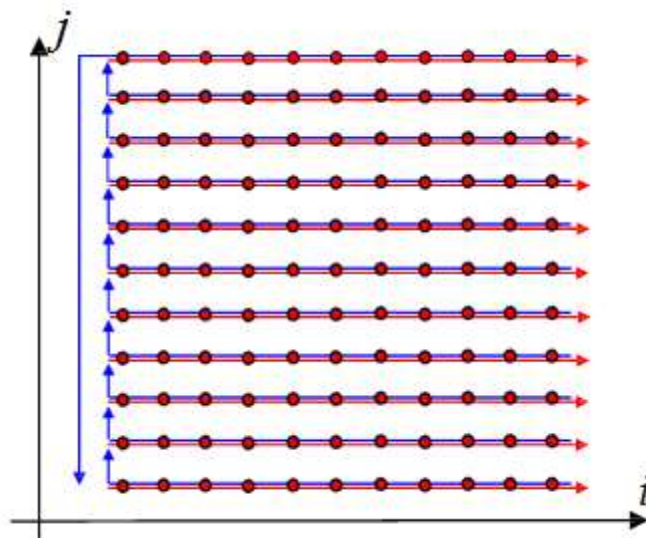


Рисунок 2.1 – Схематичне зображення процесу сканування. Напрямок прямого ходу сканера позначено стрілками червоного кольору, а зворотного ходу – синього. Реєстрація інформації проводиться в точках на прямому проході

Інформація, отримана за допомогою скануючого зондового мікроскопа, зберігається у вигляді СЗМ кадра – двовимірного масиву цілих чисел a_{ij} (матриці). Фізичний зміст даних чисел визначається тією величиною, яка оцифрувалася у процесі сканування. Кожному значенню пари індексів ij

відповідає певна точка поверхні в межах поля сканування. Координати точок поверхні обчислюються за допомогою простого множення відповідного індексу на величину відстані між точками, у яких проводився запис інформації:

$$x_i = x_0 \cdot i, \quad y_i = y_0 \cdot j. \quad (2.1)$$

де x_0 і y_0 – відстані між сусідніми точками уздовж осі X і Y , у яких проводився запис інформації. Як правило, СЗМ кадри являють собою квадратні матриці, що мають розмір 2^n (в основному 256×256 і 512×512 елементів).

Візуалізація СЗМ кадрів проводиться засобами комп'ютерної графіки, в основному, у вигляді тривимірних (3D) і двовимірних яркісних (2D) зображень. При 3D візуалізації зображення поверхні $Z = f(x, y)$, що відповідає СЗМ даним, будується в аксонометричній перспективі за допомогою пікселів або ліній. На додаток до цього використовуються різні способи підсвічування пікселів, що відповідають різній висоті рельєфу поверхні. Найбільш ефективним способом розфарбування 3D зображень є моделювання умов підсвічування поверхні точковим джерелом, розташованим у деякій точці простору над поверхнею (рис. 2.2). При цьому вдається підкреслити дрібномасштабні нерівності рельєфу. Також засобами комп'ютерної обробки й графіки реалізуються масштабування й обертання 3D СЗМ зображень. При 2D візуалізації кожній точці поверхні $Z = f(x, y)$ ставиться у відповідність колір.

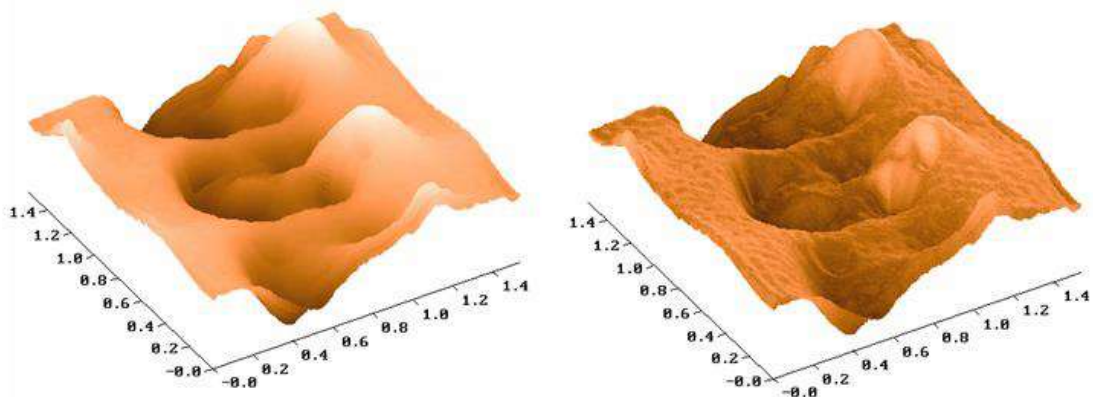


Рисунок 2.2 – 3D візуалізація рельєфу поверхні з підсвічуванням по висоті (а) і з бічним підсвічуванням (б)

Найбільш широко використовуються градієнтні палітри, у яких розфарбування зображення проводиться тоном певного кольору відповідно до висоти точки поверхні. На рисунку 2.3 для прикладу наведено 2D зображення ділянки поверхні.

Локальні СЗМ вимірювання, як правило, сполучені з реєстрацією залежностей досліджуваних величин від різних параметрів. Наприклад, це залежності величини електричного струму через контакт зонд-поверхня від прикладеної напруги, залежності різних параметрів силової взаємодії зонда й поверхні від відстані зонд-зразок тощо. Дана інформація зберігається у вигляді

векторних масивів або у вигляді матриць розмірністю $2 \times N$. Для їхньої візуалізації в програмному забезпеченні мікроскопів передбачається набір стандартних засобів зображення графіків функцій.

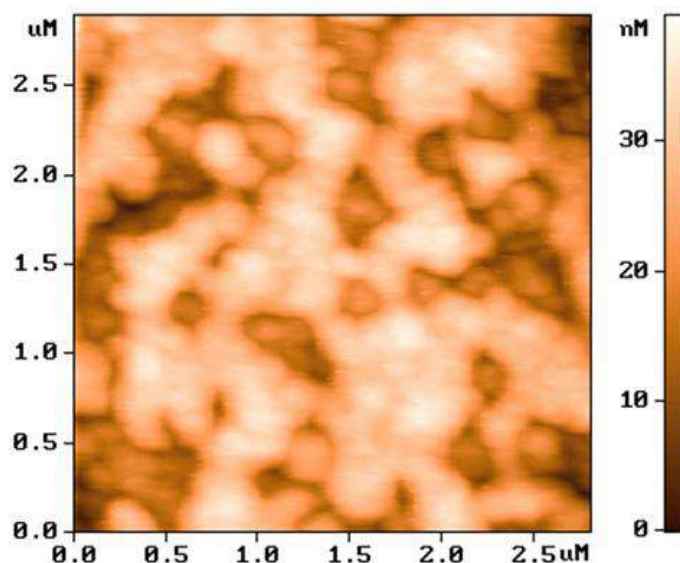


Рисунок 2.3 – Яркісне 2D зображення поверхні

СЗМ зображення, поряд з корисною інформацією, містять також багато побічної інформації, що спотворює дані про морфологію й властивості поверхні. На рисунку 2.4 схематично представлені можливі викривлення в СЗМ зображеннях поверхні, обумовлені неідеальністю апаратури й зовнішніми паразитними впливами.

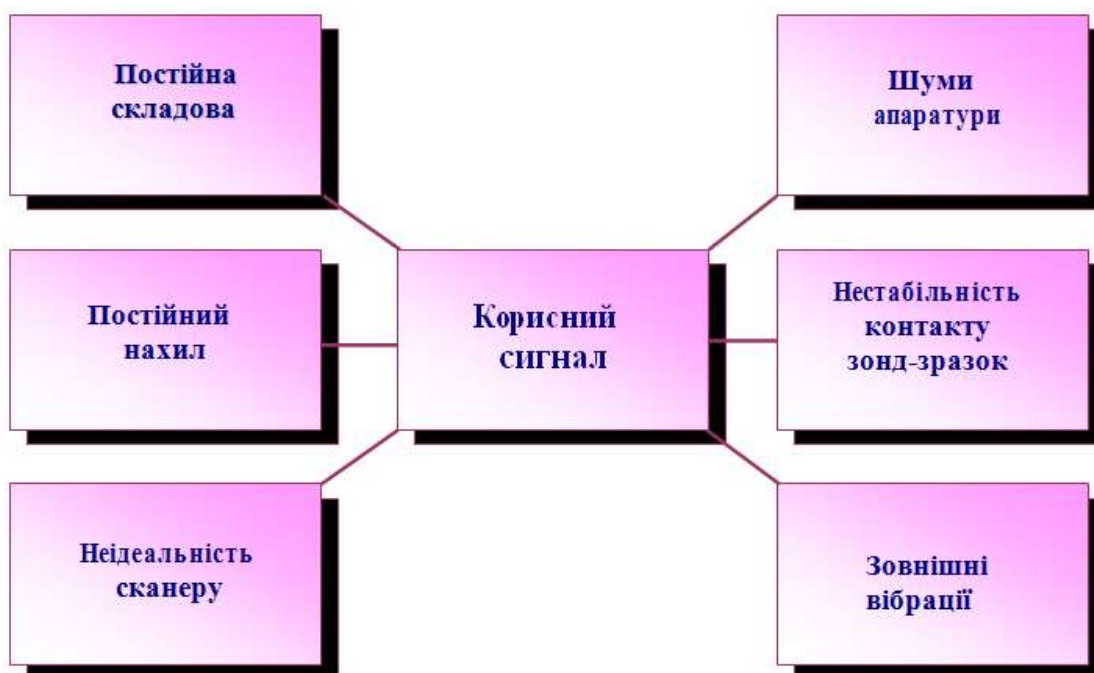


Рисунок 2.4 – Можливі викривлення в СЗМ зображеннях

2.2 Вирахування постійної складової

СЗМ зображення, як правило, містять постійну складову, яка не несе корисної інформації про рельєф поверхні, а відображає точність підведення зразка в середину динамічного діапазону переміщень сканера по осі Z. Постійна складова віддаляється зі СЗМ кадра програмним способом, так що нові значення висот рельєфу в кадрі рівні:

$$Z'_{ij} = Z_{ij} - \bar{Z}, \quad \bar{Z} = \frac{1}{N^2} \sum_i Z_{ii}. \quad (2.2)$$

2.3 Вирахування постійного нахилу

Зображення поверхні, одержуваної за допомогою зондових мікроскопів, як правило, мають загальний нахил. Це може бути обумовлено декількома причинами. По-перше, нахил може з'являтися внаслідок неточної установки зразка відносно зонда; по-друге, він може бути пов'язаний з температурним дрейфом, який приводить до зміщення зонда відносно зразка; по-третє, він може бути обумовлений нелінійністю переміщень п'єзосканера. На відображення нахилу витрачається великий об'єм корисного простору в СЗМ кадрі, так що стають не видні дрібні деталі зображення. Для усунення даного недоліку здійснюють операцію вирахування постійного нахилу. Для цього на першому етапі методом найменших квадратів знаходиться апроксимуюча площина $P^{(1)}(x,y)$, що має мінімальні відхилення від рельєфу поверхні $Z = f(x,y)$ (рис. 2.5).

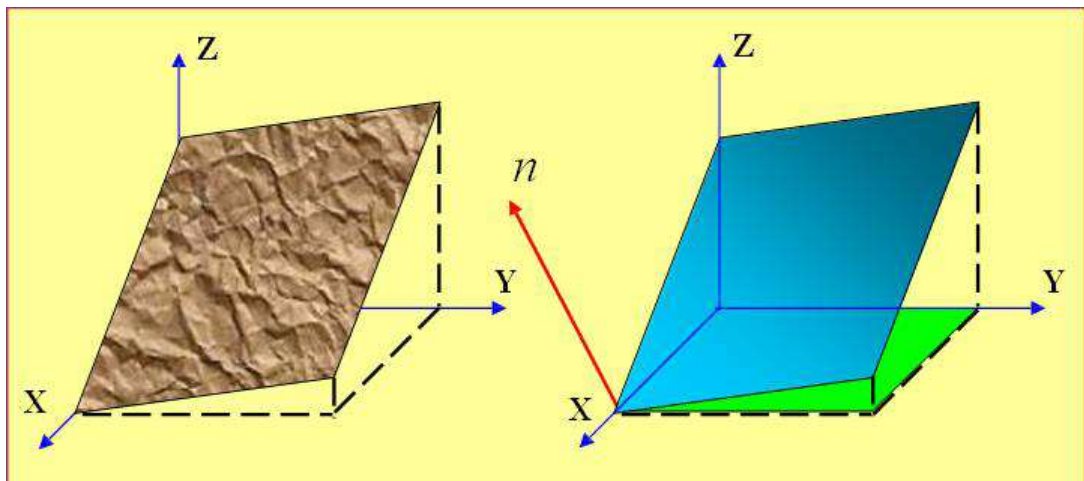


Рисунок 2.5 – Вирахування постійного нахилу із СЗМ зображення поверхні

Потім проводиться вирахування даної площини із СЗМ зображення. Вирахування доцільно виконувати різними способами залежно від природи нахилу. Якщо нахил у СЗМ зображенні обумовлений нахилом зразка відносно осі зонда, то доцільно зробити поворот площини на кут, що відповідає куту між нормаллю до площини $\bar{n}$ і віссю Z; при цьому координати поверхні $Z =$

$f(x,y)$ перетворюються відповідно до перетворень просторового повороту. Однак при даному перетворенні можливе одержання зображення поверхні у вигляді багатозначної функції $Z = f(x,y)$. Якщо нахил обумовлений термодрейфом, то процедура вирахування нахилу зводиться до вирахування Z -координат площини із Z -координатами СЗМ зображення:

$$Z'_{ij} = Z_{ij} - P_{ij}^{(1)}.$$

Це дозволяє зберегти правильні геометричні співвідношення в площині X,Y між об'єктами в СЗМ зображенні.

У результаті виходить масив з меншим діапазоном значень, і дрібні деталі зображення будуть відображатися більшою кількістю кольорів, стаючи більш помітними.

На рисунку 2.6 представлений результат вирахування площини з реального АСМ зображення поверхні.

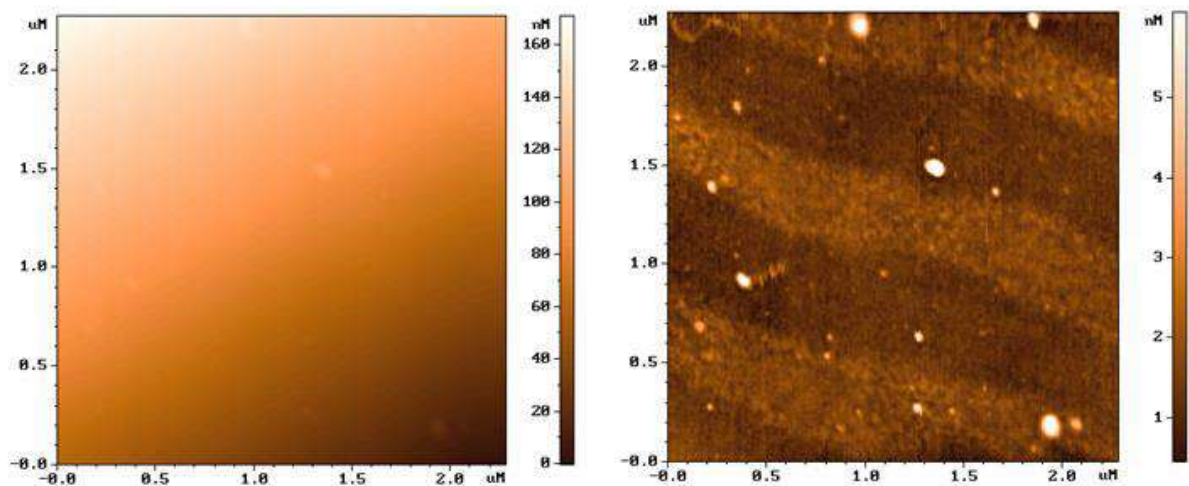


Рисунок 2.6 – Вирахування похилої площини з АСМ зображення поверхні

2.4 Усунення викривлень, пов'язаних з неідеальністю сканера

Неідеальність властивостей п'єзосканера приводить до того, що СЗМ зображення містить ряд специфічних викривлень. Частково неідеальності сканера, такі як нерівноправність прямого й зворотного ходу сканера (гістерезис), кріп і нелінійність п'єзокераміки компенсуються апаратними засобами й вибором оптимальних режимів сканування. Однак, незважаючи на це, СЗМ зображення містять викривлення, які важко усунути на апаратному рівні. Зокрема, оскільки рух сканера в площині зразка впливає на положення зонда над поверхнею (по осі Z), СЗМ зображення являють собою суперпозицію реального рельєфу й деякої поверхні другого (а часто й більш високого) порядку (рис. 2.7).

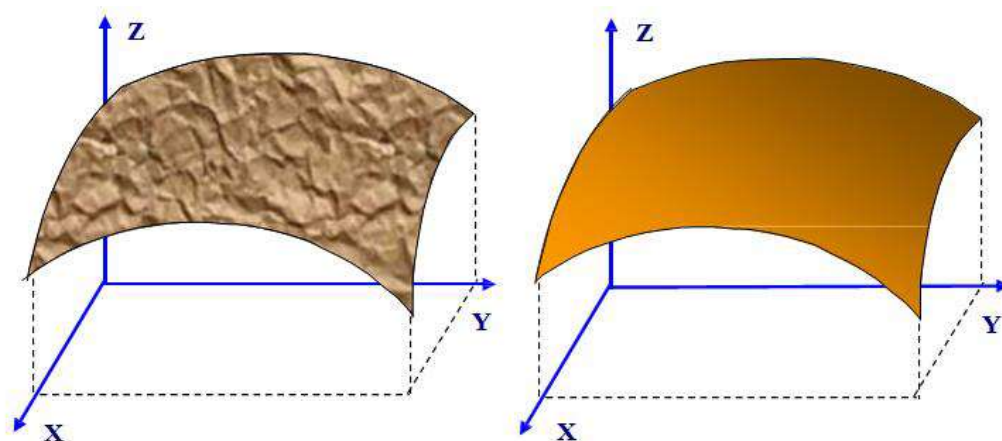


Рисунок 2.7 – Вирахування поверхні другого порядку зі СЗМ зображення поверхні

Для усунення викривлень такого роду методом найменших квадратів знаходиться апроксимуюча поверхня другого порядку $P^{(2)}(x,y)$, що має мінімальні відхилення від вихідної функції $Z = f(x,y)$, і потім дана поверхня віднімається з вихідного СЗМ зображення:

$$Z'_{ij} = Z_{ij} - P^{(2)}_{ij}. \quad (2.3)$$

На рисунку 2.8 представлений результат вирахування поверхні другого порядку з реального АСМ зображення поверхні.

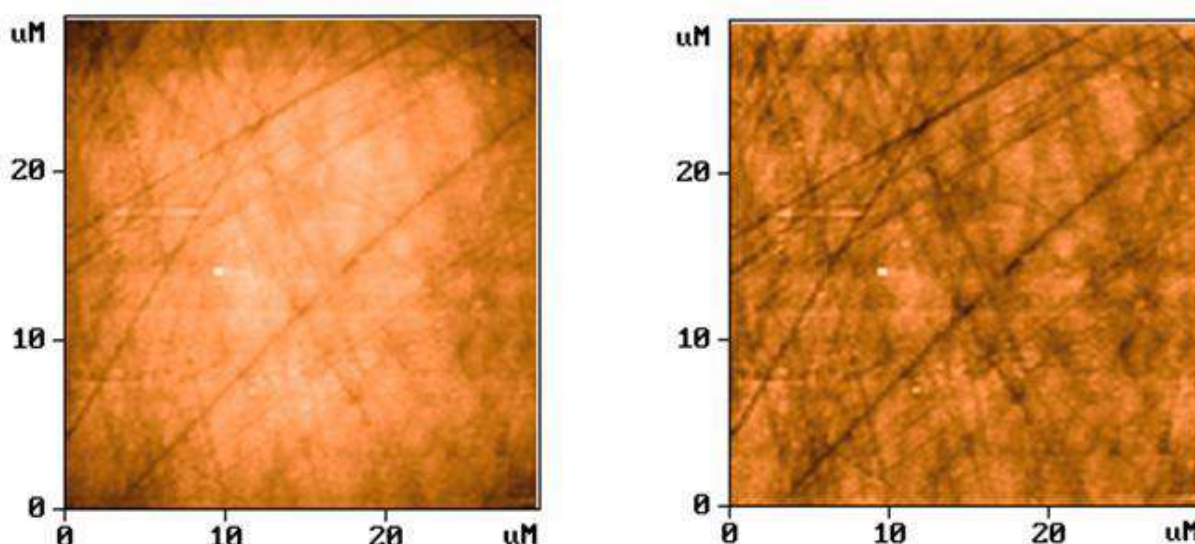


Рисунок 2.8 – Вирахування поверхні 2-го порядку з АСМ зображення поверхні

Ще один тип викривлень пов'язаний з нелінійністю й неортогональністю переміщень сканера в площині X,Y . Це приводить до викривлення геометричних пропорцій у різних частинах СЗМ зображення поверхні. Для усунення таких викривлень здійснюють процедуру корекції СЗМ зображень за

допомогою файлу коефіцієнтів корекції, який створюється при скануванні конкретним сканером тестових структур з добре відомим рельєфом.

2.5 Фільтрація СЗМ зображень

Шуми апаратури (в основному, це шуми високочутливих вхідних підсилювачів), нестабільності контакту зонд-зразок при скануванні, зовнішні акустичні шуми й вібрації приводять до того, що СЗМ зображення, поряд з корисною інформацією, мають шумову складову. Частково шуми СЗМ зображень можуть бути вилучені програмними засобами.

2.5.1 Медіанна фільтрація

Гарні результати при видаленні високочастотних випадкових перешкод у СЗМ кадрах дає медіанна фільтрація. Це нелінійний метод обробки зображень, суть якого можна пояснити наступним чином. Вибирається робоче вікно фільтра, що складається з $n \times n$ точок (для визначеності оберемо вікно 3×3 , тобто містить 9 точок (рис. 2.9)).

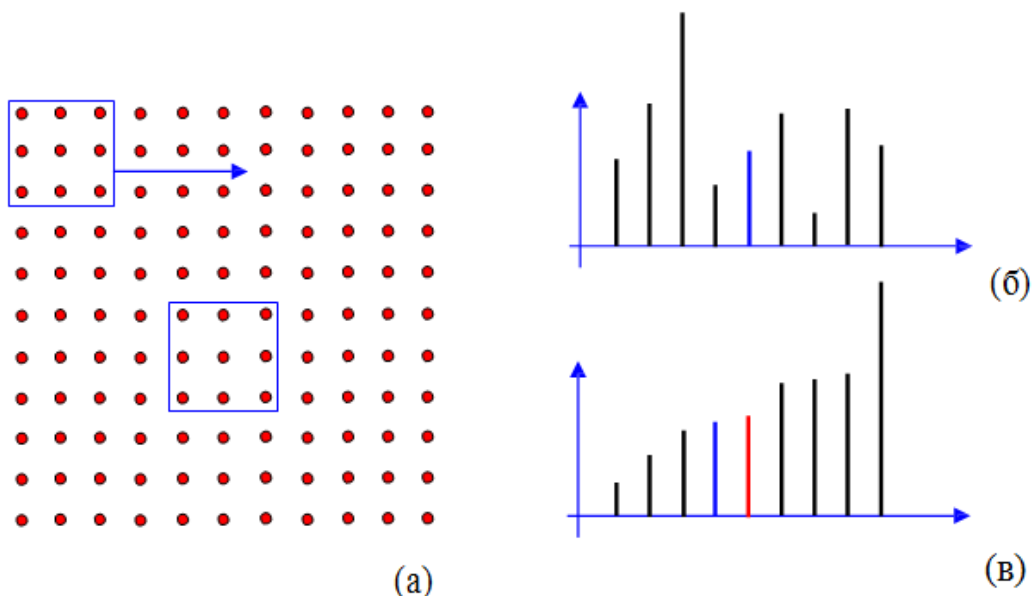


Рисунок 2.9 – Принцип роботи медіанного фільтра з вікном 3×3 : а) – зміщення вікна в процесі фільтрації масиву; б) розташування елементів у невідсортованому масиві; в) розташування елементів у відсортованому масиві

У процесі фільтрації це вікно переміщається по кадру від точки до точки, і проводиться наступна процедура. Значення амплітуди СЗМ зображення у точках даного вікна вибудовуються за зростанням, і значення, що знаходиться у центрі відсортованого ряду, заноситься в центральну точку вікна. Потім вікно зміщується в наступну точку, і процедура сортування повторюється. Таким чином, потужні випадкові викиди й провали при такому сортуванні завжди виявляються на краю масиву, що сортується, й не ввійдуть у підсумкове (відфільтроване) зображення. Зауважимо, що при такій обробці по

краях кадра залишаються нефільтровані області, які відкидаються в кінцевому зображенні. На рисунку 2.10 представлений результат медіанної фільтрації реального АСМ зображення поверхні.

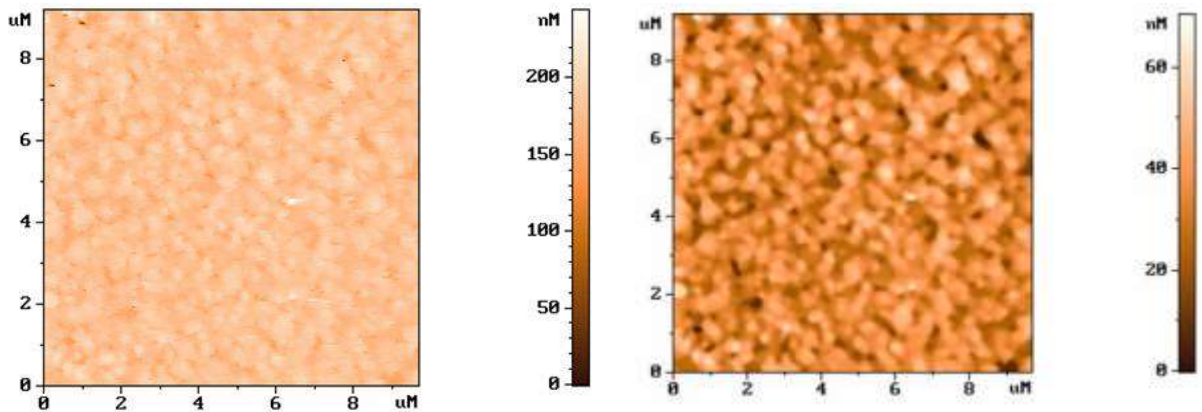


Рисунок 2.10 – Результати медіанної фільтрації з вікном 5×5 АСМ зображення поверхні

2.5.2 Усереднення по рядках

Процес сканування поверхні в скануючому зондовому мікроскопі відбувається таким чином, що частота реєстрації інформації в рядку сильно (принаймні, в 100 разів) відрізняється від частоти реєстрації рядків. Це приводить до того, що високочастотні шуми містяться, в основному у рядках СЗМ зображення, а низькочастотні шуми змінюють положення рядків один відносно одного. Крім того, часто під час сканування змінюється відстань зонд-зразок внаслідок мікрорухів в елементах конструкції вимірювальної головки мікроскопа або внаслідок зміни стану робочої частини зонда (наприклад, захоплення кінчиком зонда мікрочастинки з поверхні тощо). Це приводить до того, що на СЗМ зображенні з'являються східці, паралельні напрямку сканування, зв'язані зі зміщенням однієї частини СЗМ кадра відносно іншої (рис. 2.11 (а)). Позбутися таких дефектів СЗМ зображень можна за допомогою процедури вирівнювання кадра по рядках. У кожному рядку сканування перебуває середнє значення рельєфу:

$$\bar{Z}_j = \frac{1}{N} \sum_i Z_{ij}. \quad (2.4)$$

А потім зі значень у кожному рядку кадра віднімаються відповідні середні значення:

$$Z'_{ij} = Z_{ij} - \bar{Z}_{ij}. \quad (2.5)$$

Так що в новому кадрі в кожному рядку середнє буде дорівнювати нулю. Це приводить до того, що східці, пов'язані з різкими змінами середнього значення в рядках, будуть вилучені з кадра. На рисунку 2.11 представлений

результат вирівнювання по рядках реального АСМ зображення поверхні.

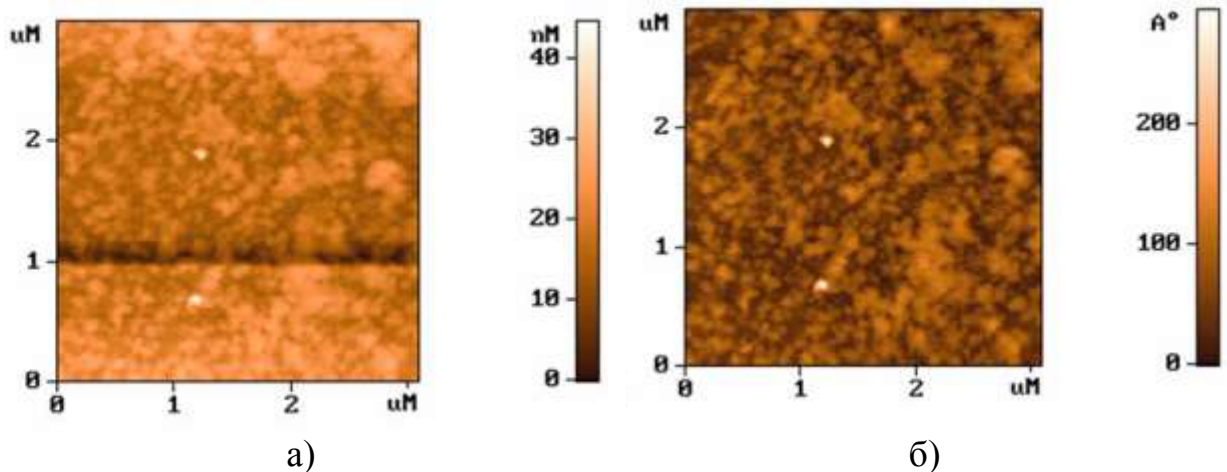


Рисунок 2.11 – АСМ зображення поверхні зразка:
а) до усереднення по рядках; б) після усереднення

2.5.3 Фур'є - фільтрація СЗМ зображень

Одним з потужних методів корекції СЗМ зображень є спектральна фільтрація на основі перетворень Фур'є. Як відомо, будь-яка функція може бути представлена у вигляді інтеграла Фур'є. У випадку СЗМ кадра перетворення Фур'є проводиться над дискретними величинами. Фур'є – образ поверхні можна одержати за наступними формулами (через v позначена уявна одиниця $\sqrt{-1}$):

$$F_{\alpha\beta} = \frac{1}{N^2} \sum_{ij} Z_{ij} \exp \left[2\pi v \left(\frac{\alpha \cdot i}{N} + \frac{\beta \cdot j}{N} \right) \right]. \quad (2.6)$$

Відповідно зворотне перетворення Фур'є:

$$Z_{ij} = \sum_{\alpha\beta} F_{\alpha\beta} \exp \left[-2\pi v \left(\frac{\alpha \cdot i}{N} + \frac{\beta \cdot j}{N} \right) \right]. \quad (2.7)$$

При Фур'є-фільтрації проводяться перетворення над просторовим спектром поверхні. Перетворений Фур'є-образ поверхні можна записати у вигляді:

$$F'_{\alpha\beta} = F_{\alpha\beta} \cdot H_{\alpha\beta}, \quad (2.8)$$

де $H_{\alpha\beta}$ являє собою спектральну функцію застосовуваного фільтра.

Тоді відфільтроване зображення виходить у результаті зворотного перетворення Фур'є для обробленого спектра поверхні:

$$Z'_{\alpha\beta} = \sum_{\alpha\beta} F_{\alpha\beta} \cdot H_{\alpha\beta} \exp \left[-2\pi v \left(\frac{\alpha \cdot i}{N} + \frac{\beta \cdot j}{N} \right) \right]. \quad (2.9)$$

Найпоширенішими є фільтри низьких і високих частот із круговими й квадратними вікнами. Для фільтрів низьких частот спектральні функції фільтрів визначаються у вигляді:

$$H_{\alpha\beta}^{cir} = \begin{cases} 1 & \text{для } \sqrt{\alpha^2 + \beta^2} \leq R; \\ 0 & \text{для } \sqrt{\alpha^2 + \beta^2} > R; \end{cases} \quad H_{\alpha\beta}^{sqr} = \begin{cases} 1 & \text{для } |\alpha| \leq A; |\beta| \leq A; \\ 0 & \text{для } |\alpha| > A; |\beta| > A, \end{cases} \quad (2.10)$$

де величини R і A являють собою відповідно радіус кругового й розмір квадратного вікна функції фільтра.

За аналогією для фільтра високих частот маємо:

$$H_{\alpha\beta}^{cir} = \begin{cases} 1 & \text{для } \sqrt{\alpha^2 + \beta^2} \leq R; \\ 0 & \text{для } \sqrt{\alpha^2 + \beta^2} > R; \end{cases} \quad H_{\alpha\beta}^{sqr} = \begin{cases} 1 & \text{для } |\alpha| \leq A; |\beta| \leq A; \\ 0 & \text{для } |\alpha| > A; |\beta| > A. \end{cases} \quad (2.11)$$

На рисунку 2.12 показані результати Фур'є – фільтрації одного з АСМ зображень реальної поверхні.

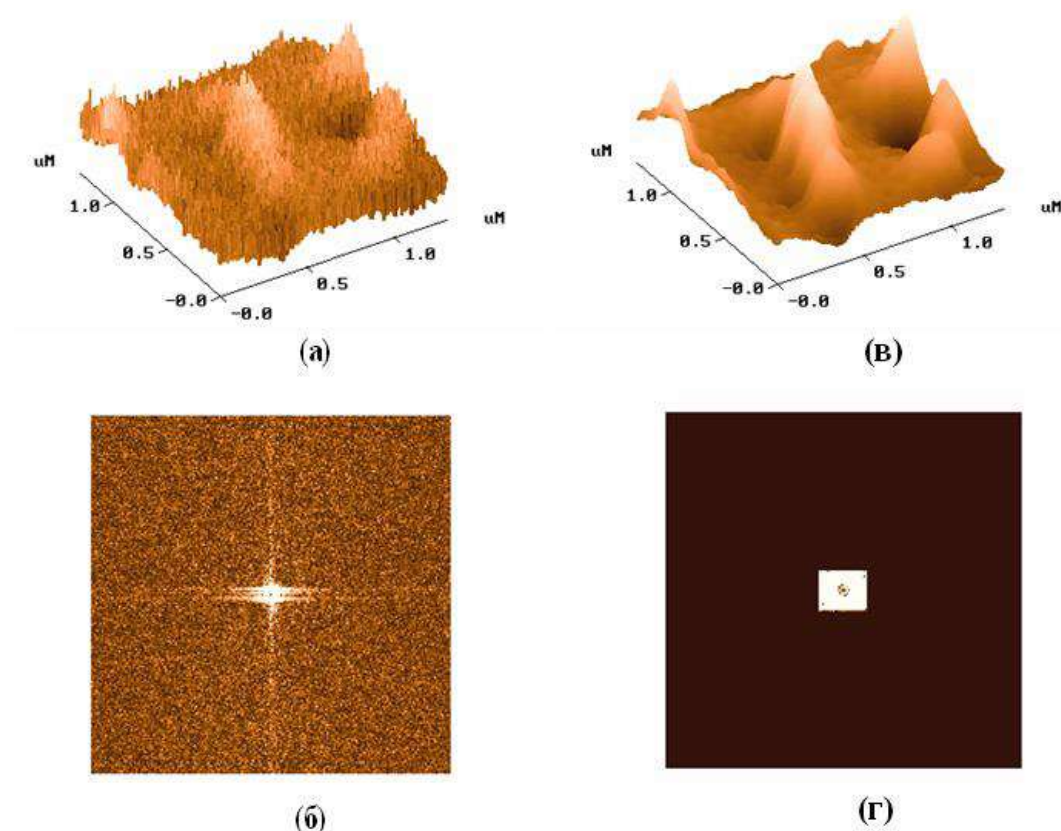


Рисунок 2.12 – Приклад застосування Фур'є-фільтрації до АСМ зображення поверхні: а) вихідне АСМ зображення; б) спектр вихідного зображення; в) відфільтроване зображення, г) обробка спектра фільтром низьких частот

Для усунення небажаних ефектів, пов'язаних з різкою зміною спектральної функції на краю фільтра й на границях кадра, застосовують фільтри з більш складною спектральною функцією. На основі Фур'є-образу можна розрахувати ряд корисних характеристик поверхні. Зокрема, спектральна щільність потужності визначається у вигляді:

$$S_{\alpha\beta} = |F_{\alpha\beta}|^2 = F_{\alpha\beta} F_{\alpha\beta}^*. \quad (2.12)$$

Корисно також указати формули для розрахунків автокореляційної функції функції поверхні:

$$C_{ij} = \sum_{\alpha\beta} F_{\alpha\beta} F_{\alpha\beta}^* \exp \left[2\pi v \left(\frac{\alpha \cdot i}{N} + \frac{\beta \cdot j}{N} \right) \right]. \quad (2.13)$$

Таким чином, стандартне програмне забезпечення зондових мікроскопів містить у собі досить широкий набір засобів по візуалізації й обробки СЗМ даних. Крім того, зображення, отримані на скануючому зондовому мікроскопі, можуть бути збережені в одному із графічних форматів, що дозволяє використовувати додаткові можливості, надані сучасними пакетами комп'ютерних програм по обробці й корекції зображень.

2.6 Методи відновлення поверхні за її СЗМ зображенням

Одним з недоліків, властивих усім методам скануючої зондової мікроскопії, є кінцевий розмір робочої частини використовуваних зондів. Це приводить до істотного погіршення просторової роздільної здатності мікроскопів і значних викривлень у СЗМ зображеннях при скануванні поверхонь із нерівностями рельєфу, порівнянними з характерними розмірами робочої частини зонда.

Фактично одержуване в СЗМ зображення є «згорткою» зонда й досліджуваної поверхні. Процес «згортки» форми зонда з рельєфом поверхні проілюстрований в однірному випадку на рисунку 2.13.

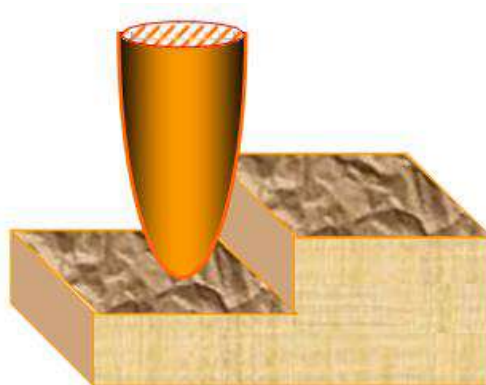


Рисунок 2.13 – Процес «згортки» форми зонда з рельєфом поверхні

На рисунку 2.14 представлено схематичне зображення процесу одержання зображення в СЗМ (а) і процесу часткового відновлення рельєфу з урахуванням кінцевих розмірів і форми зонда (б).

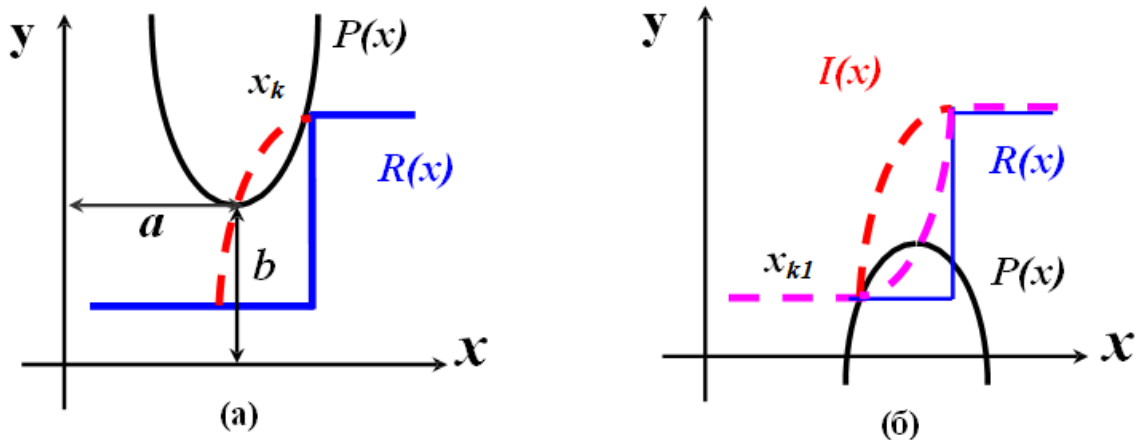


Рисунок 2.14 – Схематичне зображення процесу одержання зображення в СЗМ (а) і процесу часткового відновлення рельєфу з урахуванням кінцевих розмірів і форми зонда (б)

Частково дану проблему дозволяють розв'язати розвинені останнім часом методи відновлення СЗМ зображень, засновані на комп'ютерній обробці СЗМ даних з урахуванням конкретної форми зондів. Найбільш ефективним методом відновлення поверхні є метод чисельної деконволюції, що використовує форму зонда, одержувану експериментально при скануванні тестових (з добре відомим рельєфом поверхні) структур. Розглянемо даний метод в одномірному випадку. Якщо форма зонда описується функцією $P(x)$, а форма дійсного рельєфу поверхні описується функцією $R(x)$, то СЗМ зображення поверхні виходить у вигляді:

$$I(a) = R(x_k) - P(x_k - a), \text{ (за умови } dr/dx = dp/dx \text{ у точках дотику } x_k), \quad (2.14)$$

де a – зміщення зонда в системі координат, пов'язаної з поверхнею.

Відновлення вихідного рельєфу поверхні в даному методі проводиться шляхом зворотного перетворення (рис. 2.15). Суть цього методу полягає в тому, що СЗМ зображення поверхні повторно (але вже чисельно) сканується інвертованим зондом. Тоді зображення відновленого рельєфу поверхні вийде у вигляді:

$$R'(x) = I(x_{k1}) - P(x - x_{k1}), \text{ (за умови } dI/dx = dp/dx \text{ у точках дотику } x_{k1}), \quad (2.15)$$

де x_{k1} – абсциса точки дотику функції СЗМ зображення і функції зонда, інвертованої по осі y і по осі x .

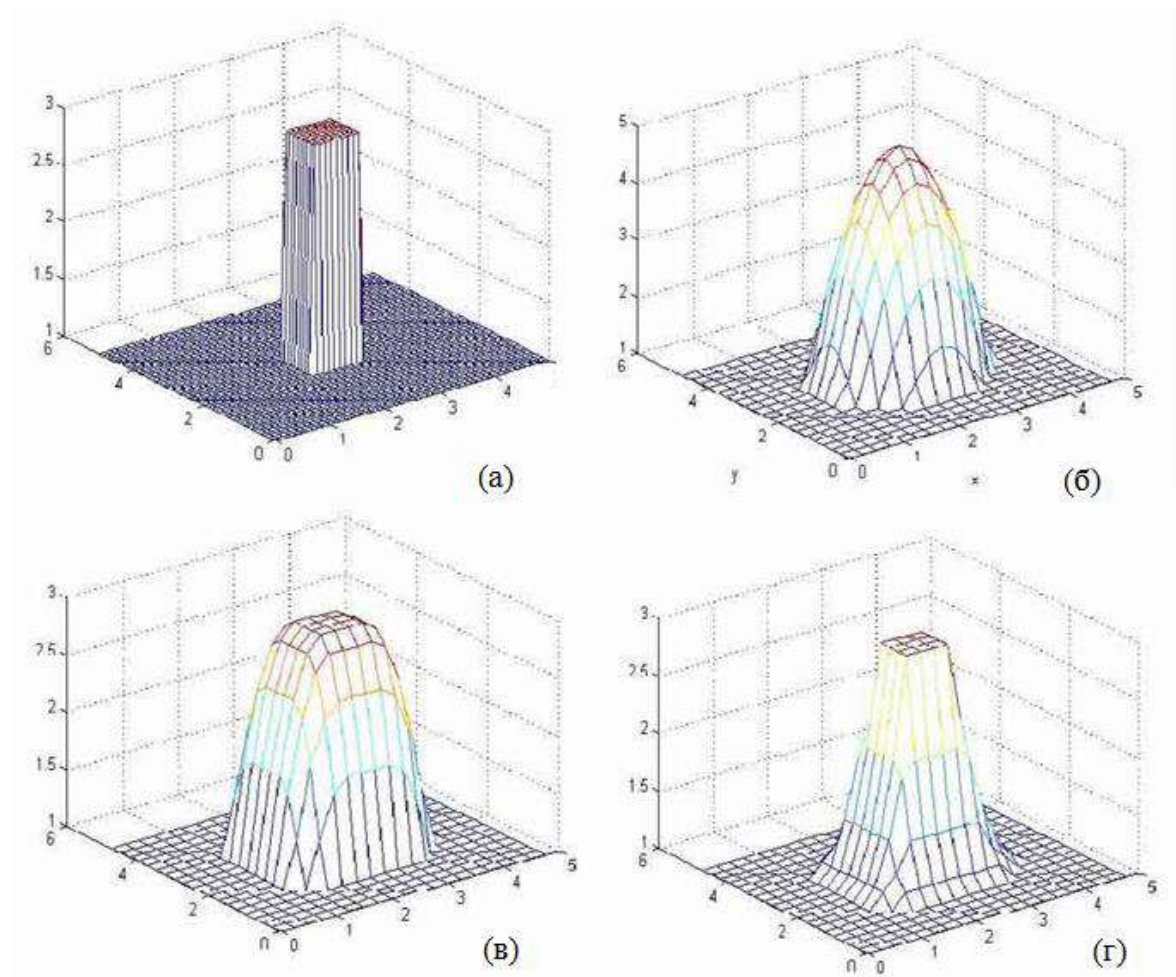


Рисунок 2.15 – Моделювання процесу відновлення рельєфу поверхні:
 а) вихідна поверхня із включенням у вигляді прямокутного паралелепіпеда;
 б) модельна форма зонда у вигляді параболоїда обертання; в) результат згортки зонда й вихідної поверхні; г) відновлене зображення поверхні.
 (Розміри зображень по осях X, Y, Z зазначені у відносних одиницях)

Слід зазначити, що повне відновлення поверхні зразка можливо лише при дотриманні двох умов: зонд у процесі сканування торкнувся всіх точок поверхні, і в кожний момент зонд торкався тільки однієї точки поверхні. Якщо ж зонд у процесі сканування не може досягнути деяких ділянок поверхні (наприклад, якщо зразок має нависаючі ділянки рельєфу), то відбувається лише часткове відновлення рельєфу. Причому, чим більшого числа точок поверхні торкався зонд при скануванні, тим достовірніше можна реконструювати поверхню.

На практиці СЗМ зображення й експериментальна форма зонда являють собою двовимірні масиви дискретних значень, для яких похідна є погано визначеною величиною. Тому замість обчислення похідної дискретних функцій на практиці при чисельній деконволюції СЗМ зображень використовується умова мінімальності відстані між зондом і поверхнею при скануванні з постійною середньою висотою:

$$\text{Min}\{I(x_{k1}) - P(x - x_{k1})\}. \quad (2.16)$$

У цьому випадку за висоту рельєфу поверхні в даній точці можна прийняти мінімальну відстань між точкою зонда й відповідною точкою поверхні для даного положення зонда відносно поверхні. За своїм фізичним змістом дана умова еквівалентна умові рівності похідних, однак вона дозволяє проводити пошук точок дотику зонда з поверхнею більш адекватним методом, що суттєво скорочує час реконструювання рельєфу.

Для калібрування й визначення форми робочої частини зондів використовуються спеціальні тестові структури з відомими параметрами рельєфу поверхні. Види найпоширеніших тестових структур і їх характерні зображення, отримані за допомогою атомно-силового мікроскопа представлені на рисунках 2.16 і 2.17.

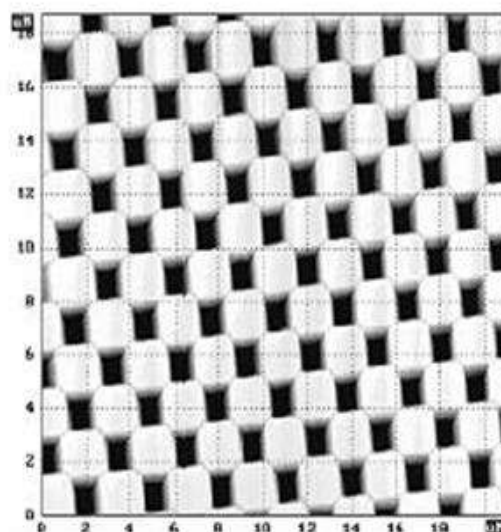
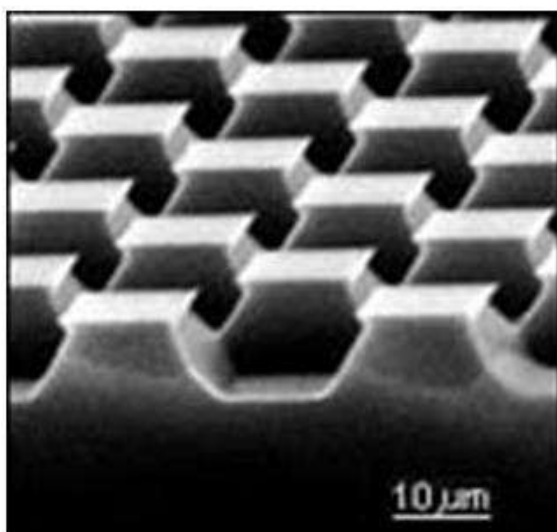


Рисунок 2.16 – Прямокутна калібрувальна решітка і її АСМ зображення

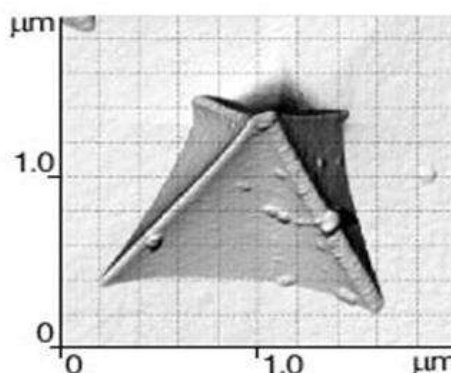
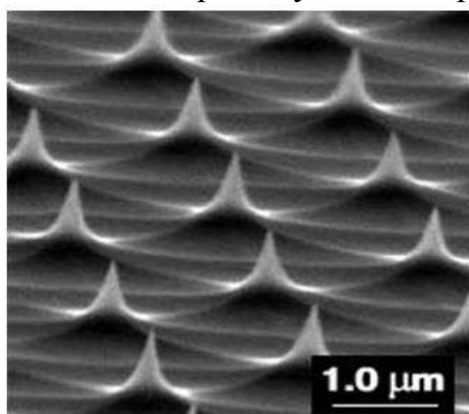


Рисунок 2.17 – Калібрувальна решітка у вигляді гострих шипів і її АСМ зображення за допомогою зонда пірамідальної форми

Калібрована решітка у вигляді гострих шипів дозволяє добре прописувати кінчик зонда, у той час як прямокутна решітка допомагає відновити форму бічної поверхні (рис. 2.18). Комбінуючи результати сканування даних решіток, можна повністю відновлювати форму робочої частини зондів.

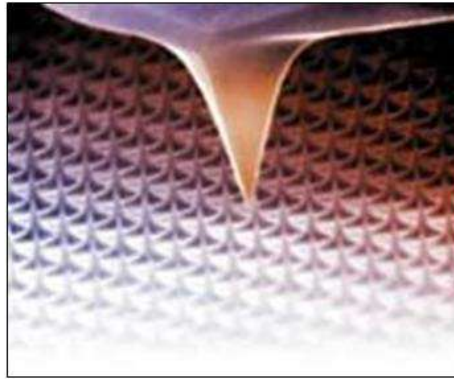


Рисунок 2.18 – Електронно-мікроскопічне зображення зонда атомно-силового мікроскопа в процесі сканування тестової структури

Контрольні питання

1. Як відбувається формування й обробка СЗМ зображень у процесі сканування?
2. Як проводиться візуалізація СЗМ кадрів?
3. Що являють собою локальні СЗМ вимірювання?
4. Які можливі викривлення в СЗМ зображеннях поверхні?
5. Поясніть методику вирахування постійного нахилу із СЗМ зображення поверхні.
6. Поясніть методику вирахування поверхні другого порядку з СЗМ зображення поверхні.
7. Який принцип роботи медіанного фільтра?
8. Для чого використовуються спеціальні тестові структури з відомими параметрами рельєфу поверхні?

ТЕМА 3 СКАНУЮЧА ТУНЕЛЬНА МІКРОСКОПІЯ

План

- 3.1. Принцип роботи скануючих тунельних мікроскопів.
- 3.2. Зонди для тунельних мікроскопів.
- 3.3. Вимірювання локальної роботи виходу в СТМ.
- 3.4. Вимірювання вольт-амперних характеристик тунельного контакту.
- 3.5. Система керування СТМ.
- 3.6. Конструкції скануючих тунельних мікроскопів.
- 3.7. Тунельна спектроскопія.
- 3.8. ВАХ контакту метал-метал.
- 3.9. ВАХ контакту метал-напівпровідник.
- 3.10. ВАХ контакту метал-надпровідник.

3.1 Принцип роботи скануючих тунельних мікроскопів

Історично першим у сімействі зондових мікроскопів з'явився скануючий тунельний мікроскоп. Принцип роботи СТМ заснований на явищі тунелювання електронів через вузький потенціальний бар'єр між металевим зондом і провідним зразком у зовнішньому електричному полі (рис. 3.1).

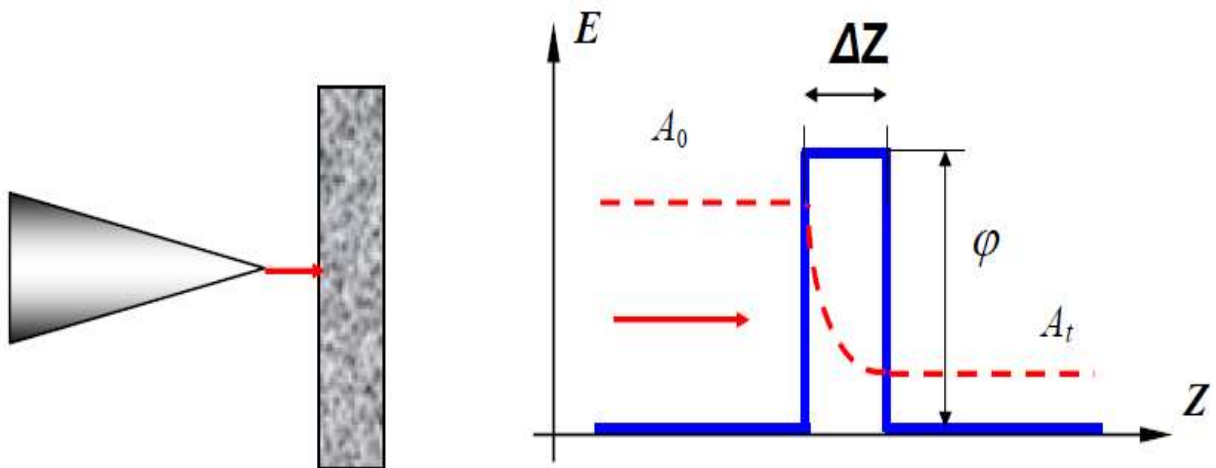


Рисунок 3.1 – Схема тунелювання електронів через потенціальний бар'єр у тунельному мікроскопі

У СТМ зонд підводять до поверхні зразка на відстані в декілька ангстрем. При цьому утворюється тунельно-прозорий потенціальний бар'єр, величина якого визначається, в основному, значеннями роботи виходу електронів з матеріалу зонда ϕ_P і зразка ϕ_S . При якісному розгляді бар'єр можна вважати прямокутним з ефективною висотою, рівною середній роботі виходу матеріалів:

$$\varphi^* = \frac{1}{2}(\varphi_p + \varphi_s). \quad (3.1)$$

Як відомо із квантової механіки, ймовірність тунелювання електрона (коефіцієнт проходження) через одномірний бар'єр прямокутної форми рівна:

$$W = \frac{|A_t|^2}{|A_0|^2} \cong e^{-k\Delta Z}, \quad (3.2)$$

де A_0 – амплітуда хвильової функції електрона, що рухається до бар'єра;

A_t – амплітуда хвильової функції електрона, що пройшов крізь бар'єр;

k – константа загасання хвильової функції в області, що відповідає потенціальному бар'єру;

ΔZ – ширина бар'єра.

Для тунельного контакту двох металів константу загасання можна представити у вигляді (3.3):

$$k = \frac{4\pi\sqrt{2m\varphi^*}}{h}, \quad (3.3)$$

де m – маса електрона;

φ^* – середня робота виходу електрона;

h – постійна Планка.

При прикладенні до тунельного контакту різниці потенціалів V між зондом і зразком з'являється тунельний струм (рис. 3.2).

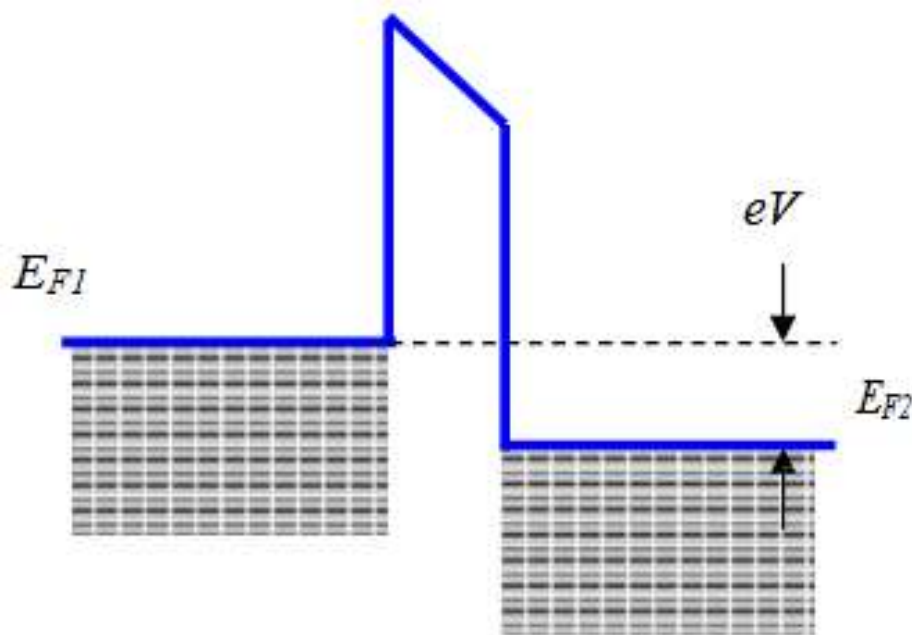


Рисунок 3.2 – Енергетична діаграма тунельного контакту двох металів

У процесі тунелювання беруть участь, в основному, електрони з енергією поблизу рівня Фермі E_F . У випадку контакту двох металів вираження для густини тунельного струму (в одновірному наближенні) має вигляд (3.4):

$$j_t = j_0 \left(\varphi^* \exp(-A\sqrt{\varphi^*}\Delta Z) - (\varphi^* + eV) \exp(-A\sqrt{\varphi^* + eV}\Delta Z) \right), \quad (3.4)$$

де параметри j_0 і A задаються наступними виразами (3.5):

$$j_0 = \frac{e}{2\pi\hbar(\Delta Z)^2}; \quad A = \frac{4\pi}{h}\sqrt{2m}. \quad (3.5)$$

При умові малості напруги зміщення ($eV < \varphi$), вираз для густини струму можна представити в більш простому вигляді. Лінеаризуючи другу експоненту у виразі (3.4) за параметром eV , одержуємо (3.6):

$$j_t = j_0 \exp(-A\sqrt{\varphi^*}\Delta Z) \cdot \left(\varphi^* - (\varphi^* + eV) \cdot \left(1 - \frac{AeV\Delta Z}{2\sqrt{\varphi^*}} \right) \right). \quad (3.6)$$

Нарешті, зневажаючи членом eV у порівнянні з φ^* , вираз для густини струму можна записати наступним чином:

$$j_t = j_0 \frac{A\sqrt{\varphi^*}eV\Delta Z}{2} \exp(-A\sqrt{\varphi^*}\Delta Z) = \frac{e^2\sqrt{2m\varphi^*}}{h^2} \cdot \frac{V}{\Delta Z} \exp\left(-\frac{4\pi}{h}\sqrt{2m\varphi^*}\Delta Z\right). \quad (3.7)$$

Оскільки експонентна залежність дуже сильна, то для оцінок і якісних міркувань часто користуються спрощеною формулою (3.8):

$$j_t = j_0(V) e^{-\frac{4\pi}{h}\sqrt{2m\varphi^*}\Delta Z}, \quad (3.8)$$

у якій величина $j_0(V)$ вважається незалежною від зміни відстані зонд-зразок. Для типових значень роботи виходу ($\varphi \sim 4$ еВ) значення константи загасання $k = 2 \text{ \AA}^{-1}$, так що при зміні ΔZ на $\sim 1 \text{ \AA}$ величина струму міняється на порядок. Реальний тунельний контакт у СТМ не є одновірним і має більш складну геометрію, однак основні риси тунелювання, а саме експонентна залежність струму від відстані зонд-зразок, зберігаються також і в більш складних моделях, що підтверджується експериментально.

Для більших напруг зміщення ($eV > \varphi^*$) з виразу (3.4) виходить добре відома формула Фаулера-Нордгейма для польової емісії електронів у вакуум:

$$J = \frac{e^3 V^2}{8\pi\hbar\phi^*(\Delta Z)^2} \exp\left[-\frac{8\pi\sqrt{2m}(\phi^*)^{\frac{3}{2}}\Delta Z}{3ehV}\right]. \quad (3.9)$$

Експоненціальна залежність тунельного струму від відстані (3.8) дозволяє здійснювати регулювання відстані між зондом і зразком у тунельному мікроскопі з високою точністю. СТМ являє собою електромеханічну систему з негативним зворотним зв'язком. Система зворотного зв'язку підтримує величину тунельного струму між зондом і зразком на заданому рівні (I_0), обраному оператором. Контроль величини тунельного струму, а, отже, і відстані зонд-поверхня здійснюється за допомогою переміщення зонда уздовж осі Z за допомогою п'єзоелектричного елемента (рис. 3.3).

Зображення рельєфу поверхні в СТМ формується двома методами. За методом постійного тунельного струму (рис. 3.4, а) зонд переміщається уздовж поверхні, здійснюючи растрове сканування; при цьому зміна напруги на Z -електроді п'єзоелемента в ланцюзі зворотного зв'язку (з великою точністю, що повторює рельєф поверхні зразка) записується у пам'ять комп'ютера у вигляді функції $Z = f(x, y)$, а потім відтворюється засобами комп'ютерної графіки.

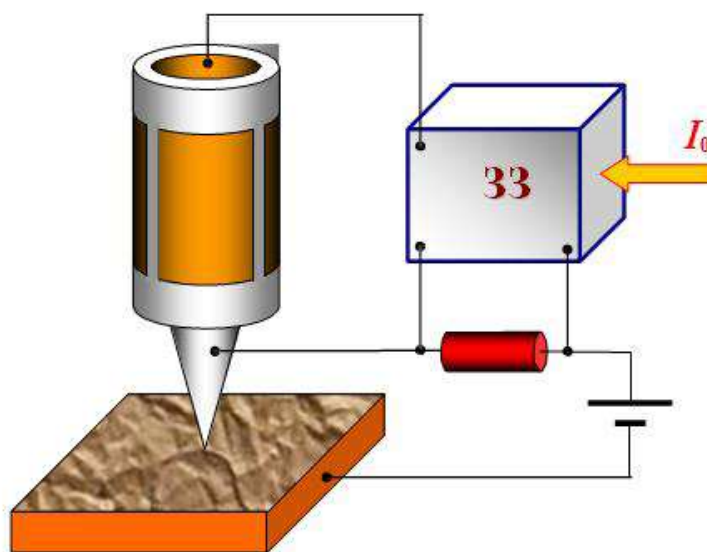


Рисунок 3.3 – Спрощена схема організації зворотного зв'язку за тунельним струмом

При дослідженні атомарно гладких поверхонь часто більш ефективним виявляється одержання СТМ зображення поверхні за методом постійної висоти $Z = const$. У цьому випадку зонд переміщається над поверхнею на відстані декількох ангстрем, при цьому зміни тунельного струму реєструються в якості СТМ зображення поверхні (рис. 3.4, б). Сканування проводиться або при відключеному ЗЗ, або зі швидкостями, що перевищують швидкість реакції ЗЗ, так що ЗЗ відпрацьовує тільки плавні зміни рельєфу поверхні. У даному способі реалізуються дуже високі швидкості сканування й висока частота

одержання СТМ зображень, що дозволяє вести спостереження за змінами, що відбуваються на поверхні, практично в реальному часі.

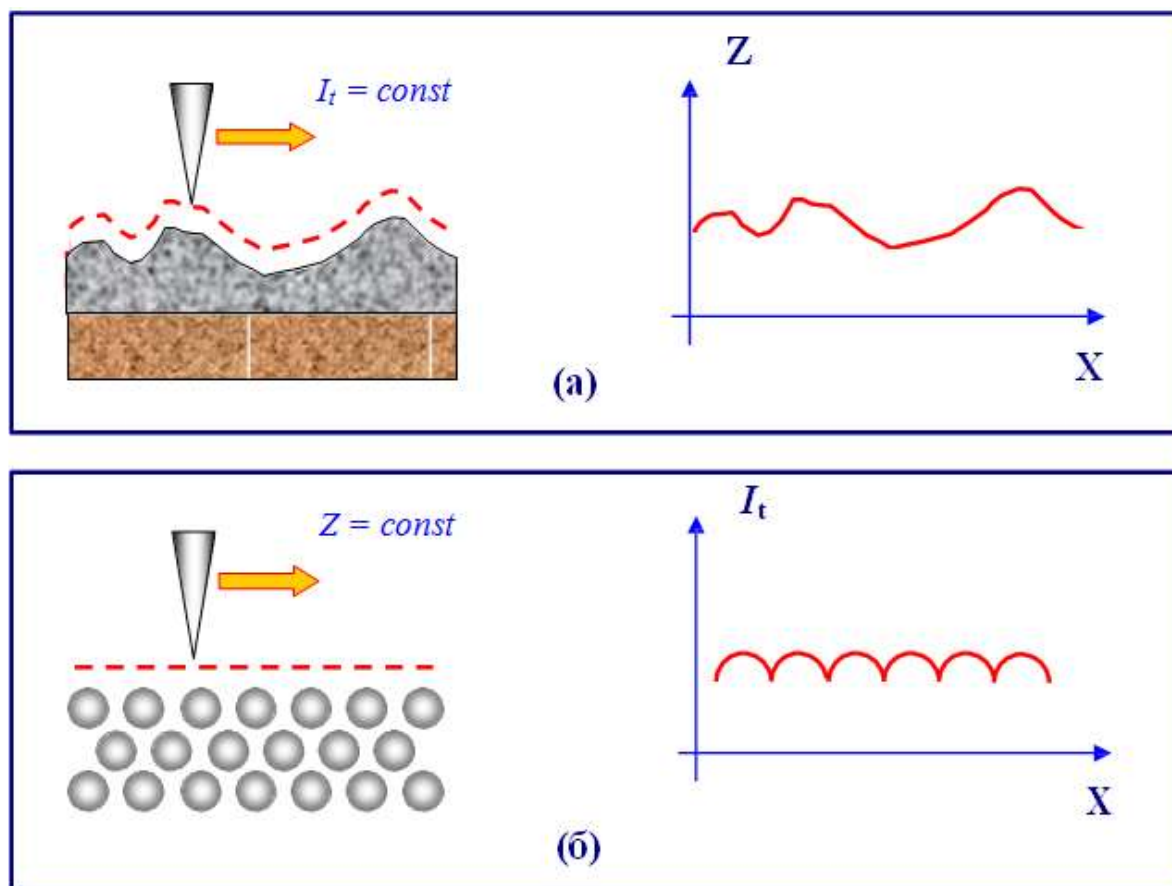


Рисунок 3.4 – Формування СТМ зображень поверхні за методом постійного тунельного струму (а) і постійної середньої відстані (б)

Висока просторова роздільна здатність СТМ визначається експонентною залежністю тунельного струму від відстані до поверхні. Роздільна здатність у напрямку по нормалі до поверхні досягає часток ангстрема. Латеральна ж роздільна здатність залежить від якості зонда й визначається, в основному, не макроскопічним радіусом кривизни кінчика вістря, а його атомарною структурою (рис. 3.5). При правильній підготовці зонда на його кінчику з великою ймовірністю перебуває або одиночний виступаючий атом, або невеликий кластер атомів, який локалізує його на розмірах, багато менших, ніж характерний радіус кривизни вістря. Дійсно, тунельний струм проходить між поверхневими атомами зразка й атомами зонда. Атом, що виступає над поверхнею зонда, перебуває ближче до поверхні на відстані, рівній величині періоду кристалічної решітки. Оскільки залежність тунельного струму від відстані експонентна, то струм у цьому випадку проходить, в основному, між поверхнею зразка й виступаючим атомом на кінчику зонда.

За допомогою таких зондів вдається одержувати просторову роздільну здатність аж до атомарної, що продемонстровано багатьма дослідницькими групами на зразках з різних матеріалів.

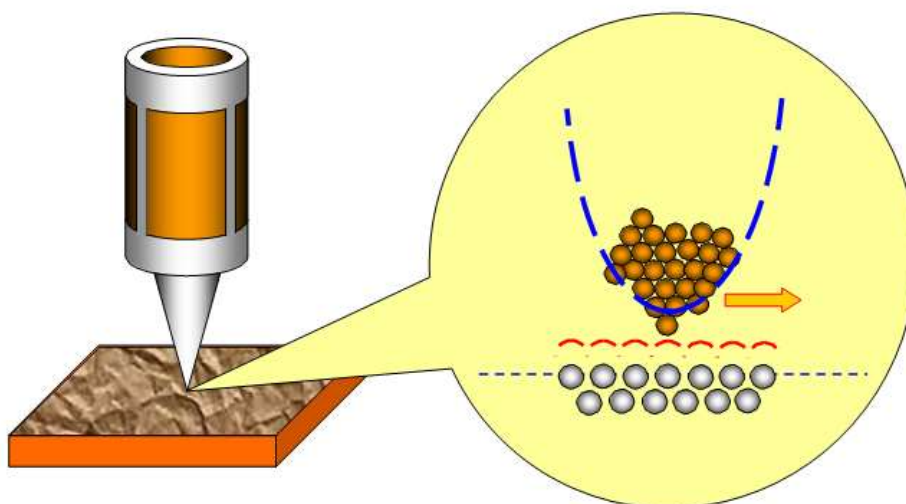


Рисунок 3.5 – Реалізація атомарної роздільної здатності в скануючому тунельному мікроскопі

3.2 Зонди для тунельних мікроскопів

У скануючих тунельних мікроскопах використовуються зонди декількох типів. На початку широке поширення одержали зонди, виготовлені з вольфрамового дроту методом електрохімічного травлення. Дана технологія була добре відома й використовувалася для приготування емітерів для автоіонних мікроскопів. Процес виготовлення СТМ зондів за даною технологією виглядає наступним чином. Заготовка з вольфрамового дроту закріплюється так, щоб один з її кінців проходив крізь провідну діафрагму (Д) і поринав у водяний розчин лугу КОН (рис. 3.6). Контакт між діафрагмою й вольфрамовим дротом здійснюється за допомогою краплі КОН, розташованої в отворі діафрагми.

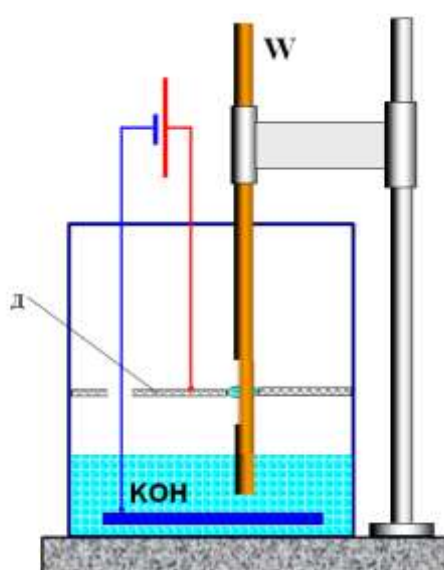


Рисунок 3.6 – Схема виготовлення СТМ зондів з вольфрамового дроту за допомогою електрохімічного травлення

При пропусканні електричного струму між діафрагмою й електродом, розташованим у розчині КОН, відбувається перетравлювання заготовки. У міру травлення товщина області, що перетравлюється, стає настільки малою, що відбувається розрив заготовки за рахунок ваги нижньої частини. При цьому нижня частина падає, що автоматично розриває електричне коло й зупиняє процес травлення.

Інша широко застосовувана методика приготування СТМ зондів – перерізання тонкого дроту з PtIr сплаву за допомогою звичайних ножиців. Перерізання проводиться під кутом порядку 45 градусів з одночасним натягом P дроту на розрив (рис. 3.7).

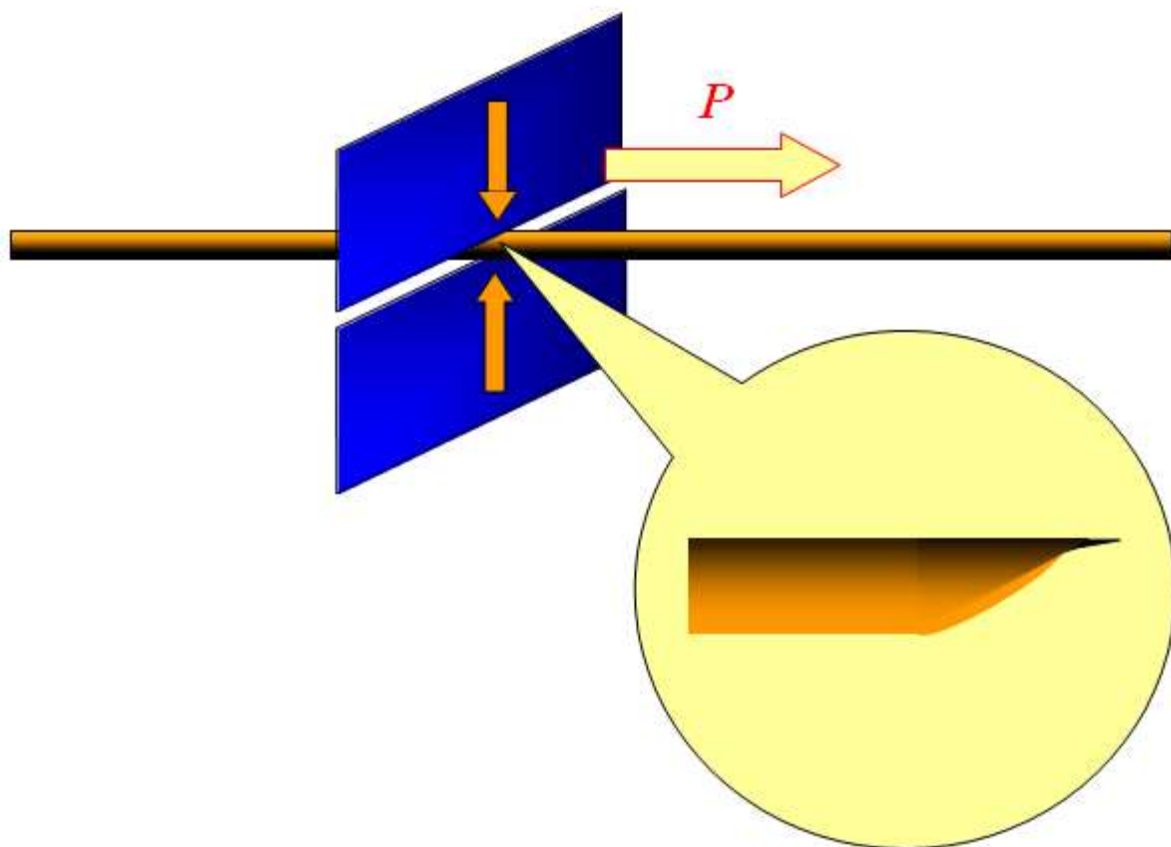


Рисунок 3.7 – Схематичне зображення процесу формування СТМ вістря при перерізанні дроту з PtIr сплаву

Процес формування вістря в цьому випадку частково подібний із процесом виготовлення вістря з вольфраму. При перерізанні відбувається пластична деформація дроту в місці різання й обрив її під дією розтяжного зусилля P . У результаті в місці розрізу формується витягнуте вістря з нерівним (рваним) краєм із численними виступами, один з яких і являється робочим елементом СТМ зонда. Дана технологія виготовлення СТМ зондів застосовується зараз практично у всіх лабораторіях і майже завжди забезпечує гарантований атомарний дозвіл при СТМ дослідженнях поверхні (рис. 3.8).

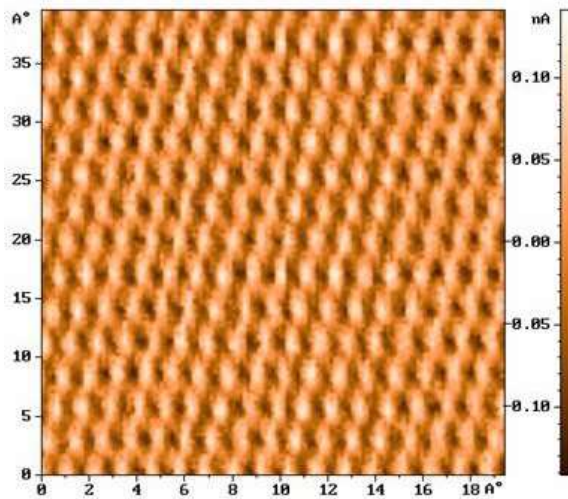


Рисунок 3.8 – СТМ зображення атомарної структури поверхні піролітичного графіту

3.3 Вимірювання локальної роботи виходу в СТМ

Для неоднорідних зразків тунельний струм є не тільки функцією відстані від зонда до зразка, але й залежить від значення локальної роботи виходу електронів у даному місці поверхні (рис. 3.9).

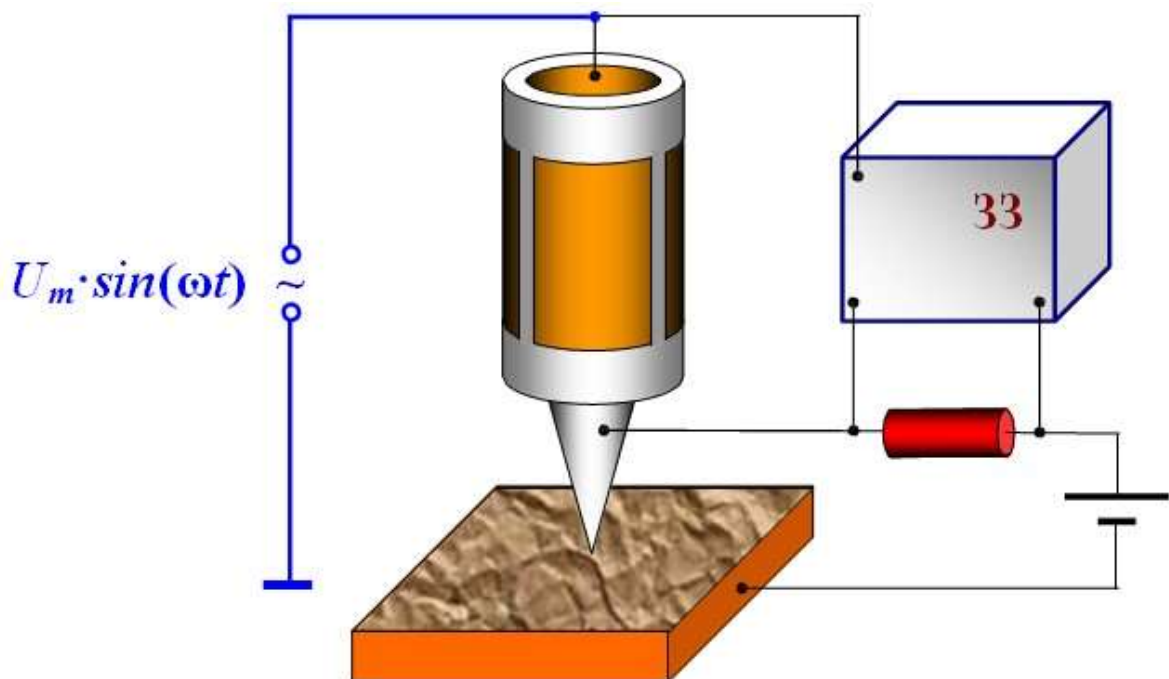


Рисунок 3.9 – Схема реєстрації локальної роботи виходу

Для одержання інформації про розподіл роботи виходу застосовується метод модуляції відстані зонд-зразок ΔZ . Із цією метою в процесі сканування до керуючої напруги на Z-електроді сканера додається змінна напруга із зовнішнього генератора на частоті ω . Тоді напругу на Z-електроді сканера можна представити у вигляді:

$$U = U_0(t) + U_m \sin(\omega t). \quad (3.10)$$

Це приводить до того, що відстань зонд-зразок виявляється промодульованою на частоті ω :

$$\Delta Z(t) = \Delta Z_0(t) + \Delta Z_m \sin(\omega t). \quad (3.11)$$

де ΔZ_m і U_m зв'язані між собою через коефіцієнт електромеханічного зв'язку п'єзосканера K :

$$K = \frac{\Delta Z_m}{U_m}. \quad (3.12)$$

Частота ω вибирається вище частоти смуги пропускання петлі зворотного зв'язку для того, щоб система зворотного зв'язку не могла відпрацьовувати дані коливання зонда. Амплітуда змінної напруги U_m вибирається досить малою, щоб коливання тунельного проміжку також були малими.

У свою чергу, коливання відстані зонд-зразок приводять до того, що з'являється змінна складова струму на частоті ω :

$$I_t \cong I_0(V) e^{-\alpha \sqrt{\varphi^*} (\Delta Z_0 + \Delta Z_m \sin(\omega t))}, \quad (3.13)$$

$$\text{де } \alpha = \frac{2}{\hbar} \sqrt{2m}.$$

Оскільки амплітуда сигналу модуляції й відповідно амплітуда коливань тунельного проміжку малі, тунельний струм може бути представлений у вигляді:

$$I_t \cong I_0(V) e^{-\alpha \sqrt{\varphi} \Delta Z_0} (1 - \alpha \sqrt{\varphi} \Delta Z_m \sin(\omega t)). \quad (3.14)$$

Таким чином, амплітуда малих коливань тунельного струму на частоті ω виявляється пропорційна квадратному кореню з величини локальної роботи виходу електронів з поверхні зразка:

$$I_\omega = I_0 \frac{2KU_m}{\hbar} [2m\varphi^*(x, y)]^{\frac{1}{2}}. \quad (3.15)$$

Детектуючи амплітуду коливань тунельного струму в кожній точці кадру, можна побудувати одночасно з рельєфом $Z = f(x, y)$ розподіл величини локальної роботи виходу $\varphi(x, y)$ на досліджуваній ділянці поверхні.

3.4 Вимірювання вольт-амперних характеристик тунельного контакту

За допомогою СТМ можна знімати вольт-амперні характеристики (ВАХ) тунельного контакту в різних точках поверхні, що дозволяє судити про локальну провідність зразка й вивчати особливості локальної густини станів в енергетичному спектрі електронів. Для реєстрації вольт-амперних характеристик тунельного контакту в СТМ застосовується наступна процедура (рис. 3.10). На СТМ зображенні поверхні вибирається область зразка, у якій передбачається виконати вимірювання. Зонд СТМ виводиться сканером у відповідну точку поверхні. Для одержання ВАХ контакту зворотний зв'язок на короткий час розривається, і до тунельного проміжку прикладається лінійно наростаюча напруга. При цьому синхронно зі зміною напруги реєструється струм, що проходить через тунельний контакт. Під час зняття ВАХ на час розриву зворотного зв'язку на електрод сканера подається потенціал, який дорівнює потенціалу безпосередньо перед розривом.

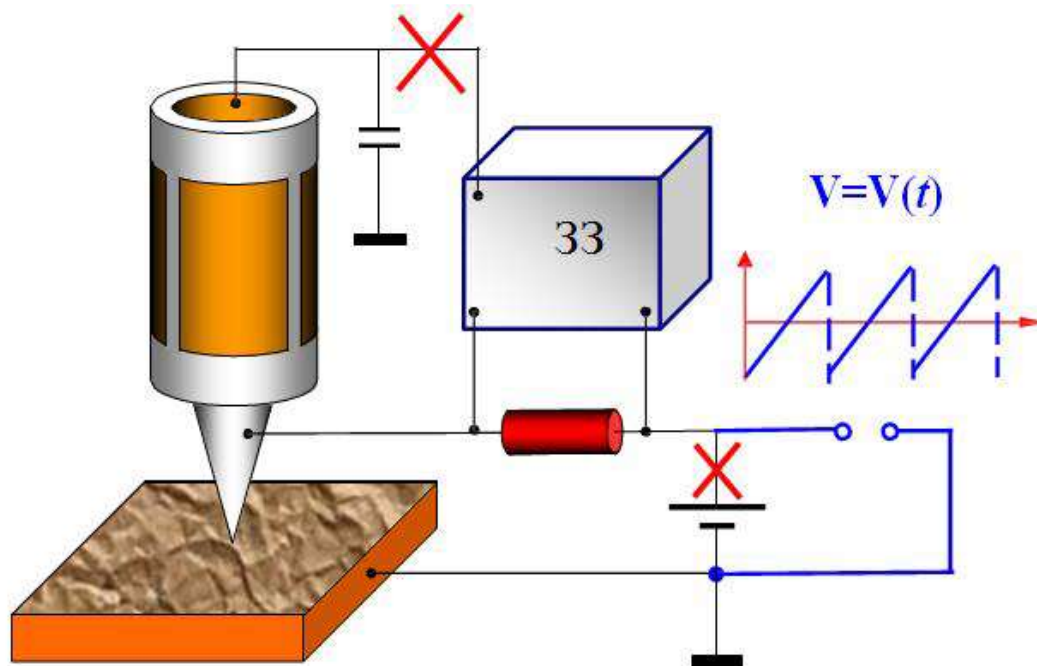


Рисунок 3.10 – Схема реєстрації ВАХ тунельного проміжку СТМ

У кожній точці проводиться зняття декількох ВАХ. Підсумкова вольт-амперна характеристика виходить шляхом усереднення набору ВАХ, знятих в одній точці. Усереднення дозволяє суттєво мінімізувати вплив шумів тунельного проміжку.

3.5 Система керування СТМ

Спрощена схема системи керування СТМ представлена на рисунку 3.11. Система керування СТМ складається із цифрової частини, реалізованої на базі персонального комп'ютера, і аналогової частини, виконаної зазвичай у вигляді

окремого блоку. Цифрова частина складається з набору ЦАП і АЦП і виділена на схемі червоною пунктирною лінією. Аналогова частина показана на схемі синьою пунктирною лінією. Напруга на тунельному проміжку задається оператором за допомогою ЦАП – U , а підтримуваний системою зворотного зв'язку струм – за допомогою ЦАП – I . Двоканальні цифро-аналогові перетворювачі ЦАП – X і ЦАП – Y служать для формування рядкових і кадрових розгорток. Петля зворотного зв'язку складається з попереднього підсилювача ПП, конструктивно розташованого у вимірювальній головці СТМ, різницевого підсилювача РП, фільтра низьких частот ФНЧ, підсилювачів П4 і П5, п'єзоперетворювача тунельного проміжку, що регулює величину.

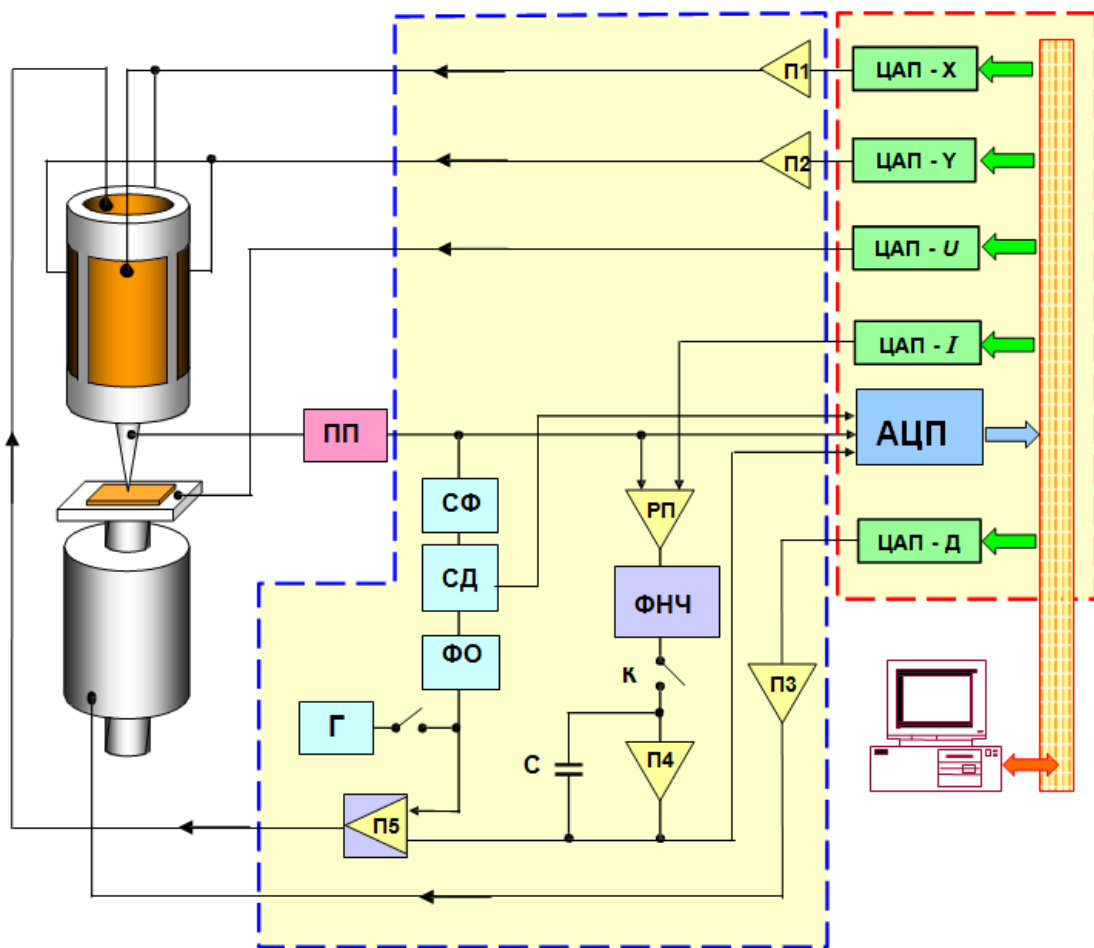


Рисунок 3.11 – Схема системи керування скануючого тунельного мікроскопа

Перед початком роботи оператор встановлює робочі параметри тунельного струму й напруги і включає систему зближення зонда та зразка. При цьому керуюча напруга подається на двигун із ЦАП – Д. У початковому стані струм у петлі зворотного зв'язку відсутній, і сканер максимально витягнутий у напрямку до зразка. З появою тунельного струму зворотний зв'язок відсуває сканер, і система переходить у режим точної установки зразка. У цьому режимі відбувається спільний рух зразка й відсунення (системою ЗЗ) зонда доти, поки сканер не стане в середину свого динамічного діапазону. При

цьому в петлі зворотного зв'язку підтримується постійним вибране оператором значення тунельного струму.

Сканування зразка здійснюється при подачі напруг пилкоподібної форми на зовнішні електроди трубчастого сканера за допомогою двоканальних ЦАП – X і ЦАП – Y та двоканальних високовольтних підсилювачів П1 і П2. При скануванні система зворотного зв'язку підтримує постійним тунельний струм. Це відбувається наступним чином. Реальне миттєве значення тунельного струму I_t порівнюється на різницевому підсилювачі зі значенням I_0 , заданим оператором. Різницевий сигнал $(I_t - I_0)$ підсилюється (підсилювачами П4 і П5) та подається на внутрішній Z -електрод сканера. Таким чином, при скануванні напруга на Z -електроді сканера виявляється пропорційною рельєфу поверхні. Сигнал з виходу підсилювача П4 записується за допомогою АЦП як інформація про рельєф поверхні.

Для одержання інформації про розподіл локальної роботи виходу сигнал з генератора Γ підмішується на підсилювачі П5 до напруги на Z -електроді. Відповідний компонент тунельного струму на частоті ω виділяється смуговим фільтром СФ і детектується за допомогою синхронного детектора СД, на який також подається опорна напруга з генератора. Фаза сигналів синхронізується за допомогою фазообертача ФО. Амплітуда струму на частоті ω записується у пам'ять комп'ютера за допомогою АЦП як сигнал, пропорційний локальній роботі виходу.

Реєстрація ВАХ тунельного контакту в заданій точці зразка здійснюється наступним чином. Зворотний зв'язок розривається на короткий час електронним ключем K . Напруга на внутрішньому електроді п'єзотрубки підтримується постійною за допомогою конденсатора C , так що зонд на короткий час зависає над поверхнею. Після цього із ЦАП – U на тунельний проміжок подається напруга $U(t)$ пилкоподібної форми, і синхронно з ним в АЦП записується інформація про тунельний струм з виходу попереднього підсилювача ПП. Після цього ключ K замикається, і система зворотного зв'язку відновлює стан тунельного контакту, відповідний до умови $I_t = \text{const}$. При необхідності процедура зняття ВАХ повторюється N разів для формування усереднених залежностей тунельного струму від напруги.

3.6 Конструкції скануючих тунельних мікроскопів

У даний час у літературі описані сотні різних конструкцій скануючих зондових мікроскопів. З одного боку, така кількість розроблених СЗМ обумовлена практичною необхідністю, оскільки для розв'язку конкретних завдань часто потрібна певна конфігурація СЗМ. З іншого боку, відносна простота механічної частини СЗМ стимулює виготовлення вимірювальних головок, максимально адаптованих до умов конкретного експерименту безпосередньо в наукових лабораторіях.

Для ефективної роботи конструкція вимірювальної головки СТМ повинна задовольняти цілому ряду вимог. Найбільш важливими з них є вимога високої

перешкодозахищеності. Це обумовлено великою чутливістю тунельного проміжку до зовнішніх вібрацій, перепадів температури, електричним і акустичним перешкодам. У даний час у цьому напрямку накопичений великий досвід, розроблені досить ефективні способи захисту СТМ від впливу різних зовнішніх факторів. В остаточному підсумку, вибір тієї або іншої системи віброізоляції й термокомпенсації диктується, в основному, доцільністю й зручністю використання. Інша, не менш важлива група вимог до дизайну СТМ, пов'язана з умовами застосування розроблювального мікроскопа й визначається завданнями конкретного експерименту.

Як приклад, на рисунку 3.12. схематично показана конструкція вимірювальної головки СТМ із компенсацією термодрейфу положення зонда.

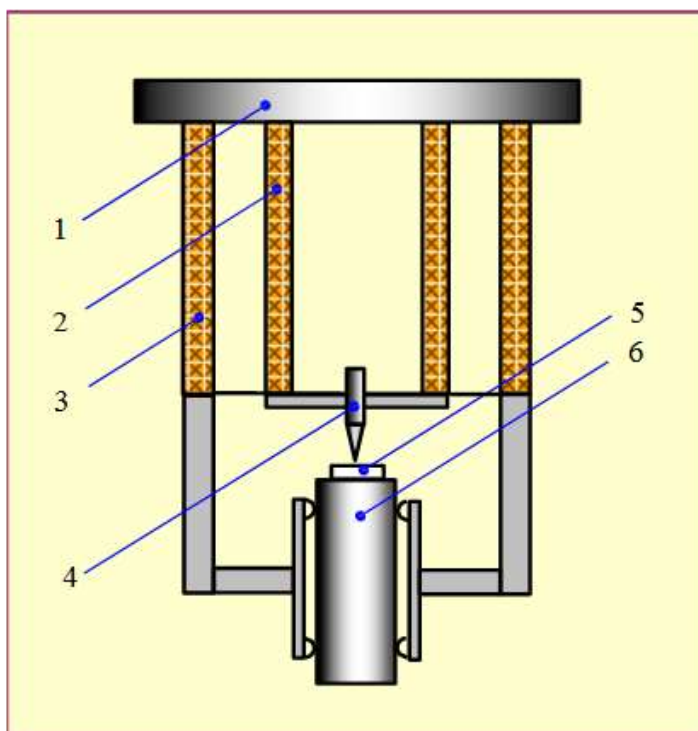


Рисунок 3.12 – Конструкція вимірювальної головки СТМ: 1 – основа; 2 – трубчастий трикоординатний п'єзосканер; 3 – термокомпенсуюча п'єзотрубка, що служить робочим елементом крокового п'єзодвигуна; 4 – металевий зонд; 5 – зразок; 6 – циліндричний тримач зразка

Основою конструкції є дві коаксіальні п'єзокерамічні трубки різного діаметра, закріплені на загальній основі 1. Внутрішня трубка 2 виконує роль трикоординатного п'єзосканера. Зовнішня трубка 3 є багатофункціональною частиною конструкції. По-перше, зовнішня трубка виконує роль компенсатора термодформацій внутрішньої трубки, стабілізуючи положення зонда в напрямку нормалі до досліджуваної поверхні. По-друге, вона є робочим елементом крокового п'єзодвигуна для підведення зразка до зонда. Уся конструкція СТМ має аксіальну симетрію, що зменшує термодрейф положення зонда в площині поверхні досліджуваного зразка.

3.7 Тунельна спектроскопія

Скануючий тунельний мікроскоп дозволяє одержувати вольт-амперні характеристики (ВАХ) тунельного контакту зонд-поверхня в будь-якій точці поверхні й досліджувати локальні електричні властивості зразка. Для характерних напруг на тунельному контакті порядку 0,1 – 1 В й тунельних струмів на рівні 0,1 – 1 нА опір тунельного контакту R_t становить $10^8 \div 10^{10}$ Ом. Як правило, опір досліджуваних у СТМ зразків R_s суттєво менший R_t , і характер ВАХ визначається, в основному, властивостями невеликої області зразка поблизу тунельного контакту (рис. 3.13).

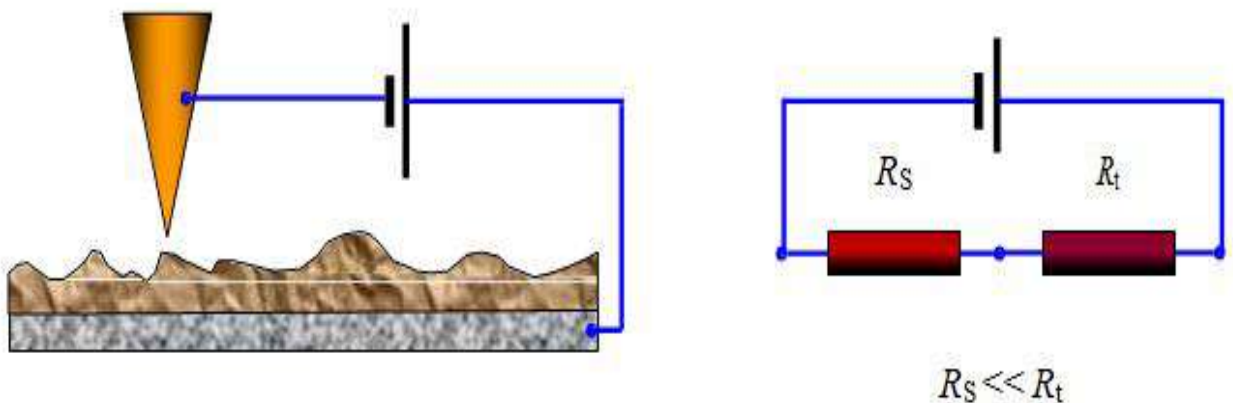


Рисунок 3.13 – Еквівалентна схема тунельного контакту за постійним струмом

Характер тунельної ВАХ суттєво залежить від енергетичного спектра електронів у зразку. На рисунку 3.14 наведена енергетична діаграма тунельного контакту двох металів.

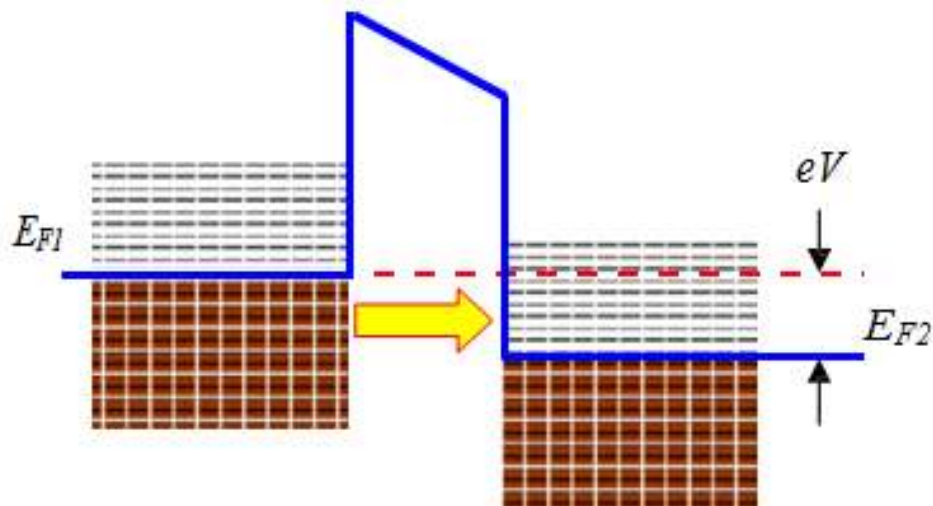


Рисунок 3.14 – Енергетична діаграма тунельного контакту двох металів

У тунельному струмі беруть участь, в основному, електрони з енергіями поблизу рівня Фермі. При прямому зміщенні (рис. 3.14) електрони тунелюють із заповнених станів зони провідності зонда на вільні стани зони провідності

зразка. При зворотному зміщенні електрони тунелюють зі зразка в зонд. Величина тунельного струму визначається напругою зміщення, коефіцієнтом прозорості бар'єра й густиною станів поблизу рівня Фермі. У наближенні квазінеперервного спектра електронів вираз для тунельного струму може бути представлено в наступному вигляді:

$$dI = A \cdot D(E) \rho_p(E) f_p(E) \rho_s(E) (1 - f_s(E)) dE, \quad (3.16)$$

де A – деяка постійна;

$D(E)$ – прозорість бар'єру;

$\rho_p(E)$, $\rho_s(E)$ – густина станів у матеріалі зонду та досліджуваного зразка, відповідно;

$f(E)$ – функція розподілу Фермі.

У найпростішому випадку прямокутного бар'єра при низьких температурах і в припущенні, що густина станів поблизу рівня Фермі в металі зонда практично постійна, вираз для струму можна записати у вигляді:

$$I(V) = B \int_0^{eV} \rho_s(E) dE. \quad (3.16)$$

В цьому випадку залежність тунельного струму від напруги визначається, в основному, густиною станів в енергетичному спектрі зразка. На практиці величину $\rho_s(E)$ оцінюють за величиною похідної тунельного струму по напрузі:

$$\rho_s(eV) \approx \frac{\partial I}{\partial V}. \quad (3.17)$$

Дослідження локальних тунельних спектрів різних матеріалів проводять, як правило, в умовах високого вакууму (оскільки тунельний струм дуже чутливий до стану поверхні досліджуваних зразків) і при низьких температурах (тому що теплові порушення сильно розмивають особливості в електронних спектрах).

3.8 ВАХ контакту метал-метал

Тунелювання електронів через бар'єр між двома металами розглядалося задовго до появи СТМ. Як було показано вище, для малих напруг зміщення залежність тунельного струму від напруги лінійна, і провідність тунельного контакту визначається, в основному, параметрами бар'єру:

$$j_t = j_0(V) e^{\frac{4\pi\sqrt{2m\phi^*}\Delta Z}{h}}. \quad (3.18)$$

При дуже високих напругах форма бар'єра буде сильно змінюватися, і

струм буде описуватися формулою Фаулера-Нордгейма. Типова ВАХ для тунельного контакту метал-метал, зображена схематично на рисунку 3.15.

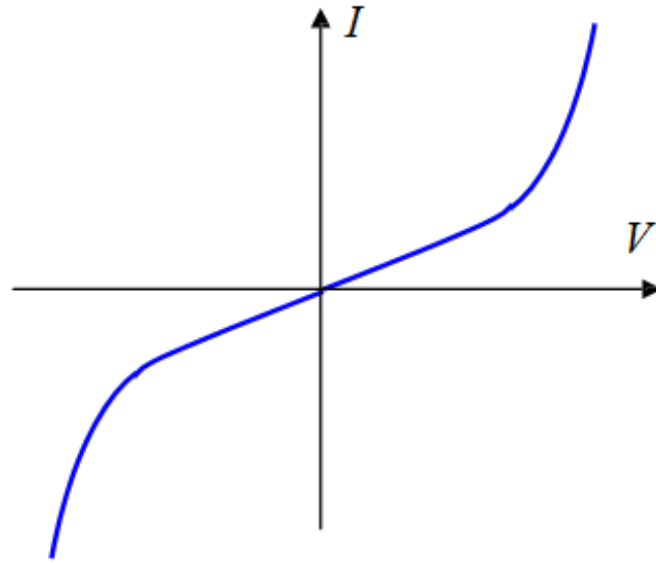


Рисунок 3.15 – Характерний вид ВАХ тунельного контакту метал-метал

Як видно з рисунка, вольт-амперна характеристика тунельного контакту метал-метал нелінійна і, як правило, практично симетрична.

3.9 ВАХ контакту метал-напівпровідник

Напівпровідникові зразки мають більш складну структуру енергетичного спектра електронів (рис. 3.16).

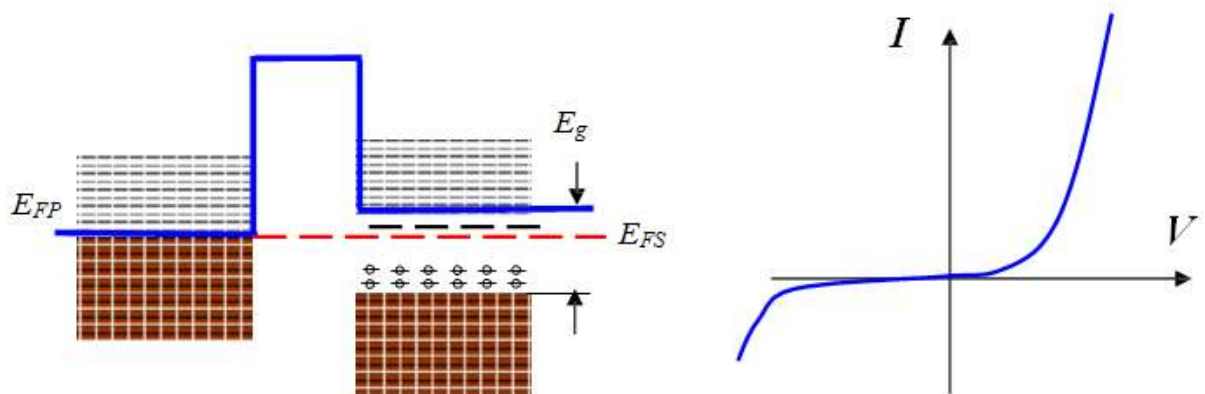


Рисунок 3.16 – Енергетична діаграма і характерний вид вольт-амперної характеристики тунельного контакту метал-напівпровідник

Наявність забороненої зони й домішкових рівнів у спектрі напівпровідникових матеріалів робить ВАХ тунельного контакту метал-напівпровідник сильно нелінійною. Істотний внесок у тунельний струм дають також поверхневі стани й рівні енергії, пов'язані з адсорбованими на поверхні чужорідними атомами. Тому дослідження локальних тунельних спектрів

напівпровідникових матеріалів проводять в умовах високого вакууму. Неконтрольована присутність на поверхні адсорбованих атомів сильно ускладнює інтерпретацію одержуваних в експерименті тунельних спектрів. Крім того, теплові порушення призводять до значного розширення дискретних рівнів енергії, що відповідають локалізованим станам, а також сильно розмивають положення країв зони провідності й валентної зони. Як приклад на рисунку 3.17. наведений тунельний спектр зразка GaAs.

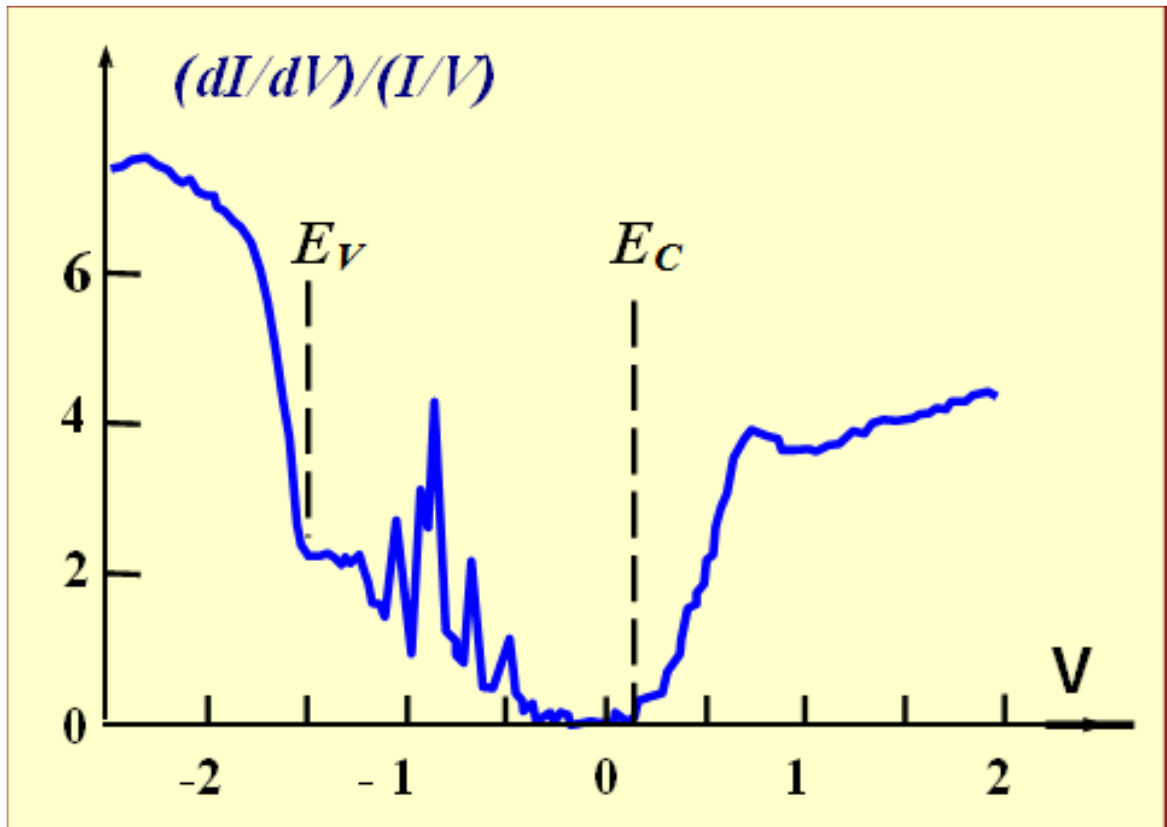


Рисунок 3.17 – СТМ спектр поверхні кристала n-GaAs

Тунельні спектри дозволяють визначити положення країв зони провідності й валентної зони відносно рівня Фермі, а також ідентифікувати спектральні піки, пов'язані із домішковими станами усередині забороненої зони напівпровідників.

3.10 ВАХ контакту метал-надпровідник

У надпровідних матеріалах при температурах нижче критичної відбувається фазовий перехід, що супроводжується перебудовою енергетичного спектра електронів. При низьких температурах електрони утворюють так звані Куперовські пари й конденсуються на рівні, що відстоїть на величину Δ від зони провідності. Енергетична діаграма контакту метал – надпровідник наведена на рисунку 3.18.

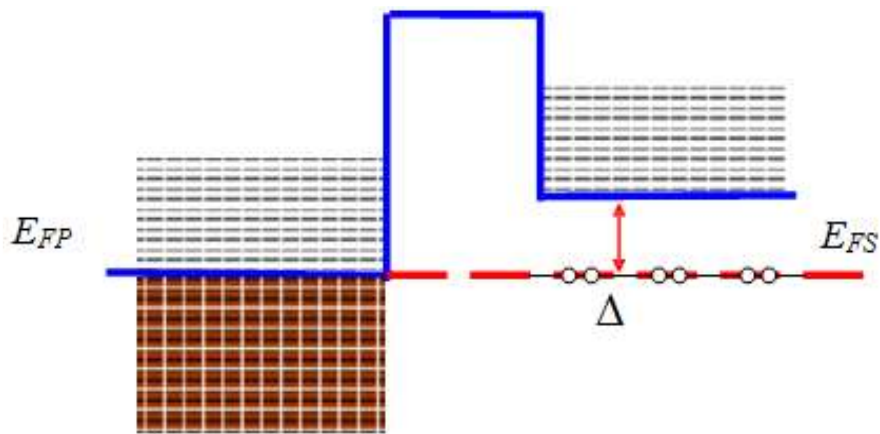


Рисунок 3.18 – Енергетична діаграма контакту метал – надпровідник

При прямому зміщенні тунельний струм через контакт виникає тільки при напругах $eV > \Delta$. Для простоти будемо вважати бар'єр тонким, так що на ньому не відбувається падіння потенціалу. У цьому випадку електрони із зонда тунелюють на вільні стани надпровідного зразка (рис. 3.19, а).

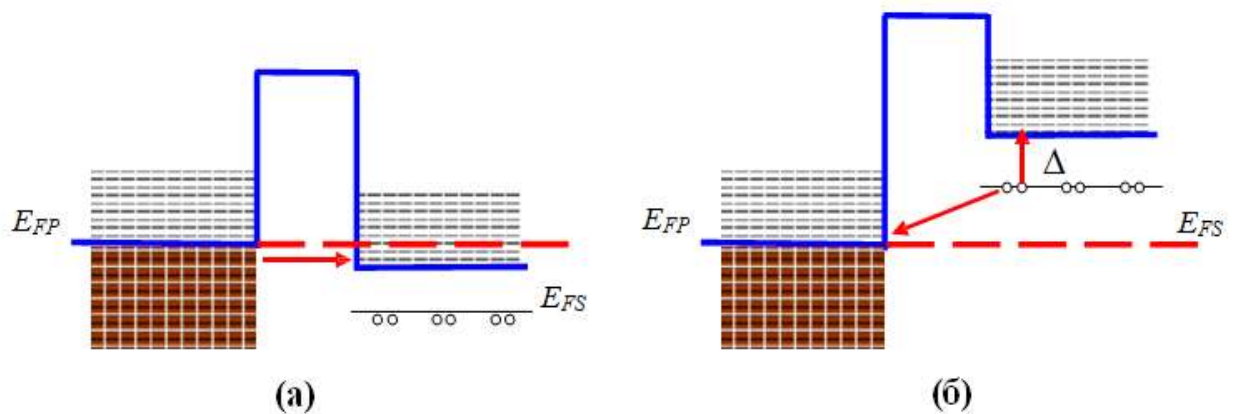


Рисунок 3.19 – Енергетична діаграма контакту метал – надпровідник при прямому (а) й зворотному зміщенні (б)

При зворотному зміщенні картина тунелювання небагато складніша. Оскільки при тунелюванні енергія системи зберігається, то процес тунелювання в цьому випадку відбувається наступним чином. Куперовська пара розщеплюється; при цьому один електрон іде із втратою енергії на вільний стан поблизу рівня Фермі металу, а другий, здобуваючи енергію Δ , переходить на збуджений стан у спектрі надпровідника. Таким чином, вольт-амперна характеристика тунельного контакту метал-надпровідник при температурі $T = 0$ містить дві ділянки при $|eV| > \Delta$ (рис. 3.20, а). Відповідна густина станів у спектрі надпровідника наведена на рисунку 3.20 (б).

При температурах, відмінних від нуля, енергетичний спектр надпровідника частково розмивається, так що в реальних вольт-амперних характеристиках спектральні особливості надпровідників виражені менш чітко.

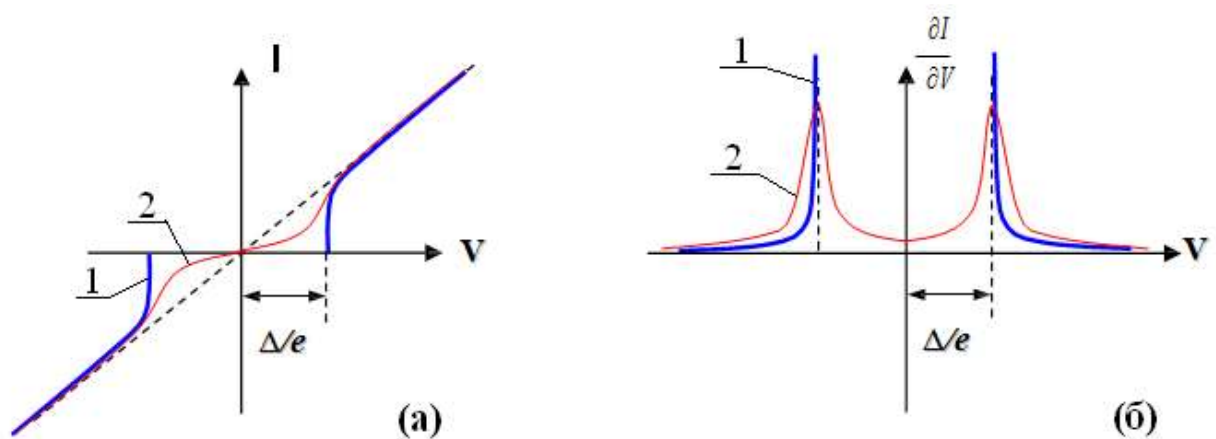


Рисунок 3.20 – Вольт-амперна характеристика контакту метал-надпровідник (а) і густина станів надпровідника (б) при $T = 0$ (1) та при $T \neq 0$ (2)

Одним з додатків скануючої тунельної мікроскопії й спектроскопії є дослідження неоднорідності електричних властивостей зразків складної сполуки. У цьому випадку спільний аналіз морфології поверхні й вольт-амперних характеристик, знятих у різних точках поверхні, дозволяє судити про розподіл різних фаз на поверхні композитних структур, досліджувати кореляції між технологічними параметрами їх одержання й електронними властивостями. Зокрема, знімаючи ВАХ у різних точках поверхні, можна досліджувати розподіл надпровідної фази в зразках неоднорідної сполуки. Із цією метою при скануванні одночасно з реєстрацією рельєфу поверхні в кожній точці проводиться зняття ВАХ. За локальними ВАХ розраховується значення параметра Δ , яке заноситься в окремий файл. В подальшому будується розподіл $\Delta = f(x,y)$, який характеризує структуру надпровідного стану зразка.

Контрольні питання

1. Що являє собою енергетична діаграма тунельного контакту двох металів?
2. Який принцип формування СТМ зображень поверхні за постійним тунельним струмом?
3. Який принцип формування СТМ зображень поверхні за постійною середньою відстанню?
4. Як визначається висока просторова роздільна здатність СТМ?
5. Технологія виготовлення СТМ зондів з вольфрамового дроту за допомогою електрохімічного травлення.
6. Для чого застосовується метод модуляції відстані зонд-зразок?
7. Як відбувається реєстрація вольт-амперних характеристик тунельного контакту в СТМ?
8. Конструкція і принцип роботи вимірювальної головки СТМ.

ТЕМА 4 АТОМНО-СИЛОВА МІКРОСКОПІЯ

План

- 4.1 Принцип роботи атомно-силових мікроскопів.
- 4.2 Зондові датчики атомно-силових мікроскопів.
- 4.3 Контактна атомно-силова мікроскопія.
- 4.4 Залежність сили від відстані між зондовим датчиком і зразком.
- 4.5 Система керування АСМ при роботі кантилевера в контактному режимі.
- 4.6 Коливальні методики АСМ.
- 4.7 Безконтактний режим коливань кантилевера АСМ.
- 4.8 «Напівконтактний» режим коливань кантилевера АСМ.

4.1 Принцип роботи атомно-силових мікроскопів

Атомно-силовий мікроскоп (АСМ) був винайдений в 1986 році Гердом Біннігом, Келвіном Куейтом і Крістофером Гербером. В основі роботи АСМ лежить силова взаємодія між зондом і поверхнею, для реєстрації якого використовуються спеціальні зондові датчики, що представляють собою пружну консоль із гострим зондом на кінці (рис. 4.1). Сила, що діє на зонд із боку поверхні, приводить до вигину консолі. Реєструючи величину вигину, можна контролювати силу взаємодії зонда з поверхнею.

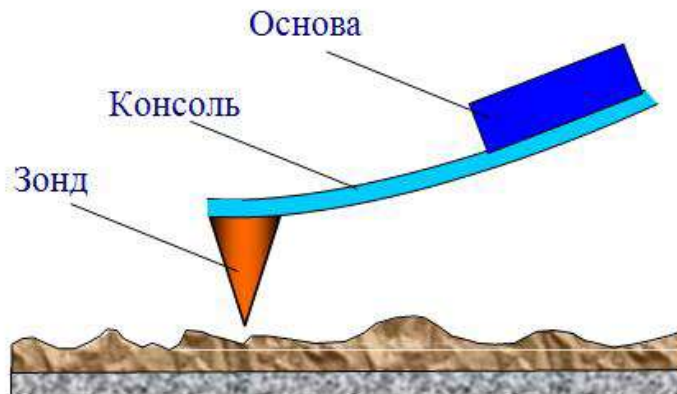


Рисунок 4.1 – Схематичне зображення зондового датчика АСМ

Якісно роботу АСМ можна пояснити на прикладі сил Ван-Дер-Ваальса. Найчастіше енергію ван-дер-ваальсової взаємодії двох атомів, що перебувають на відстані r один від одного, апроксимують степеневою функцією – потенціалом Леннарда-Джонса:

$$U_{LD}(r) = U_0 \left\{ -2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 + \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} \right\}. \quad (4.1)$$

Перший доданок у даному виразі описує далекодіюче притягання, обумовлене, в основному, диполь-дипольною взаємодією атомів. Другий доданок враховує відштовхування атомів на малих відстанях. Параметр r_0 – рівноважна відстань між атомами, U_0 – значення енергії в мінімумі (рис. 4.2).

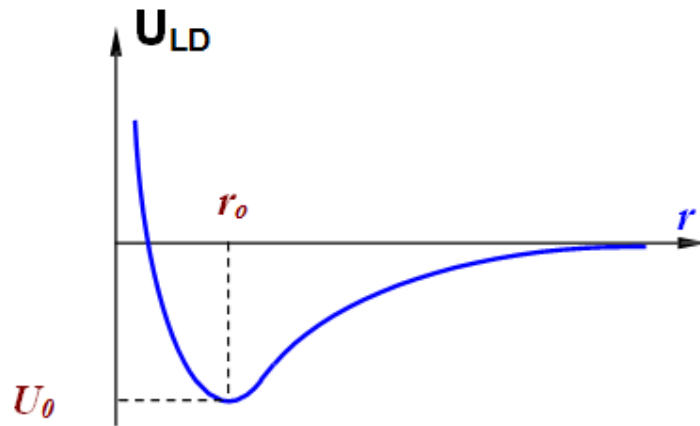


Рисунок 4.2 – Якісний вид потенціалу Леннарда – Джонса

Потенціал Леннарда-Джонса дозволяє оцінити силу взаємодії зонда зі зразком. Загальну енергію системи можна одержати, підсумовуючи елементарні взаємодії для кожного з атомів зонда й зразка (рис.4.3).

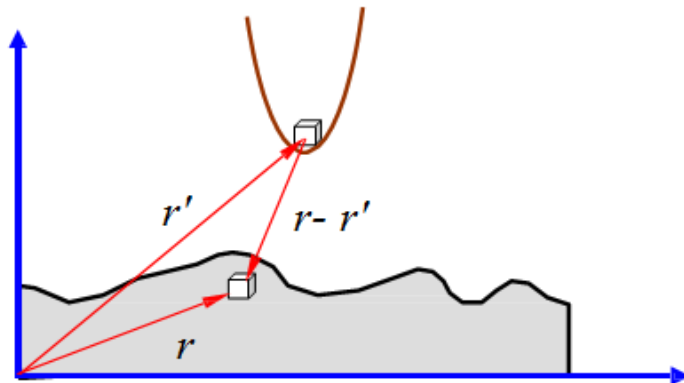


Рисунок 4.3 – До розрахунків енергії взаємодії зонда й зразка

Тоді для енергії взаємодії одержуємо:

$$W_{PS} = \int \int_{V_P V_S} U_{LD}(r - r') n_P(r') n_S(r) dV dV', \quad (4.2)$$

де $n_s(r)$ і $n_p(r')$ – густини атомів у матеріалі зразка та зонда.

Відповідно сила, що діє на зонд із боку поверхні, може бути обчислена наступним чином:

$$\bar{F}_{PS} = -grad(W_{PS}). \quad (4.3)$$

У загальному випадку ця сила має як нормальну до поверхні, так і латеральну (лежачу в площині поверхні зразка) складові. Реальна взаємодія зонда зі зразком має більш складний характер, однак основні риси даної взаємодії зберігаються – зонд АСМ відчуває притягіння з боку зразка на великих відстанях і відштовхування на малих.

Одержання АСМ зображень рельєфу поверхні пов'язане з реєстрацією малих вигинів пружної консолі зондового датчика. В атомно-силовій мікроскопії для цієї мети широко використовуються оптичні методи (рис. 4.4).

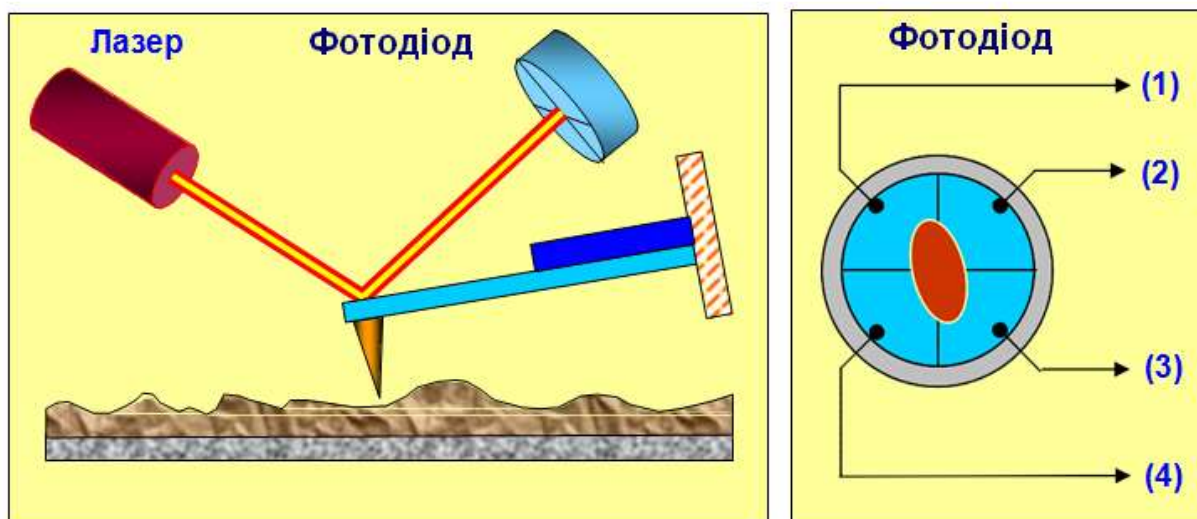


Рисунок 4.4 – Схема оптичної реєстрації вигину консолі зондового датчика АСМ

Оптична система АСМ юстирується таким чином, щоб випромінювання напівпровідникового лазера фокусувалося на консолі зондового датчика, а відбитий пучок попадав у центр фоточутливої області фотоприймача. У якості позиційно-чутливих фотоприймачів застосовуються чотирисекційні напівпровідникові фотодіоди.

Основні параметри, що реєструються оптичною системою, – це деформації вигину консолі під дією Z-компонентів сил притягування або відштовхування (F_z) і деформації крутіння консолі під дією латеральних компонентів сил (F_L) взаємодії зонда з поверхнею. Якщо позначити вихідні значення фотоструму в секціях фотодіода через $I_{01}, I_{02}, I_{03}, I_{04}$, а через I_1, I_2, I_3, I_4 – значення струмів після зміни положення консолі, то різницеві струми з різних секцій фотодіода $\Delta I_i = I_i - I_{0i}$ будуть однозначно характеризувати величину й напрямок вигину консолі зондового датчика АСМ. Дійсно, різниця струмів виду:

$$\Delta I_z = (\Delta I_1 + \Delta I_2) - (\Delta I_3 + \Delta I_4) \quad (4.4)$$

пропорційна вигину консолі під дією сили, що діє по нормалі до поверхні зразка (рис. 4.5 (а)).

А комбінація різницевих струмів виду:

$$\Delta I_L = (\Delta I_1 + \Delta I_4) - (\Delta I_2 + \Delta I_3) \quad (4.5)$$

характеризує вигин консолі під дією латеральних сил (рис. 4.5 (б)).

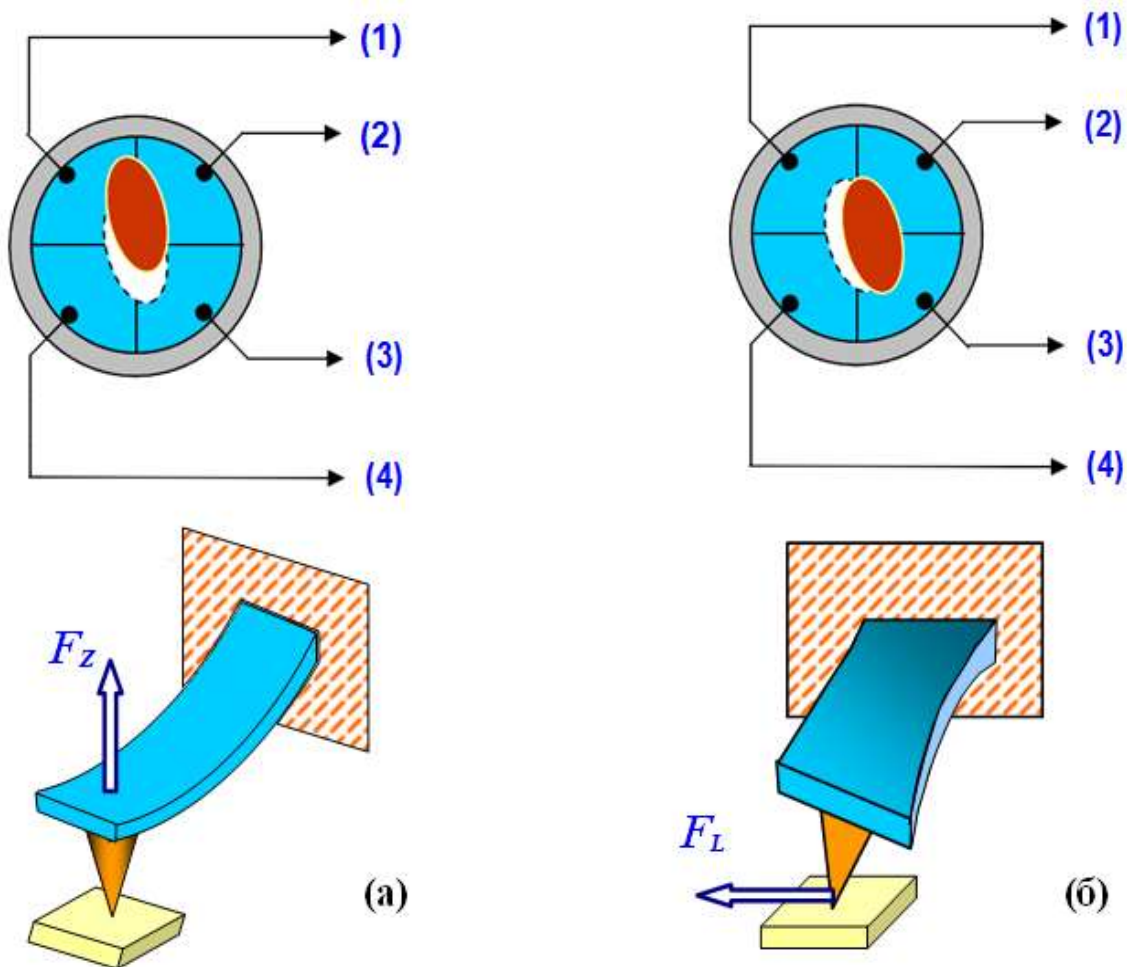


Рисунок 4.5 – Відповідність між типом вигибних деформацій консолі зондового датчика й зміною положення плями засвічення на фотодіоді

Величина ΔI_Z використовується в якості вхідного параметра в петлі зворотного зв'язку атомно-силового мікроскопа (рис. 4.6). Система зворотного зв'язку (33) забезпечує $\Delta I_Z = \text{const}$ за допомогою п'єзoeлектричного виконавчого елемента, який підтримує вигин консолі ΔZ , що задається оператором, рівним величині ΔZ_0 .

При скануванні зразка в режимі $\Delta Z = \text{const}$ зонд переміщається уздовж поверхні, при цьому напруга на Z-електроді сканера записується у пам'ять комп'ютера як рельєф поверхні $Z = f(x, y)$. Просторова роздільна здатність АСМ визначається радіусом закруглення зонда й чутливістю системи, що реєструє відхилення консолі. У цей час реалізовані конструкції АСМ, що дозволяють одержувати атомарну роздільну здатність при дослідженні поверхні зразків.

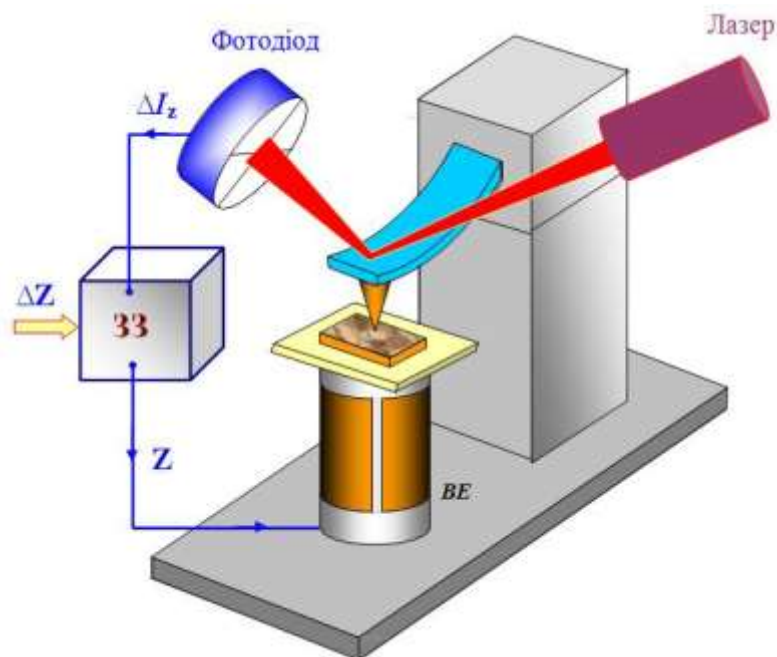


Рисунок 4.6 – Спрощена схема організації зворотного зв'язку в атомно-силовому мікроскопі

4.2 Зондові датчики атомно-силових мікроскопів

Зондування поверхні в атомно-силовому мікроскопі проводиться за допомогою спеціальних зондових датчиків, що представляють собою пружну консоль – кантилевер (cantilever) з гострим зондом на кінці (рис. 4.7). Датчики виготовляються методами фотолітографії й травлення із кремнієвих пластин. Пружні консолі формуються, в основному, з тонких шарів легованого кремнію, SiO_2 або Si_3N_4 .

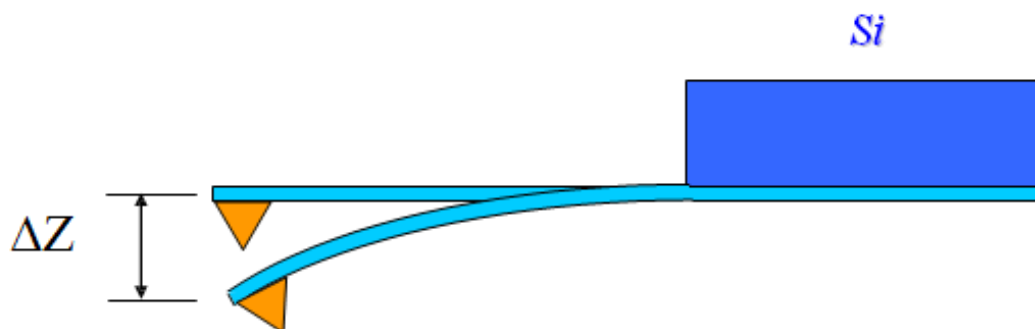


Рисунок 4.7 – Схематичне зображення зондового датчика АСМ

Один кінець кантилевера жорстко закріплений на кремнієвій основі – тримачі. На іншому кінці консолі розташовується власне зонд у вигляді гострої голки. Радіус заокруглення сучасних АСМ зондів становить $1 \div 50$ нм залежно від типу зондів та технології їх виготовлення. Кут при вершині зонда – $10\text{-}20^\circ$. Силу взаємодії зонда з поверхнею F можна оцінити наступним чином:

$$F = k \cdot \Delta Z, \quad (4.6)$$

де k – жорсткість кантилевера;

ΔZ – величина, що характеризує його вигин.

Коефіцієнти жорсткості кантилеверів k варіюються в діапазоні $10^{-3} \div 10$ Н/м залежно від використовуваних при їхньому виготовленні матеріалів і геометричних розмірів. При роботі зондових АСМ датчиків у коливальних режимах важливі резонансні властивості кантилеверів.

Власні частоти вигинних коливань консолі прямокутного перерізу визначаються наступною формулою (4.7):

$$\omega_{ri} = \frac{\lambda_i}{l^2} \sqrt{\frac{EJ}{\rho S}}, \quad (4.7)$$

де l – довжина консолі;

E – модуль Юнга;

J – момент інерції перерізу консолі;

ρ – густина матеріалу;

S – площа поперечного перерізу;

λ_i – чисельний коефіцієнт (у діапазоні $1 \div 100$), що залежить від моди вигинних коливань (рис. 4.8).

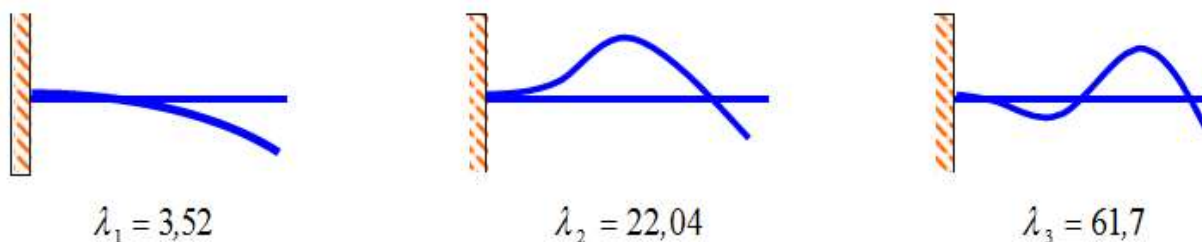


Рисунок 4.8 – Основні моди вигинних коливань консолі

Як видно з виразу (4.7), резонансна частота кантилевера визначається його геометричними розмірами й властивостями матеріалу. Частоти основних мод лежать у діапазоні $10 \div 1000$ кГц. Добротність кантилеверів, в основному, залежить від того середовища, у якому вони працюють. Типові значення добротності при роботі у вакуумі становлять $10^3 - 10^4$. На повітрі добротність знижується до $300 - 500$, а в рідині падає до $10 - 100$.

В атомно-силовій мікроскопії застосовуються, в основному, зондові датчики двох типів – з кантилевером у вигляді балки прямокутного перерізу та із трикутним кантилевером, утвореним двома балками. Загальний вигляд зондового датчика з кантилевером у вигляді балки прямокутного перерізу представлений на рисунку 4.9.



Рисунок 4.9 – Загальний вигляд зондового АСМ датчика з одиночною консоллю прямокутного перерізу

На рисунку 4.10. показані електронно-мікроскопічні зображення зондових датчиків NSG11, що випускаються серійно, з консоллю прямокутного перерізу.

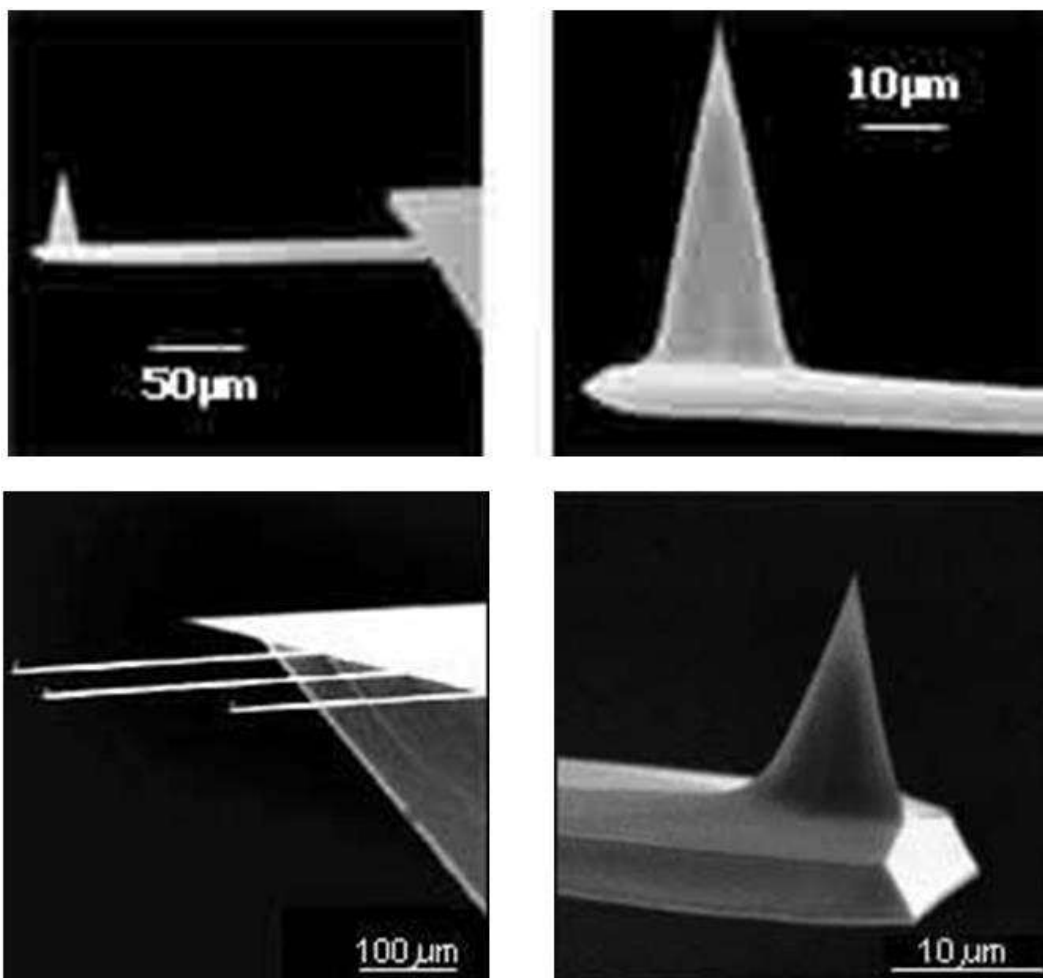


Рисунок 4.10 – Електронно-мікроскопічне зображення АСМ зонда, розташованого на прямокутній консолі

Іноді зондові датчики АСМ мають декілька кантилеверів різної довжини (а отже, і різної жорсткості) на одній основі. У цьому випадку вибір робочої консолі здійснюється відповідною юстировкою оптичної системи атомно-силового мікроскопа.

Зондові датчики із трикутним кантилевером мають при тих же розмірах більшу жорсткість і, отже, більш високі резонансні частоти. Найчастіше вони застосовуються в коливальних АСМ методиках. Загальний вигляд і габарити зондових датчиків із трикутною консолю представлені на рисунках 4.11 і 4.12.

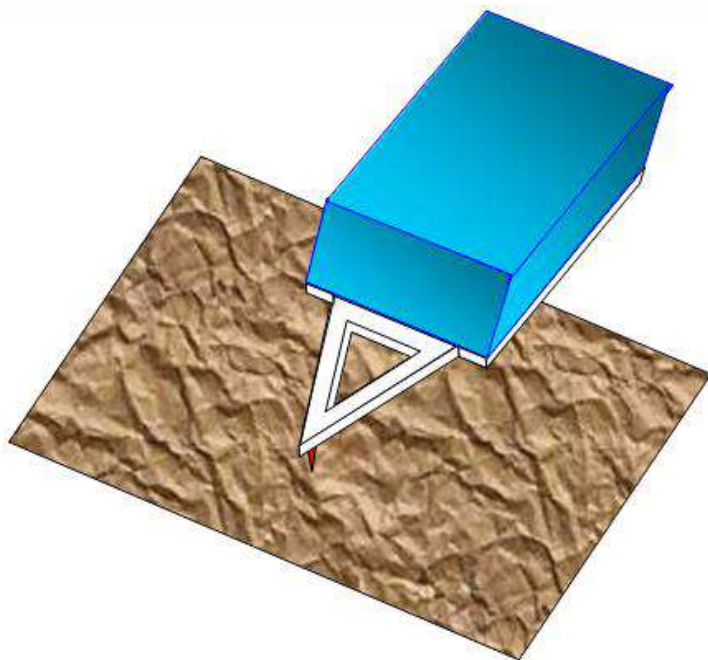


Рисунок 4.11 – Загальний вигляд зондового датчика із трикутним кантилевером

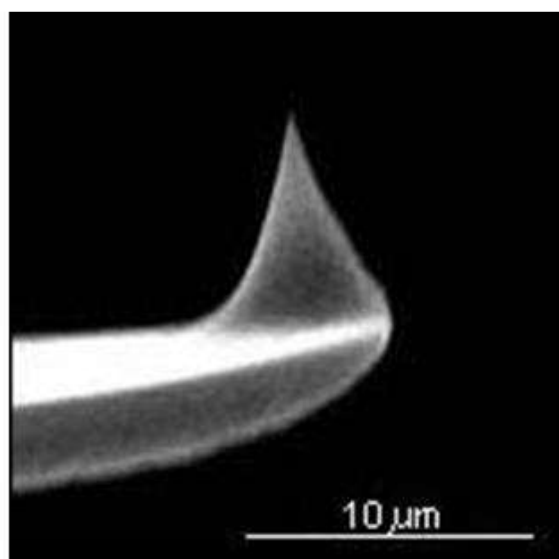
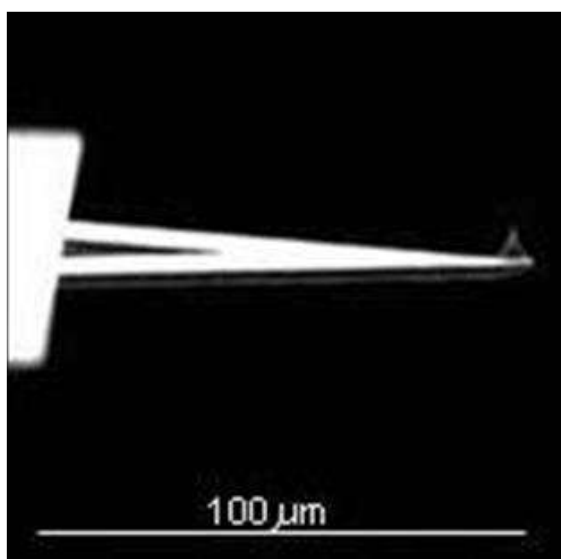


Рисунок 4.12 – Електронно-мікроскопічне зображення АСМ зонда, розташованого на трикутному кантилевері

Виготовлення зондових датчиків для АСМ являє собою досить складний технологічний процес, що включає операції фотолітографії, іонної імплантації, хімічного й плазмового травлення. Основні етапи однієї з можливих технологій виготовлення зондових датчиків представлені на рисунку 4.13.

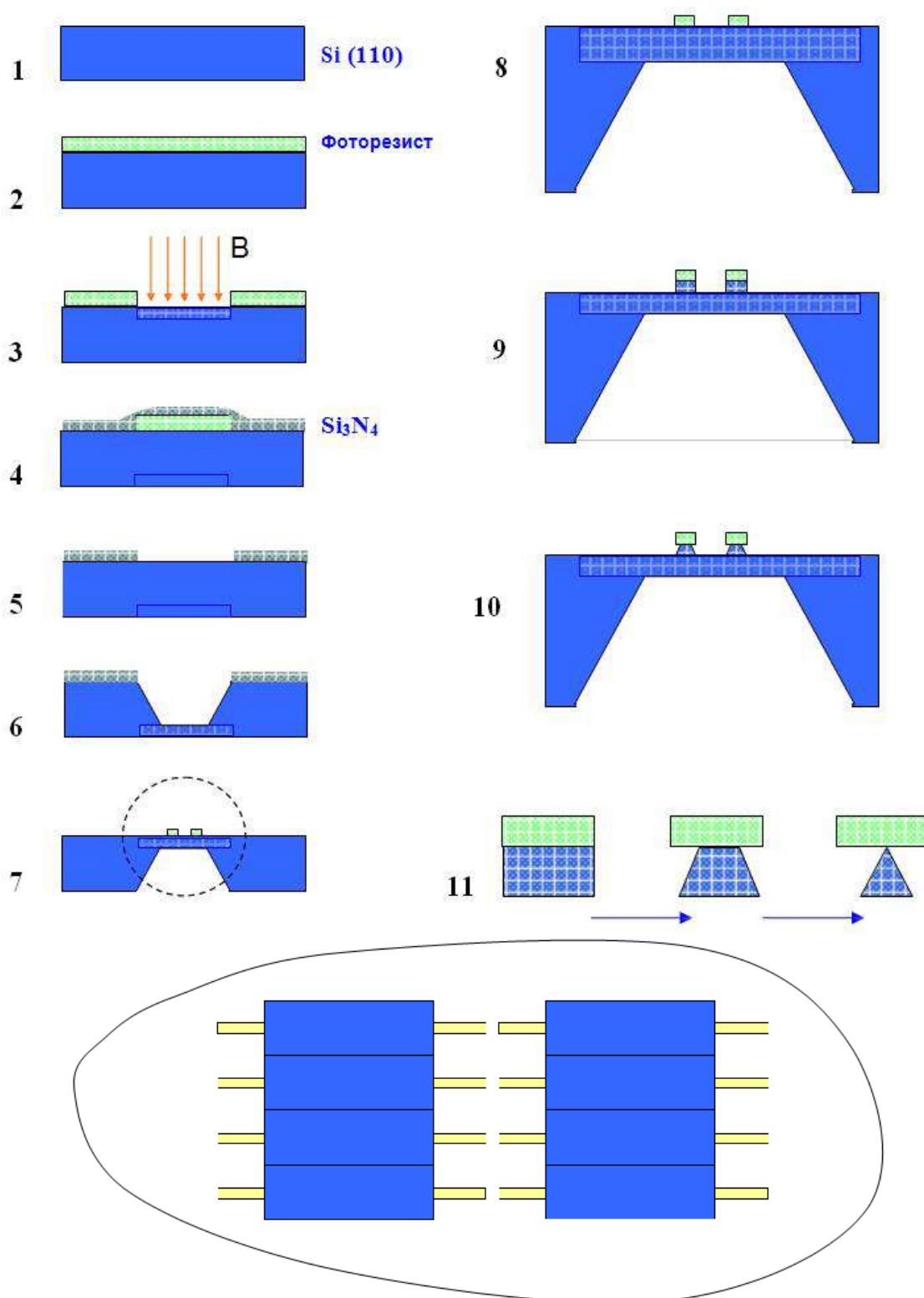


Рисунок 4.13 – Основні етапи процесу виготовлення зондових датчиків

Для виготовлення зондових датчиків використовуються пластини кристалічного кремнію орієнтації (110). На поверхню пластини осаджується тонкий шар фоторезисту (рис. 4.13, етап 2). Потім фоторезист експонується через фотошаблон, і частина фоторезисту віддаляється за допомогою хімічного травлення. Далі проводиться імплантація іонів бору, так що іони проникають на глибину порядку 10 мкм в область кремнію, не захищену фоторезистом (етап 3). Після цього фоторезист змивається в спеціальному травнику, і потім проводиться термічний відпал пластини, у результаті якого атоми бору вбудовуються в кристалічну решітку кремнію. Кремній, легований бором, утворює так званий стоп-шар, який зупиняє процес травлення для деяких селективних травників. Потім на звороті пластини знову проводиться фотолітографія, у результаті якої формується шар фоторезисту точно над областю, імплантованою бором. Після цього пластина покривається тонким шаром Si_3N_4 (етап 4). Потім проводиться селективне травлення фоторезисту, причому в процесі розчинення фоторезист набухає й зриває розташовану безпосередньо над ним тонку плівку Si_3N_4 (етап 5). Пластина кремнію протравлюється наскрізь до стоп-шару за допомогою селективного травника, який взаємодіє із кремнієм і не взаємодіє з легованим кремнієм і шаром Si_3N_4 , (етап 6). Після цього Si_3N_4 змивається, і на звороті пластини в легованій області методом фотолітографії формуються острівці з фоторезисту (етапи 7,8). Потім проводиться травлення кремнію, у результаті якого виходять стовпчики кремнію під острівцями фоторезисту (етап 9). Далі за допомогою плазмового травлення зі стовпчиків кремнію формуються голки (етапи 10, 11). Для поліпшення відбивних властивостей кантилевери зі зворотної сторони (стосовно вістря) покриваються тонким шаром металу (Al, Au) методом вакуумного осадження. У результаті даних технологічних операцій виготовляється цілий набір зондових датчиків на одній кремнієвій пластині. Для проведення електричних вимірювань на зонд наносяться провідні покриття з різних матеріалів (Au, Pt, Cr, W, Mo, Ti, W_2C тощо). У магнітних АСМ датчиках зонди покриваються тонкими шарами феромагнітних матеріалів, таких як Co, Fe, CoCr, FeCr, CoPt тощо.

4.3 Контактна атомно-силова мікроскопія

Умовно методи одержання інформації про рельєф і властивості поверхні за допомогою АСМ можна розбити на дві великі групи – контактні квазістатичні й безконтактні коливальні. У контактних квазістатичних методиках вістря зонда перебуває в безпосередньому контакті з поверхнею, при цьому сили притягання й відштовхування, що діють із боку зразка, урівноважуються силою пружності консолі. При роботі АСМ у таких режимах використовуються кантилевери з відносно малими коефіцієнтами жорсткості, що дозволяє забезпечити високу чутливість і уникнути небажаного надмірного впливу зонда на зразок. У квазістатичному режимі АСМ зображення рельєфу досліджуваної поверхні формується або при постійній силі взаємодії зонда з

поверхнею (сила притягання або відштовхування), або при постійній середній відстані між основою зондового датчика й поверхнею зразка. При скануванні зразка в режимі $F_z = const$ система зворотного зв'язку підтримує постійною величину вигину кантилевера, а отже, і силу взаємодії зонда зі зразком (рис. 4.14.). При цьому керуюча напруга в петлі зворотного зв'язку, що подається на Z-електрод сканера, буде пропорційна рельєфу поверхні зразка.

При дослідженні зразків з малими (порядку одиниць ангстрем) перепадами висот рельєфу часто застосовується режим сканування при постійній середній відстані між основою зондового датчика й поверхнею ($Z = const$). У цьому випадку зондовий датчик рухається на деякій середній висоті Z_{cp} над зразком (рис. 4.15), при цьому в кожній точці реєструється вигин консолі ΔZ , пропорційний силі, що діє на зонд із боку поверхні. АСМ зображення в цьому випадку характеризує просторовий розподіл сили взаємодії зонда з поверхнею.

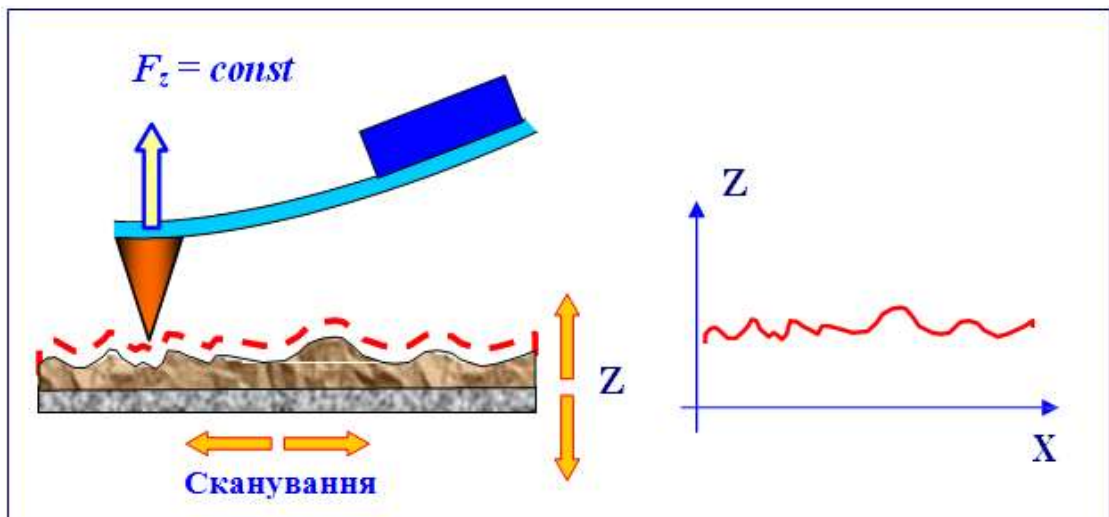


Рисунок 4.14 – Формування АСМ зображення при постійній силі взаємодії зонда зі зразком

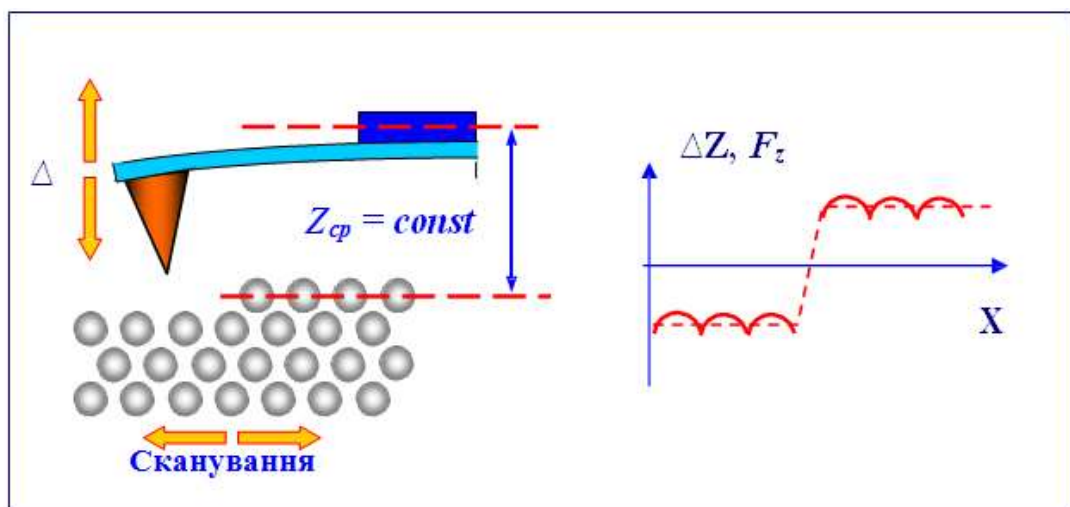


Рисунок 4.15 – Формування АСМ зображення при постійній відстані між зондовим датчиком і зразком

Недолік контактних АСМ методик – безпосередня механічна взаємодія зонда з поверхнею. Це часто приводить до поломки зондів і руйнуванню поверхні зразків у процесі сканування. Крім того, контактні методики практично не придатні для дослідження зразків, що володіють малою механічною жорсткістю, таких як структури на основі органічних матеріалів і біологічні об'єкти.

4.4 Залежність сили від відстані між зондовим датчиком і зразком

За допомогою атомно-силового мікроскопа можна вивчати особливості локальної силової взаємодії зонда з поверхнею й на основі результатів даних досліджень судити про властивості поверхні різних зразків. Із цією метою знімаються так звані криві підведення зонда до поверхні й криві відводу. Фактично це залежності величини вигину кантилевера ΔZ (а, отже, і сили взаємодії зонда з поверхнею) від координати z при зближенні зондового датчика й зразка. Аналогічні вимірювання проводяться при віддаленні зонда від поверхні. Характерний вид залежності $\Delta Z = f(z)$ зображений на рисунку 4.16.

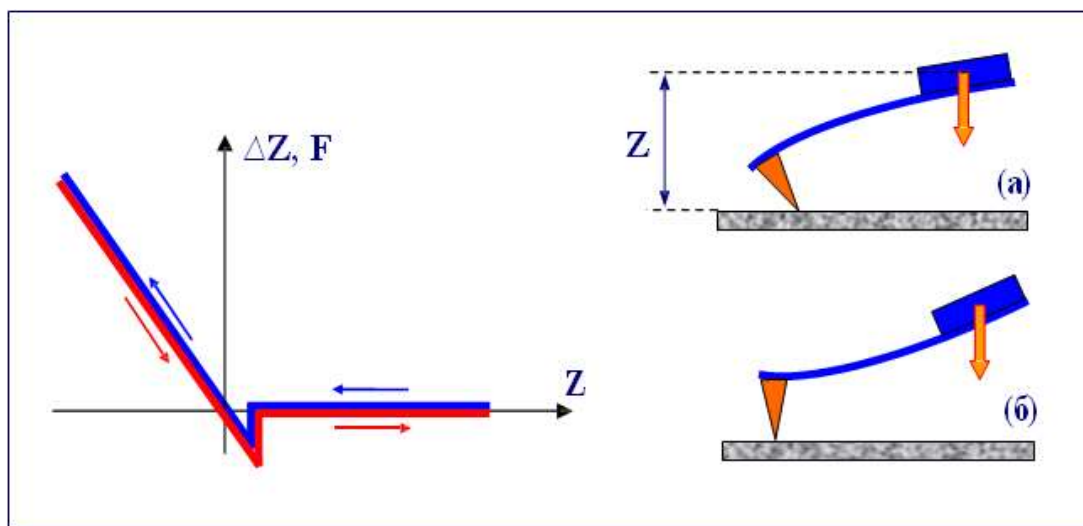


Рисунок 4.16 – Схематичне зображення залежності вигину кантилевера (сили взаємодії зонда з поверхнею) від відстані z між зондовим датчиком і поверхнею

При наближенні до поверхні зразка зонд попадає в область дії сил притягання. Це викликає вигин кантилевера в напрямку до поверхні (рис. 4.16, а). У цій області може спостерігатися явище стрибка зонда до поверхні, обумовлене наявністю великого градієнта сил притягання поблизу поверхні зразка. Для потенціалу типу Леннарда-Джонса область великих градієнтів сили притягання становить $Z^* \sim 1$ нм. На рисунку 4.17 схематично показані залежності сили Леннарда-Джонса і її похідної від відстані між зондом і поверхнею.

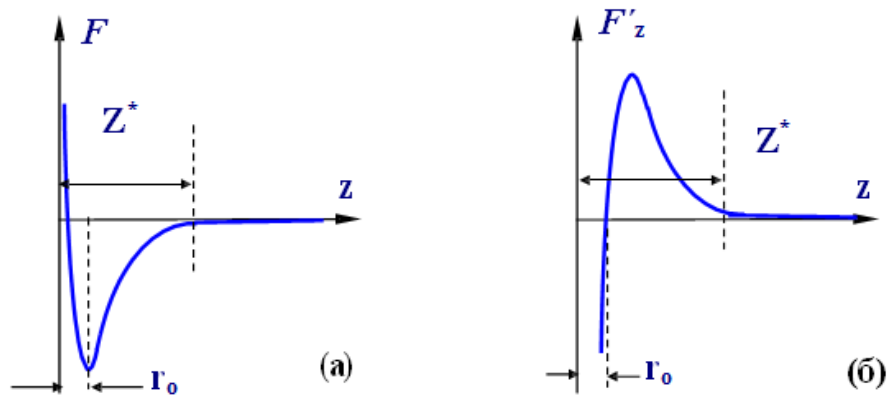


Рисунок 4.17 – Схематичне зображення залежності сили (а) і її похідної (б) по координаті z від відстані зонд-поверхня

Для спостереження ефекту стрибка зонда до поверхні необхідно, щоб жорсткість обраного кантилевера була меншою, ніж максимум похідної сили по координаті z . Пояснимо даний ефект на прикладі моделі малих коливань консолі. Дійсно, рівняння руху пружного кантилевера поблизу поверхні виглядає наступним чином:

$$mz_1'' = -kz_1 + F(d + z_1), \quad (4.7)$$

де z_1 – зміщення кантилевера зі стану рівноваги;

k – жорсткість кантилевера;

m – його маса;

F – сила взаємодії зонда з поверхнею;

d – відстань між положенням рівноваги кантилевера й поверхнею.

Лінеаризуючи дане рівняння, одержуємо:

$$F = F(d) + F'_z(d) \cdot z_1; \quad (4.8)$$

$$mz_1'' + (k - F'_z(d))z_1 = F(d). \quad (4.9)$$

При переході до нових змінних, $z_2 = z_1 - \frac{F(d)}{k - F'_z(d)}$, рівняння руху здобуває наступний вигляд:

$$z_2'' + \omega_0^2 z_2 = 0, \quad \omega_0^2 = \frac{k - F'_z(d)}{m}. \quad (4.10)$$

Це рівняння осцилятора із частотою, що залежить від відстані d між кантилевером і зразком. Якщо на якійсь відстані градієнт сили перевершує за величиною жорсткість кантилевера, то $\omega_0^2 < 0$. Ця умова відповідає нестійкому маятнику (маятник у верхньому положенні). Будь-які невеликі збурювання призводять до втрати стійкості, і кантилевер рухається до поверхні.

При подальшому зближенні зондового датчика й зразка зонд починає випробовувати відштовхування з боку поверхні, і кантилевер згинається в іншу сторону (рис. 4.16, б). Нахил кривої $\Delta Z = f(z)$ на цій ділянці визначається пружними властивостями зразка й кантилевера. Якщо взаємодія зонда і зразка абсолютно пружна, то залежність вигину кантилевера від відстані АСМ датчик-поверхня, що реєструється на зворотному ході, збігається із залежністю, яка одержується на прямому ході (рис. 4.16). Для м'яких (пластичних) зразків, таких як плівки органічних матеріалів, біологічні структури тощо, а також для зразків, на поверхні яких перебувають адсорбовані шари різних матеріалів, криві $\Delta Z = f(z)$ мають більш складний характер. У цьому випадку на вид залежності істотний вплив здійснюють ефекти капілярності й пластичності. Як приклад, на рисунку 4.18 показані криві підведення-відведення для зразка, що містить на поверхні шар рідини.

На даних залежностях спостерігається гістерезис, пов'язаний з ефектами капілярності. При підведенні зондового датчика до зразка відбувається змочування зонда рідиною, що втримується на поверхні зразка. При цьому на границі контакту зонда з рідиною формується меніск. На зонд, занурений у рідину, діє додаткова сила поверхневого натягу. Це приводить до того, що при відводі зондового датчика точка відриву кантилевера від поверхні такого зразка зміщується в область більших Z .

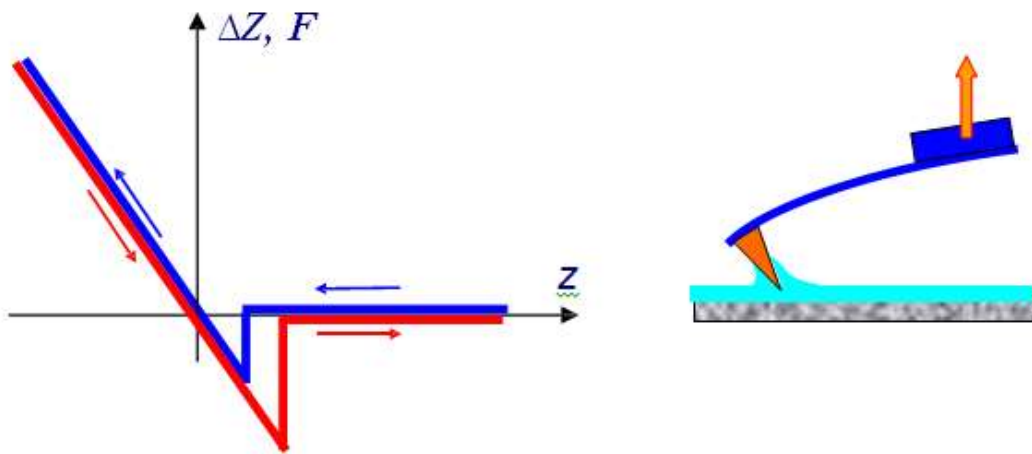


Рисунок 4.18 – Схематичне зображення залежності вигину кантилевера від відстані z між зондовим датчиком і зразком, що містить на поверхні адсорбований шар рідини

Таким чином, за видом залежностей $\Delta Z = f(z)$ можна судити про характер взаємодії зонда з поверхнею, досліджувати локальну жорсткість у різних точках зразка, вивчати розподіл сил адгезії на поверхні зразків.

4.5 Система керування АСМ при роботі кантилевера в контактному режимі

Спрощена схема системи керування АСМ при роботі кантилевера в контактному режимі представлена на рисунку 4.19.

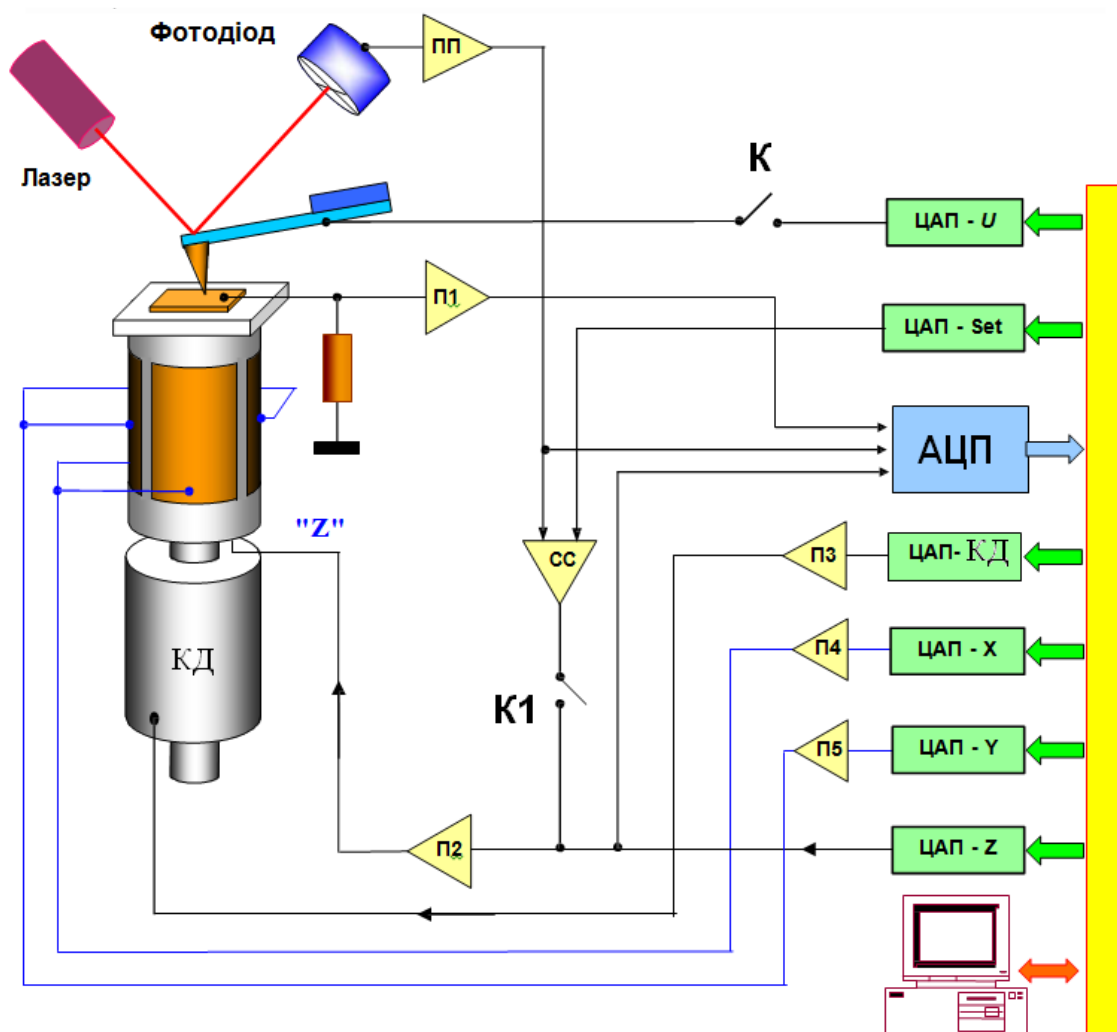


Рисунок 4.19 – Спрощена схема системи керування атомно-силового мікроскопа при роботі кантилевера в контактному режимі

Система керування складається із цифрової частини, реалізованої на базі персонального комп'ютера, і аналогової частини, виконаної зазвичай у вигляді окремого блоку. Цифрова частина містить, в основному, цифро-аналогові (ЦАП) і аналого-цифрові (АЦП) перетворювачі. Двоканальні цифро-аналогові перетворювачі ЦАП-Х і ЦАП-У служать для формування рядкових і кадрових розгорнень. Петля зворотного зв'язку складається з фотодіода (ФД), попереднього підсилювача ПП, конструктивно розташованого у вимірювальній головці АСМ, схеми порівняння (СП), високовольтного підсилювача П2 і п'єзоперетворювача, регулюючого величину вигину кантилевера, а отже, силу взаємодії зонда з поверхнею. У вихідному стані електронний ключ К1 замкнутий, а К2 розімкнений.

Перед початком роботи оператор юстирує оптичну схему системи реєстрації відхилення кантилевера таким чином, щоб струм з різних секторів фотодіода був рівним, а його величина максимальною. Потім за допомогою ЦАП–Set встановлюється напруга, пропорційна робочому значенню відхилення кантилевера ΔZ , яке буде підтримуватися постійним системою зворотного зв'язку. Після цього включається система зближення зонда і зразка. При цьому керуюча напруга із ЦАП–КД подається на кроковий двигун (КД). У початковому стані напруга в петлі зворотного зв'язку (пропорційна різниці струмів між вертикальними секторами фотодіода) менше, ніж значення, встановлене оператором за допомогою ЦАП–Set, і сканер максимально витягнутий у напрямку зонда. При підході зразка до зонда кантилевер вигинається, з'являється різницевий струм з фотодіода, і система зближення переходить до процедури точної установки зразка. У цьому режимі відбувається подальший рух зразка до зонда за допомогою двигуна й одночасне відсунення його за допомогою сканера (ЗЗ підтримує постійним вигин кантилевера) доти, поки площа поверхні зразка не досягне положення, що відповідає середині динамічного діапазону переміщень сканера. Після цього мікроскоп готовий до роботи.

Сканування зразка здійснюється при подачі напруг пилкоподібної форми на зовнішні електроди трубчастого сканера за допомогою двоканальних ЦАП–Х і ЦАП–У і двоканальних високовольтних підсилювачів П4, П5. При цьому в петлі зворотного зв'язку підтримується постійним вибране оператором значення різницевого струму фотодіода, що відповідає певній величині вигину кантилевера. При скануванні зразка в режимі $F_z = \text{const}$ напруга на Z-електроді сканера пропорційна рельєфу поверхні. Це відбувається наступним чином. Реальне миттєве значення напруги U , пропорційне різницевому струму ФД, порівнюється в схемі порівняння (СП) з величиною U_0 , що задається оператором. Різницевий сигнал $(U - U_0)$ підсилюється (підсилювач П2) і подається на внутрішній Z- електрод сканера. Сканер відпрацьовує даний сигнал доти, поки різниця $(U - U_0)$ не стане рівною нулю. Таким чином, при скануванні напруга на Z-електроді сканера виявляється пропорційною рельєфу поверхні. Сигнал з виходу схеми порівняння записується за допомогою АЦП як інформація про рельєф поверхні.

В обраній точці зразка можна зняти залежність величини вигину кантилевера від відстані між зондовим датчиком і поверхнею: $\Delta Z = f(z)$. Для цього зворотний зв'язок розривається за допомогою електронного ключа К1, і на Z-електрод сканера подається напруга пилкоподібної форми із ЦАП–Z. Синхронно зі зміною напруги АЦП записує напругу на виході попереднього підсилювача ПП, яка пропорційна відхиленню кантилевера, а отже, силі взаємодії зонда з поверхнею. Отримані дані перетворюються в залежність $\Delta Z = f(z)$, яка потім будується за допомогою засобів комп'ютерної графіки.

Одержання АСМ зображення при постійній середній відстані між зондовим датчиком і зразком $Z_{cp} = \text{const}$ відбувається наступним чином.

Спочатку знімається залежність $\Delta Z = f(z)$ і визначається точне положення зонда над поверхнею. Потім зворотний зв'язок розривається, і за допомогою ЦАП–Z виставляється обране оператором значення відстані зонд-поверхня. Після цього проводиться сканування зразка, і величина напруги з виходу попереднього підсилювача, пропорційна відхиленню кантилевера, записується у вигляді файлу розподілу сили уздовж поверхні зразка $F(x,y)$.

При використанні кантилеверів із провідним покриттям можлива реєстрація вольт-амперних характеристик контакту зонд-зразок в обраній точці поверхні. Для одержання ВАХ ключ K2 замикається, і напруга пілкоподібної форми подається із ЦАП–U на кантилевер. Синхронно із цим напруга, пропорційна струму через контакт, підсилюється (підсилювач П1), записується за допомогою АЦП у пам'ять комп'ютера та візуалізується засобами комп'ютерної графіки.

4.6 Коливальні методики АСМ

Як вказувалося вище, недоліком контактних АСМ методик є безпосередня механічна взаємодія зонда з поверхнею. Це часто призводить до поломки зондів і руйнуванню поверхні зразків. Крім того, контактні методики практично не придатні для дослідження зразків, що володіють малою механічною жорсткістю (структури на основі ряду органічних матеріалів і багато біологічних об'єктів). Для дослідження таких зразків застосовуються коливальні АСМ методики, засновані на реєстрації параметрів взаємодії коливного кантилевера з поверхнею. Дані методики дозволять суттєво зменшити механічний вплив зонда на поверхню в процесі сканування. Крім того, розвиток коливальних методик суттєво розширив арсенал можливостей АСМ для вимірювання різних властивостей поверхні зразків.

Точний опис коливань кантилевера зондового датчика АСМ являє собою складне математичне завдання. Однак основні риси процесів, що відбуваються при взаємодії коливного кантилевера з поверхнею, можна зрозуміти на основі найпростіших моделей, зокрема, за допомогою моделі зосередженої маси. Представимо кантилевер у вигляді пружної консолі (із жорсткістю k) із зосередженою масою m на одному кінці. Інший кінець консолі закріплений на п'єзовібраторі ПВ (рис. 4.20).

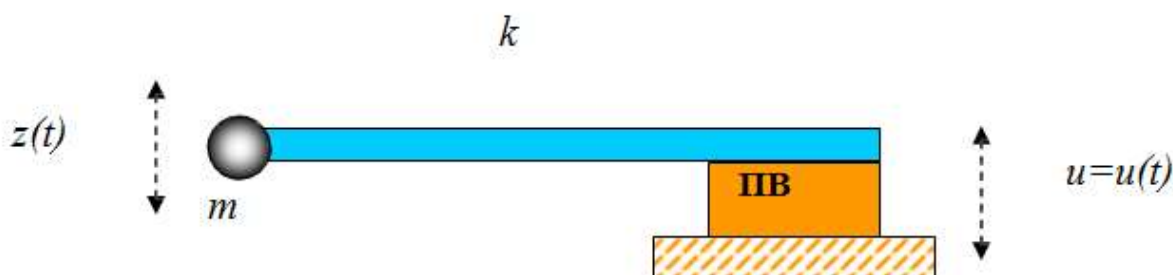


Рисунок 4.20 – Модель зондового датчика у вигляді пружної консолі з масою на кінці

Нехай п'єзовібратор здійснює гармонійні коливання із частотою ω :

$$u = u_0 \cdot \cos(\omega t). \quad (4.10)$$

Тоді рівняння руху такої коливальної системи запишеться у вигляді (4.11):

$$mz'' = -k(z - u) - \gamma z' + F_0, \quad (4.11)$$

де член, пропорційний першій похідній $\gamma z'$, урахує сили вязкого тертя з боку повітря, а за допомогою F_0 позначена сила ваги й інші можливі постійні сили. Як відомо, постійна сила лише зміщує положення рівноваги системи й не впливає на частоту, амплітуду й фазу коливань. Здійснюючи заміну змінних (тобто розглядаючи коливання відносно нового стану рівноваги):

$$z = z + F_0/k, \quad (4.12)$$

можна привести рівняння руху кантилевера до вигляду (4.13):

$$mz'' + \gamma z' + kz = ku_0 \cos(\omega t). \quad (4.13)$$

Розділивши рівняння на m і ввівши параметр добротності системи $Q = \frac{\omega_0 m}{\gamma}$, одержуємо:

$$z'' + \frac{\omega_0}{Q} z' + \omega_0^2 z = \omega_0^2 u_0 \cos(\omega t). \quad (4.14)$$

Найбільш просто рішення даного рівняння шукається на комплексній площині. Для комплексної величини η маємо:

$$\eta'' + \frac{\omega_0}{Q} \eta' + \omega_0^2 \eta = \omega_0^2 u_0 e^{-i\omega t}. \quad (4.15)$$

Загальний розв'язок даного рівняння являє собою суперпозицію загасаючих з декрементом $\delta = \omega_0/2Q$ і незатухаючих змущених коливань на частоті ω . Знайдемо коливання, що встановилися в такій системі. Шукаємо розв'язок у вигляді (4.16):

$$\eta = a \cdot e^{-i\omega t}. \quad (4.16)$$

Підставляючи (4.16) у рівняння (4.15), одержуємо для комплексної

амплітуди a :

$$a = \frac{\omega_0^2 u_0}{\omega_0^2 - \omega^2 - i \frac{\omega \omega_0}{Q}}. \quad (4.17)$$

Модуль даного виразу дорівнює амплітуді змушених коливань $A(\omega)$:

$$A(\omega) = \frac{u_0 \omega_0^2}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \frac{\omega^2 \omega_0^2}{Q^2}}}. \quad (4.18)$$

Фаза комплексної амплітуди a збігається з фазою коливань нашої системи $\varphi(\omega)$:

$$\varphi(\omega) = \arctg \left[\frac{\omega \omega_0}{Q(\omega_0^2 - \omega^2)} \right]. \quad (4.19)$$

Із виразу (4.18) випливає, що амплітуда коливань зонда на частоті ω_0 визначається добротністю системи й рівна Qu_0 . Крім того, наявність у системі дисипації призводить до зрушення резонансної частоти коливань кантилевера. Дійсно, здійснюючи диференціювання підкореневого виразу по величині ω^2 у виразі (4.19) і прирівнюючи похідну нулю, одержуємо для резонансної частоти дисипативної системи ω_{rd} :

$$\omega_{rd}^2 = \omega_0^2 \left(1 - \frac{1}{2Q^2} \right). \quad (4.20)$$

Тоді зрушення резонансної частоти для дисипативної системи виходить рівним:

$$\Delta\omega = \omega_0 - \omega_{rd} = \omega_0 \left(1 - \sqrt{1 - \frac{1}{2Q^2}} \right). \quad (4.21)$$

Це приводить до того, що амплітудно-частотна характеристика системи зміщується в область низьких частот (рис. 4.21).

Однак, як показують оцінки, для типових значень добротності кантилеверів у повітряному середовищі величина зрушення резонансної частоти внаслідок дисипації мала. Вплив дисипації зводиться, в основному, до істотного зменшення амплітуди коливань і розширенню амплітудно-частотної (АЧХ) і фазо-частотної (ФЧХ) характеристик системи (рис. 4.21).

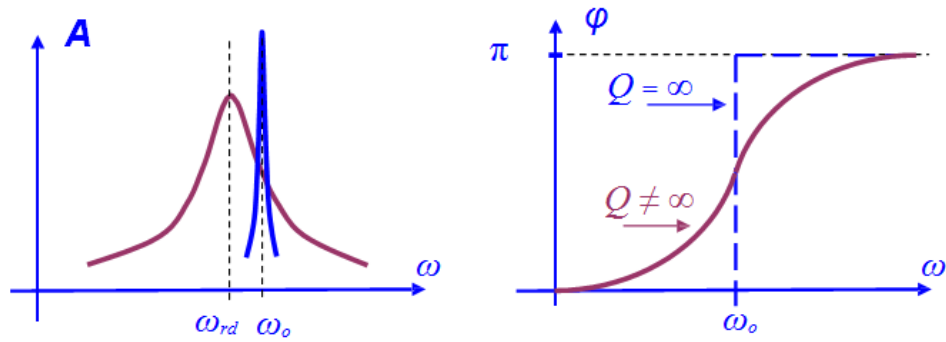


Рисунок 4.21 – Зміна АЧХ і ФЧХ у системі з дисипацією

4.7 Безконтактний режим коливань кантилевера АСМ

У безконтактному режимі кантилевер здійснює вимушені коливання з малою амплітудою порядку 1 нм. При наближенні зонда до поверхні на кантилевер починає діяти додаткова сила з боку зразка F_{PS} . При ван-дер-ваальсовій взаємодії це відповідає області відстаней між зондом і зразком, де діє сила притягання. Якщо зонд АСМ перебуває на відстані z_0 від поверхні, то для малих коливань можна записати:

$$F_{PS} = F_{PS0} + \frac{\partial F}{\partial z}(z_0) \cdot z(t). \quad (4.22)$$

Це приводить до того, що в правій частині рівняння, що описує коливання в такій системі, з'являються додаткові доданки:

$$mz'' = -k(z - u) - \gamma z' + F_0 + F_{PS0} + F'_z z. \quad (4.23)$$

Уводячи нові змінні: $z = z + (F_0 + F_{PS0})/k$, приходимо до рівняння:

$$mz'' + \gamma z' + (k - F'_z) \cdot z = -ku_0 \cos(\omega t). \quad (4.24)$$

Тобто наявність градієнту сил призводить до зміни ефективної жорсткості системи:

$$k_{ef} = k - F'_z. \quad (4.25)$$

Після стандартних перетворень рівняння записується в наступному вигляді:

$$z'' + \frac{\omega_0}{Q} z' + \left(\omega_0^2 - \frac{F'_z}{m} \right) \cdot z = \omega_0^2 u_0 \cos(\omega t). \quad (4.26)$$

Проводячи розрахунки, аналогічні розрахункам, проведеним для вільного кантилевера, отримуємо амплітудно-частотну характеристику системи:

$$A(\omega) = \frac{u_0 \omega_0^2}{\sqrt{\left(\omega_0^2 - \omega^2 - \frac{F'_z}{m}\right)^2 + \frac{\omega^2 \omega_0^2}{Q^2}}}. \quad (4.27)$$

І, відповідно, ФЧХ

$$\varphi(\omega) = \arctg \left[\frac{\omega \omega_0}{Q \left(\omega_0^2 - \omega^2 - \frac{F'_z}{m} \right)} \right]. \quad (4.28)$$

Таким чином, наявність градієнта сили взаємодії зонда з поверхнею зразка приводить до додаткового зміщення АЧХ і ФЧХ системи (рис. 4.22).

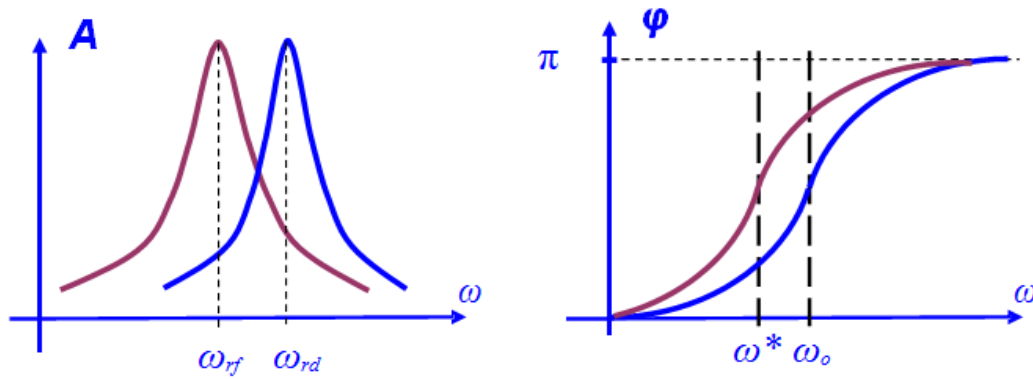


Рисунок 4.22 – Зміна АЧХ і ФЧХ кантилевера під дією градієнта сили

Резонансна частота в присутності зовнішньої сили ω_{rf} може бути представлена у вигляді (4.29):

$$\omega_{rf}^2 = \omega_0^2 \left(1 - \frac{1}{2Q^2} - \frac{F'_z}{k} \right) = \omega_{rd}^2 - \frac{E'_z}{m}. \quad (4.29)$$

Отже, додаткове зміщення АЧХ дорівнює:

$$\Delta\omega = \omega_0 - \omega_{rd} = \omega_0 \left(1 - \sqrt{1 - \frac{1}{2Q^2}} \right). \quad (4.30)$$

З виразу (4.28) також випливає, що наявність градієнта сили призводить до зміщення ФЧХ, так що точка її перегину ω^* перебуває на частоті:

$$\omega^* = \omega_0 \sqrt{1 - \frac{F'_z}{k}} \quad \text{і} \quad \Delta\omega = \omega_0 - \omega^* = \omega_0 \left(1 - \sqrt{1 - \frac{F'_z}{k}} \right). \quad (4.31)$$

Нехай кантилевер віддалений від поверхні здійснює змушені коливання на частоті ω_0 , тоді зміщення фази його коливань становить $\pi/2$. При зближенні з поверхнею фаза коливань (вважаємо $F'_z < k$) стане рівною (4.32):

$$\varphi(\omega_0) = \arctg \left[\frac{k}{QF'_z} \right] \approx \frac{\pi}{2} - \frac{QF'_z}{k}. \quad (4.32)$$

Отже, додаткове зміщення фази при наявності градієнта сили буде дорівнювати:

$$\Delta\varphi = \frac{\pi}{2} - \varphi(\omega_0) \cong \frac{QF'_z}{k}. \quad (4.33)$$

Він визначається похідною z-компоненти сили по координаті z. Дана обставина використовується для одержання фазового контрасту в АСМ дослідженнях поверхні.

4.8 «Напівконтактний» режим коливань кантилевера АСМ

Реєстрація зміни амплітуди й фази коливань кантилевера в безконтактному режимі вимагає високої чутливості й стійкості роботи зворотного зв'язку. На практиці частіше використовується так званий «напівконтактний» режим коливань кантилевера (іноді його називають переривчасто-контактний, а в іноземній літературі – «intermittent contact» або «tapping mode» режими). При роботі в цьому режимі збуджуються змушені коливання кантилевера поблизу резонансу з амплітудою порядку 10-100 нм. Кантилевер підводить до поверхні так, щоб у нижньому півперіоді коливань відбувався дотик до поверхні зразка (це відповідає області відштовхування на графіку залежності сили від відстані (рис. 4.23)).

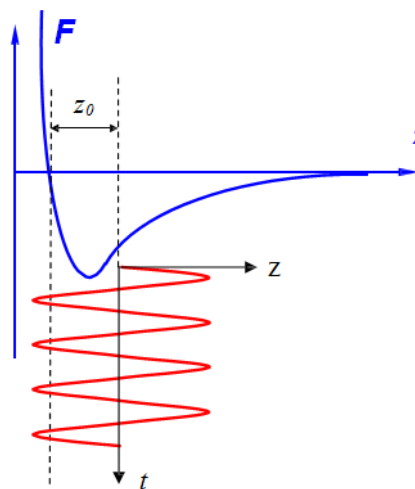


Рисунок 4.23 – Вибір робочої точки при «напівконтактному» режимі коливань кантилевера

При скануванні зразка реєструється зміна амплітуди й фази коливань кантилевера. Взаємодія кантилевера з поверхнею у «напівконтактному» режимі складається з ван-дер-ваальсової взаємодії, до якої в момент дотику додається пружна сила, що діє на кантилевер з боку поверхні. Якщо позначити через z_0 відстань між положенням рівноваги коливного кантилевера і поверхнею, а через $F_{PS}(z(t))$ – комбіновану силу, то рівняння руху кантилевера можна записати в наступному вигляді (4.34):

$$z'' + \frac{\omega_0}{Q} z' + \omega_0^2 (z(t) - z_0 - u_0 \cos(\omega t)) = \frac{\omega_0^2}{k} F_{PS}(z(t)), \quad (4.34)$$

де координата z відлічується від поверхні. Зазначимо, що «напівконтактний» режим реалізується тільки тоді, коли відстань z_0 менше амплітуди коливань кантилевера:

$$z_0 < Qu_0. \quad (4.35)$$

Теорія «напівконтактного» режиму значно складніша теорії безконтактного режиму, оскільки у цьому випадку рівняння, що описує рух кантилевера, суттєво нелінійне. Сила $F_{PS}(z(t))$ тепер не може бути розкладена в ряд за малими z . Однак характерні риси даного режиму подібні з особливостями безконтактного режиму – амплітуда й фаза коливань кантилевера залежать від ступеня взаємодії поверхні й зонда в нижній точці коливань кантилевера. Оскільки у нижній точці коливань зонд механічно взаємодіє з поверхнею, то на зміну амплітуди й фази коливань кантилевера у цьому режимі істотний вплив здійснює локальна жорсткість поверхні зразків.

Зміщення по фазі між коливаннями збуджуючого п'єзоелектричного вібратора і встановленими коливаннями кантилевера можна оцінити, якщо розглянути процес дисипації енергії при взаємодії зонда зі зразком. При коливаннях, що встановилися, енергія, що приходить в систему, у точності дорівнює енергії, що розсіюється системою. Енергія, що надходить у систему від п'єзовібратора за період коливань:

$$E_{EX} = \int_t^{t+\frac{2\pi}{\omega}} ku_0 \cos(\omega t) \cdot \frac{dz}{dt} dt. \quad (4.36)$$

Вона витрачається на заповнення втрат при взаємодії кантилевера з атмосферою та зразком. Енергію E_{PA} , що розсіюється в атмосферу за період, можна обчислити наступним чином:

$$E_{PA} = \int_t^{t+\frac{2\pi}{\omega}} \frac{m\omega_0}{Q} \left(\frac{dz}{dt} \right)^2 dt. \quad (4.37)$$

Енергія E_{PS} , що йде на заповнення втрат при дисипативній взаємодії зонда зі зразком, рівна:

$$E_{PS} = \int_t^{t+\frac{2\pi}{\omega}} F_{PS}(z) \frac{dz}{dt} dt. \quad (4.38)$$

З умови балансу випливає:

$$E_{EX} = E_{PA} + E_{PS}. \quad (4.39)$$

Припускаючи, що встановлені коливання кантилевера мають вигляд $z = A \cdot \cos(\omega t + \varphi)$, одержуємо:

$$E_{PS} = \frac{\pi k u_0 A}{Q} \sin(\varphi) - \frac{\pi k \omega A^2}{Q}. \quad (4.40)$$

Звідси для фазового зрушення отримуємо наступний вираз (4.41):

$$\sin \varphi = \frac{\omega A}{\omega_0 u_0} + \frac{Q E_{PS}}{\pi k u_0 A}. \quad (4.41)$$

Таким чином, фазове зміщення коливань кантилевера у «напівконтактному» режимі визначається енергією дисипативної взаємодії зонда з поверхнею зразка.

Формування АСМ зображення поверхні в режимі коливань кантилевера відбувається таким способом. За допомогою п'єзовібратора збуджуються коливання кантилевера на частоті ω (близької до резонансної частоти кантилевера) з амплітудою A_ω . При скануванні система зворотного зв'язку АСМ підтримує постійну амплітуду коливань кантилевера на рівні A_0 , що задається оператором ($A_0 < A_\omega$). Напруга в петлі зворотного зв'язку (на z-електроді сканера) записується у пам'ять комп'ютера в якості АСМ зображення рельєфу поверхні. Одночасно при скануванні зразка в кожній точці реєструється зміна фази коливань кантилевера, яка записується у вигляді розподілу фазового контрасту.

На рисунку 4.24, для прикладу, наведені АСМ зображення ділянки плівки поліетилену, отримані у «напівконтактному» режимі (амплітудний і фазовий контраст).

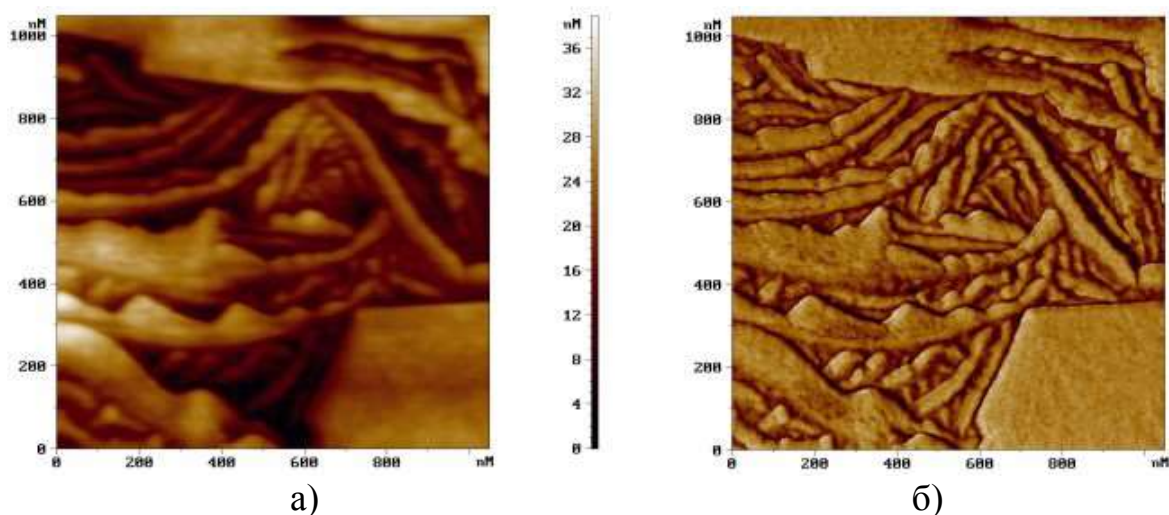


Рисунок 4.24 – АСМ зображення ділянки поверхні плівки поліетилену, отримані у «напівконтактному» («tapping mode») режимі: а) рельєф поверхні, отриманий у режимі постійної амплітуди; б) відповідний розподіл фазового контрасту

Контрольні питання

1. Які існують типи скануючих зондових мікроскопів для дослідження поверхні твердих тіл з атомарною роздільною здатністю?
2. Як визначається потенціал Леннарда-Джонса і яке відношення він має до принципу роботи атомно-силового мікроскопа?
3. Як улаштована система реєстрації малих вигинів пружної консолі зондового датчика АСМ?
4. Як улаштовані зондові датчики атомно-силових мікроскопів?
5. Які існують методи одержання інформації про рельєф і властивості поверхні за допомогою АСМ?
6. Які недоліки в контактних АСМ методик?
7. Як здійснюється формування і обробка СЗМ зображень?
8. Які можливі причини спотворення в СЗМ зображеннях?
9. Як здійснюється відновлення поверхні по її СЗМ зображенню?
10. Чи можна за допомогою АСМ робити електричні і магнітні вимірювання на поверхні?

ТЕМА 5

ЕЛЕКТРОСИЛОВА ТА МАГНІТНО-СИЛОВА МІКРОСКОПІЯ

План

- 5.1 Принцип роботи електросилових мікроскопів.
- 5.2 Принцип роботи магнітно-силових мікроскопів.
- 5.3 Квазістатичні методи МСМ.
- 5.4 Коливальні методи МСМ.
- 5.5 Система керування АСМ, ЕСМ, МСМ (коливальні методи).

5.1 Принцип роботи електросилових мікроскопів

В електросиловій мікроскопії для одержання інформації про властивості поверхні використовується електрична взаємодія між зондом і зразком. Розглянемо систему, що складається із зондового датчика, у якої зонд має провідне покриття, і зразка, що представляє собою тонкий шар матеріалу на добре провідній підкладці (рис. 5.1).

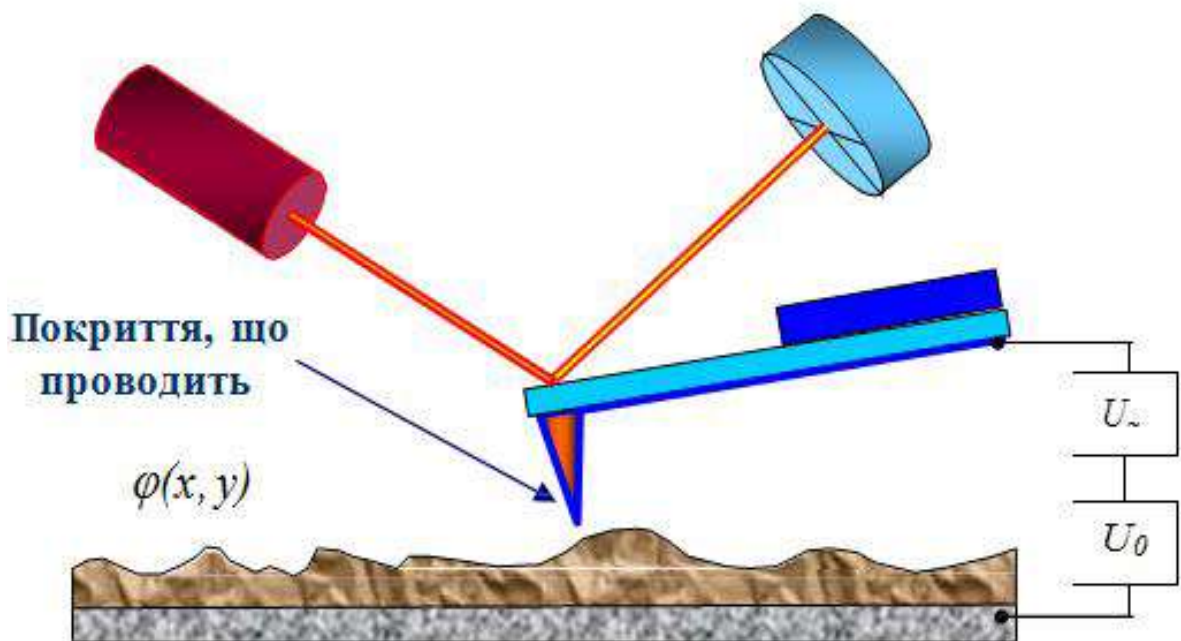


Рисунок 5.1 – Схема вимірювання електричної взаємодії зонда зі зразком

Нехай між зондом і зразком подана постійна напруга U_0 і змінна напруга $U_{\sim} = U_1 \cdot \sin(\omega t)$. Якщо тонкий шар на підкладці являє собою напівпровідник або діелектрик, то він може містити поверхневий заряд, так що на поверхні зразка існує розподіл потенціалу $\varphi(x, y)$. Напругу між зондом і поверхнею зразка можна представити у вигляді (5.1):

$$U = U_0 + U_1 \sin(\omega t) - \varphi(x, y). \quad (5.1)$$

Система зонд – зразок має деяку електричну ємність C , так що енергія такої системи може бути представлена в наступному вигляді (5.2):

$$E = \frac{CU^2}{2}. \quad (5.2)$$

Тоді електрична сила взаємодії зонда й зразка рівні:

$$\vec{F} = -\text{grad}(E). \quad (5.3)$$

А її Z-компонента може бути представлена у вигляді (5.4):

$$F_z = -\frac{\partial E}{\partial z} = -\frac{1}{2}U^2 \frac{\partial C}{\partial z}. \quad (5.4)$$

Таким чином, Z-компонента електричної сили, що діє на зонд із боку зразка, дорівнює (5.5):

$$F_z = -\left\{ \frac{1}{2} \left((U_0 - \varphi(x, y))^2 + \frac{1}{2}U_1^2 \right) + [U_0 - \varphi(x, y)] \cdot U_1 \sin(\omega t) - \frac{1}{4}U_1^2 \cos(2\omega t) \right\} \times \frac{\partial C}{\partial z}. \quad (5.5)$$

З останнього виразу випливає, що сила взаємодії має три складові:

- постійну складову $F_{z(\omega=0)} = -\left\{ \frac{1}{2} \left((U_0 - \varphi(x, y))^2 + \frac{1}{2}U_1^2 \right) \right\} \times \frac{\partial C}{\partial z}$;
- складову на частоті ω $F_{z(\omega)} = -[(U_0 - \varphi(x, y)) \cdot U_1 \sin(\omega t)] \times \frac{\partial C}{\partial z}$;
- складову на частоті 2ω $F_{z(2\omega)} = \left\{ \frac{1}{4}U_1^2 \cos(2\omega t) \right\} \times \frac{\partial C}{\partial z}$.

Детектування амплітуди коливань кантилевера на частоті 2ω дозволяє досліджувати розподіл уздовж поверхні величини $C'_x(x, y)$ – похідної від ємності по координаті z (так звана ємнісна мікроскопія). За допомогою цього методу можна вивчати локальні діелектричні властивості приповерхніх шарів зразків. Для одержання високого дозволу в даній методиці необхідно, щоб електрична сила в системі зондовий датчик – зразок визначалася, в основному, взаємодією між зондом і поверхнею. Сила взаємодії зонда з поверхнею на основі простої моделі плоского конденсатора може бути представлена у вигляді (5.6):

$$F_{ps} = -\frac{1}{2}U^2 \frac{\partial C}{\partial z} \cong -\frac{1}{2}\alpha U^2 \frac{\pi R^2}{h^2}, \quad (5.6)$$

де α – постійна величина;

R – характерний радіус закруглення кінчика зонда;
 h – відстань зонд-поверхня (або товщина плівки діелектрика на провідній підкладці).

З іншої сторони сила, що діє на кантилевер з боку зразка:

$$F_{CS} = -\frac{1}{2}U^2 \frac{\partial C}{\partial z} \cong -\frac{1}{2}\alpha U^2 \frac{LW}{H^2}, \quad (5.7)$$

де α – постійна величина;

L – довжина кантилевера;

W – ширина кантилевера;

H – відстань до поверхні (визначається розмірами зонда).

З умови $F_{PS} < F_{CS}$ випливає:

$$h < \sqrt{\frac{\pi R^2 H^2}{LW}}. \quad (5.8)$$

Звідси для типових значень параметрів зондових датчиків ($L \sim 100$ мкм, $W \sim 30$ мкм, $H \sim 30$ мкм, $R \sim 10$ нм) можна одержати наступну оцінку: $h < 10$ нм.

Оскільки сама величина $\frac{\partial C}{\partial z}$ залежить від відстані зонд-зразок, для дослідження діелектричних властивостей зразків застосовується двопрохідна методика. У кожному рядку сканування проводиться наступна процедура. На першому проході за допомогою п'єзовібратора збуджуються коливання кантилевера на частоті, близькій до резонансної частоти ω_0 , і знімається АСМ зображення рельєфу в «напівконтактному» режимі. Потім зондовий датчик віддаляється від поверхні на відстань z_0 , між зондом і зразком подається змінна (на частоті $\omega = \omega_0$) напруга, і здійснюється повторне сканування (рис. 5.2).

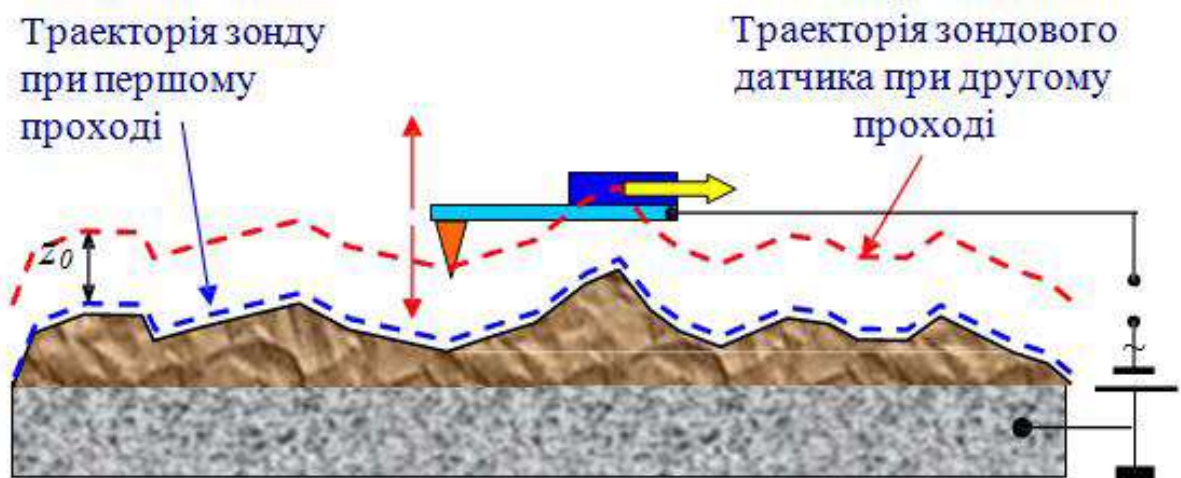


Рисунок 5.2 – Двопрохідна методика ЕСМ

На другому проході датчик рухається над поверхнею по траєкторії, що повторює рельєф зразка. Оскільки в процесі сканування локальна відстань між зондовим датчиком і поверхнею в кожній точці постійна, зміни амплітуди коливань кантилевера на частоті 2ω будуть пов'язані зі зміною ємності системи зонд-зразок внаслідок зміни діелектричних властивостей зразка.

Таким чином, підсумковий ЕСМ кадр являє собою двовимірну функцію $C'_x(x, y)$, що характеризує локальні діелектричні властивості зразка

Детектування сигналу на частоті ω дозволяє вивчати розподіл поверхневого потенціалу $\varphi(x, y)$ (так званий метод Кельвіна). Для цього при скануванні зразка на другому проході в кожній точці проводиться наступна процедура. За допомогою джерела постійної напруги підбирається величина U_0 таким чином, щоб амплітуда коливань кантилевера на частоті ω ставала рівною нулю. Це відбувається в тому випадку, якщо $U_0 = \varphi(x, y)$ у даній точці поверхні. На рисунку 5.3 для прикладу наведено АСМ зображення рельєфу поверхні й розподіл поверхневого потенціалу для композитної плівки, що містить азобензол. На зображенні поверхневого потенціалу виділяються молекули азобензолу, що мають сильний дипольний момент.

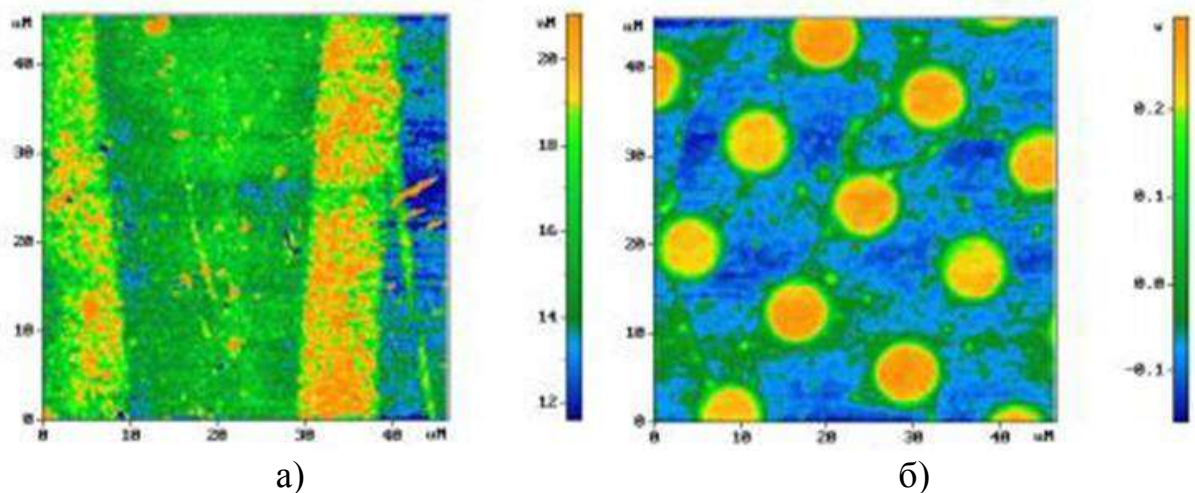


Рисунок 5.3 – Рельєф поверхні (а) і розподіл поверхневого потенціалу (б) плівки азобензолу

5.2 Принцип роботи магнітно-силових мікроскопів

Магнітно-силовий мікроскоп (МСМ) був винайдений І. Мартіном і К. Вікрасингхом у 1987 р. для дослідження локальних магнітних властивостей зразків. Даний прилад являє собою атомно-силовий мікроскоп, у якого зонд покритий шаром феромагнітного матеріалу з питомою намагніченістю $\vec{M}(\vec{r})$.

У загальному випадку опис взаємодії зонда МСМ із полем зразка $\vec{H}(\vec{r})$ являє собою досить складне завдання (рис. 5.4).

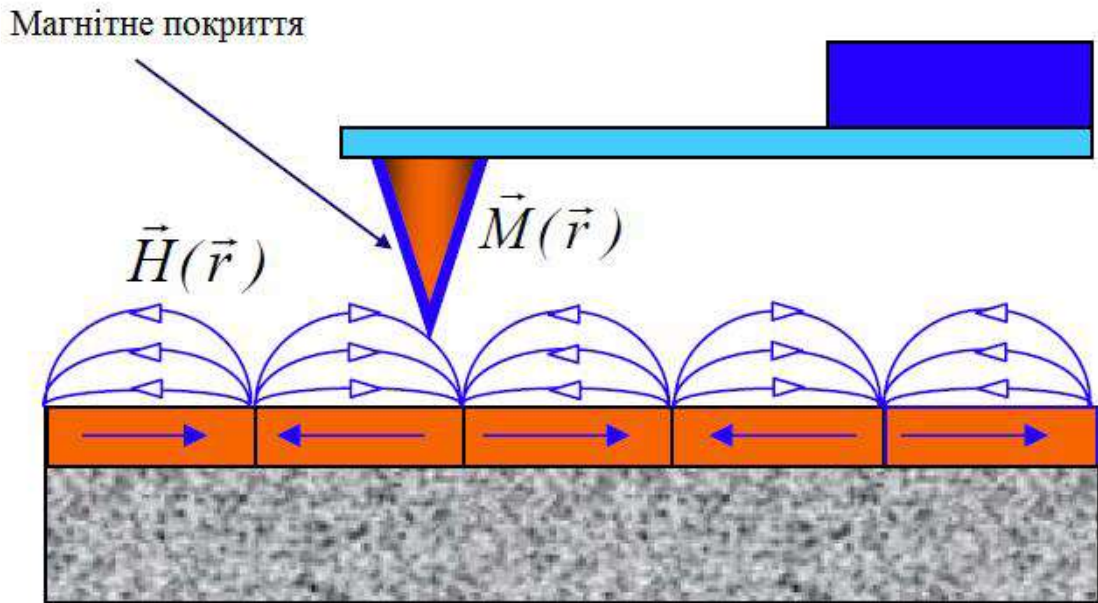


Рисунок 5.4 – Зонд МСМ у магнітному полі зразка

У якості найпростішої моделі розглянемо МСМ зонд у вигляді
одиначного магнітного диполя, що характеризується магнітним моментом $\vec{m}$.
Потенціальна енергія такої системи дорівнює:

$$w = -\left(\vec{m} \vec{H}\right). \quad (5.9)$$

У полі $\vec{H}$ на магнітний диполь діє сила $\vec{f} = -\text{grad}(w) = \vec{\nabla}(\vec{m} \vec{H})$ і момент
сил, рівний $\vec{N} = \left[\vec{m} \vec{H}\right]$.

В однорідному магнітному полі сила $\vec{f} = 0$, так що на диполь діє лише
момент сил, який розвертає магнітний момент $\vec{m}$ уздовж поля. У
неоднорідному полі диполь втягується в область із більшою напруженістю $\vec{H}$.

У загальному випадку магнітний момент зонда МСМ можна представити
як суперпозицію диполів виду (5.10):

$$\vec{M}(\vec{r})dV \quad (5.10)$$

де $\vec{M}$ – питома намагніченість магнітного покриття;

dV – елементарний об'єм.

Тоді повна енергія магнітної взаємодії зонда й зразка може бути
представлена (рис. 5.5) у наступному вигляді (5.11):

$$W_{\text{маг}} = - \int_{V_p} \vec{M}(\vec{r}') \cdot \vec{H}(\vec{r} + \vec{r}') dV'. \quad (5.11)$$

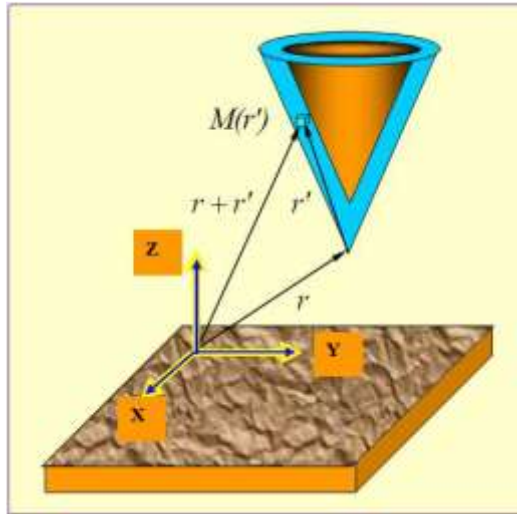


Рисунок 5.5 – Взаємодія МСМ зонда з магнітним полем зразка

Інтегрування проводиться по магнітному шару зонда. Звідси сила взаємодії зонда з полем зразка дорівнює:

$$\vec{F} = -\text{grand}(W_{\text{маг}}) = - \int_{V_p} \vec{\nabla} \left(\vec{M} \vec{H} \right) dV'. \quad (5.12)$$

Відповідно Z-компонента сили:

$$F_z = - \frac{\partial W_{\text{маг}}}{\partial z} = \int_{V_p} \left(M_x \frac{\partial H_x}{\partial z} + M_y \frac{\partial H_y}{\partial z} + M_z \frac{\partial H_z}{\partial z} \right) dV'. \quad (5.13)$$

Для одержання МСМ зображень зразків застосовуються квазістатичні й коливальні методики.

5.3 Квазістатичні методики МСМ

МСМ зображення поверхні зразків, що мають слабо розвинутий рельєф поверхні, одержують наступним чином. Під час сканування зондовий датчик переміщається над зразком на деякій відстані $h = \text{const}$. При цьому величина вигину кантилевера, що реєструється оптичною системою, записується у вигляді МСМ зображення $F(x, y)$, що представляє собою розподіл сили магнітної взаємодії зонда зі зразком.

Для МСМ досліджень магнітних зразків із сильно розвиненим рельєфом поверхні застосовується двопрхідна методика. У кожному рядку сканування проводиться наступна процедура. На першому проході знімається АСМ зображення рельєфу в контактному або «напівконтактному» режимі. Потім

зондовий датчик віддаляється від поверхні на відстань z_0 , і здійснюється повторне сканування (рис. 5.6). Відстань z_0 вибирається таким чином, щоб сила Ван-Дер-Ваальса була менше сили магнітної взаємодії.

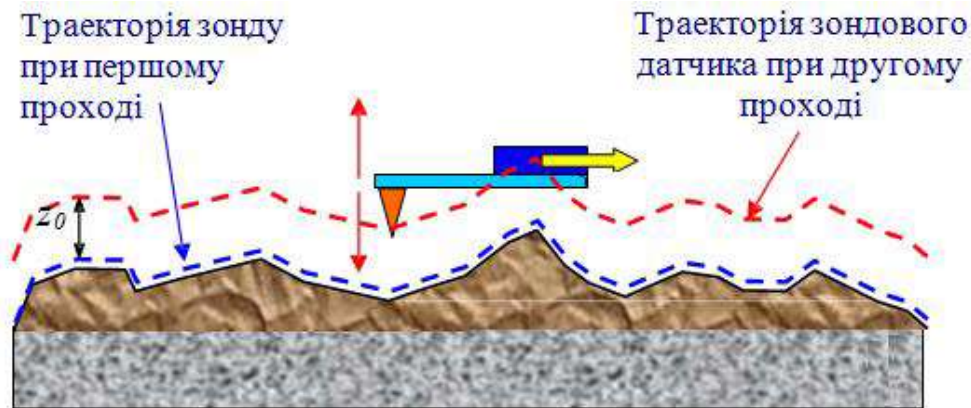


Рисунок 5.6 – Двопрохідна методика одержання МСМ зображення

На другому проході датчик переміщається над поверхнею по траєкторії, що повторює рельєф зразка. Оскільки в цьому випадку локальна відстань між зондовим датчиком і поверхнею в кожній точці постійна, зміни вигину кантилевера в процесі сканування пов'язані з неоднорідністю магнітних сил, що діють на зонд із боку зразка. Таким чином, підсумковий МСМ кадр являє собою двовимірну функцію $F(x,y)$, що характеризує розподіл сили магнітної взаємодії зонда зі зразком.

5.4 Коливальні методики МСМ

Застосування коливальних методик у магнітно-силовій мікроскопії дозволяє реалізувати більшу (у порівнянні із квазістатичними методиками) чутливість і одержувати більш якісні МСМ зображення зразків. Як було показано в розділі, присвяченому безконтактній методиці АСМ, наявність градієнта сили приводить до зміни резонансної частоти, а, отже, до зміщення АЧХ і ФЧХ системи зонд-зразок. Дані зміни резонансних властивостей системи використовуються для одержання інформації про неоднорідний розподіл намагніченості на поверхні зразків. У випадку магнітної взаємодії зонда з поверхнею зміщення резонансної частоти коливного кантилевера буде визначатися похідною по координаті z від величини Fz :

$$F'_z = -\frac{\partial F_z}{\partial z} = \int_{V_p} \vec{M}(\vec{r}') \frac{\partial^2}{\partial z^2} \vec{M}(\vec{r} + \vec{r}') dV'. \quad (5.14)$$

Або в покомпонентному вигляді (5.15):

$$F'_z = -\frac{\partial F_z}{\partial z} = \int_{V_p} \left(M_x \frac{\partial^2 H_x}{\partial z^2} + M_y \frac{\partial^2 H_y}{\partial z^2} + M_z \frac{\partial^2 H_z}{\partial z^2} \right) dV'. \quad (5.15)$$

Для одержання МСМ зображення поверхні використовується двопрхідна методика. За допомогою п'єзовібратора збуджуються коливання кантилевера на частоті ω поблизу резонансу. На першому проході в «напівконтактному» режимі записується рельєф поверхні. На другому проході зондовий датчик рухається над зразком по траєкторії, що відповідає рельєфу, так, що відстань між ним і поверхнею в кожній точці дорівнює величині $z_0 = \text{const}$, заданій оператором. МСМ зображення формується за допомогою реєстрації змін амплітуди або фази коливань кантилевера.

Амплітуда й фаза коливань кантилевера можуть бути представлені (за умови, що варіації F'_z уздовж поверхні невеликі) наступним чином:

$$A(F'_z) = A(F'_{z0}) + A'_{F'_z}(F'_z) \Big|_{F'_{z0}} \Delta F'_z, \quad (5.16)$$

$$\varphi(F'_z) = \varphi(F'_{z0}) + \varphi'_{F'_z}(F'_z) \Big|_{F'_{z0}} \Delta F'_z. \quad (5.17)$$

Тоді зміни амплітуди й зміщення фази коливань (рис. 5.7), пов'язані з варіаціями градієнта сили, будуть рівні:

$$\Delta A = A(F'_z) - A(F'_{z0}) = A'_{F'_z}(F'_z) \Big|_{F'_{z0}} \Delta F'_z, \quad (5.18)$$

$$\Delta \varphi = \varphi(F'_z) - \varphi(F'_{z0}) = \varphi'_{F'_z}(F'_z) \Big|_{F'_{z0}} \Delta F'_z. \quad (5.19)$$

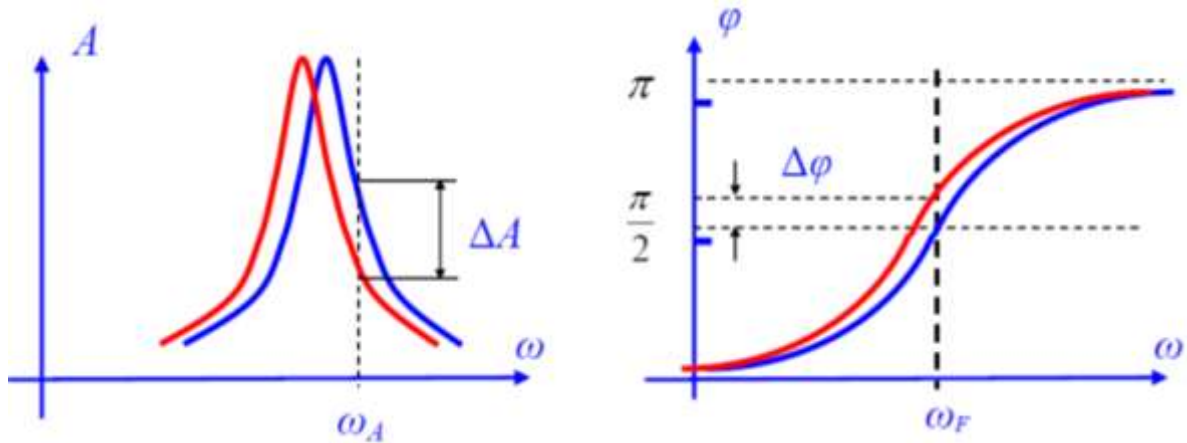


Рисунок 5.7 – Зміна амплітуди й фази коливань при зміні градієнта сили

Коефіцієнти перед $\Delta F'_z$ визначають чутливість амплітудного й фазового методів вимірювання. Максимум чутливості досягається при визначених частотах збудження кантилевера. Для амплітудних вимірювань ця частота становить:

$$\omega_A = \omega_0 \sqrt{1 - F'_{z0}/k} \left(1 \pm \frac{1}{\sqrt{8Q}} \right), \quad (5.20)$$

при цьому

$$A'_{F'_z}(\omega_A, F'_{z0}) = -\frac{8\sqrt{2}}{\sqrt{27}} \cdot \frac{Q^2}{k}. \quad (5.21)$$

Для фазових вимірювань максимум чутливості досягається, коли частота збудження кантилевера збігається з резонансною частотою системи зонд-зразок:

$$\omega_F = \omega_0 \sqrt{1 - F'_{z0}/k}, \quad (5.22)$$

при цьому

$$\phi'_{F'_z}(\omega_F, F'_{z0}) = \frac{Q}{k}. \quad (5.23)$$

Для прикладу на рисунку 5.8 представлені МСМ зображення поверхні магнітного диска, отримані за допомогою різних методик.

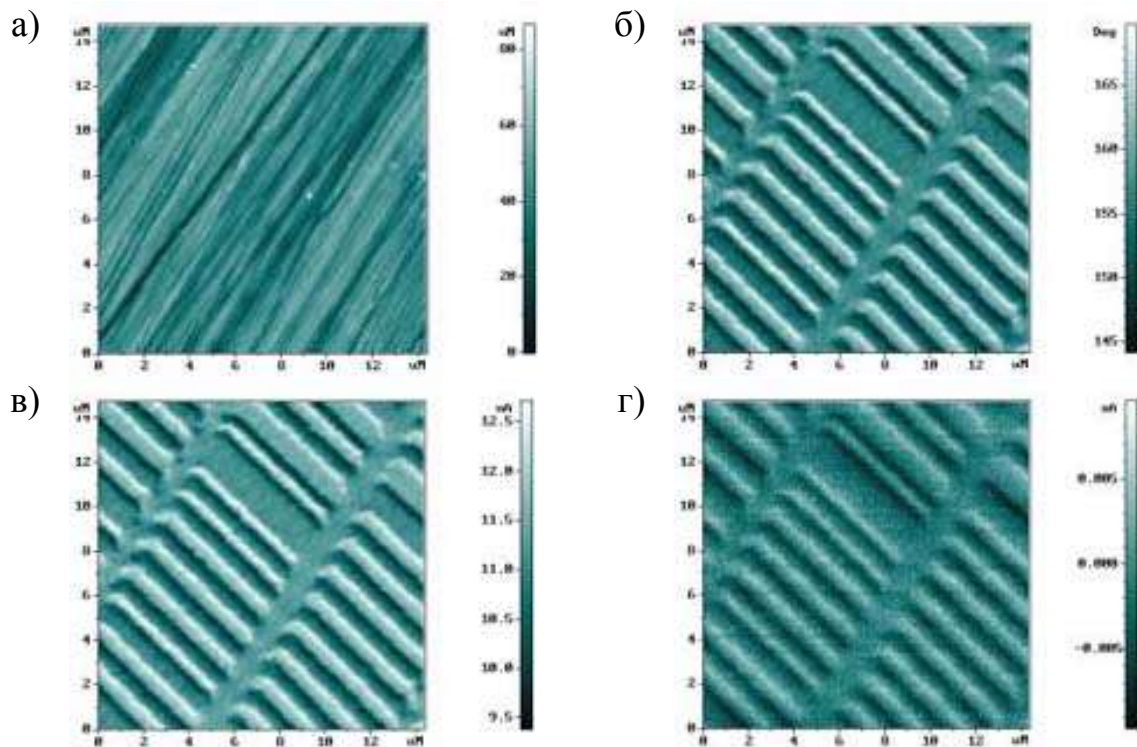


Рисунок 5.8 – МСМ дослідження поверхні магнітного диска: а) АСМ зображення рельєфу поверхні; б) МСМ зображення фазового контрасту; в) МСМ зображення амплітудного контрасту; г) МСМ зображення розподілу сили взаємодії зонда з поверхнею

Контраст на МСМ зображеннях зв'язаний, в кінцевому підсумку, з розподілом намагніченості у зразку. Особливості формування МСМ зображень магнітних структур можна проілюструвати за допомогою модельних розрахунків у наближенні диполь – дипольної взаємодії. У цьому випадку магнітний зразок розбивається на елементарні об'єми, намагніченість яких описується магнітними диполями $\vec{m}_s^j$ (рис. 5.9). Зонд у найпростішому випадку може бути представлений у вигляді окремого диполя $\vec{m}_p$. Тоді Z-компонента градієнта сили запишеться наступним чином:

$$\frac{\partial}{\partial z} F_z(\vec{r}) = \sum_j \left(\left(\vec{m}_p \vec{\nabla} \right) \frac{\partial}{\partial z} H_z^j \right) (\vec{r} - \vec{r}_s^j), \quad (5.24)$$

де магнітне поле j -того диполя зразка в точці кінчика зонда дорівнює:

$$H_z^j(\vec{r} - \vec{r}_s^j) = \frac{3(z - z_s^j) \left(\vec{m}_s^j \cdot (\vec{r} - \vec{r}_s^j) \right)}{|\vec{r} - \vec{r}_s^j|^5} - \frac{m_{sz}^j}{|\vec{r} - \vec{r}_s^j|^3}. \quad (5.25)$$

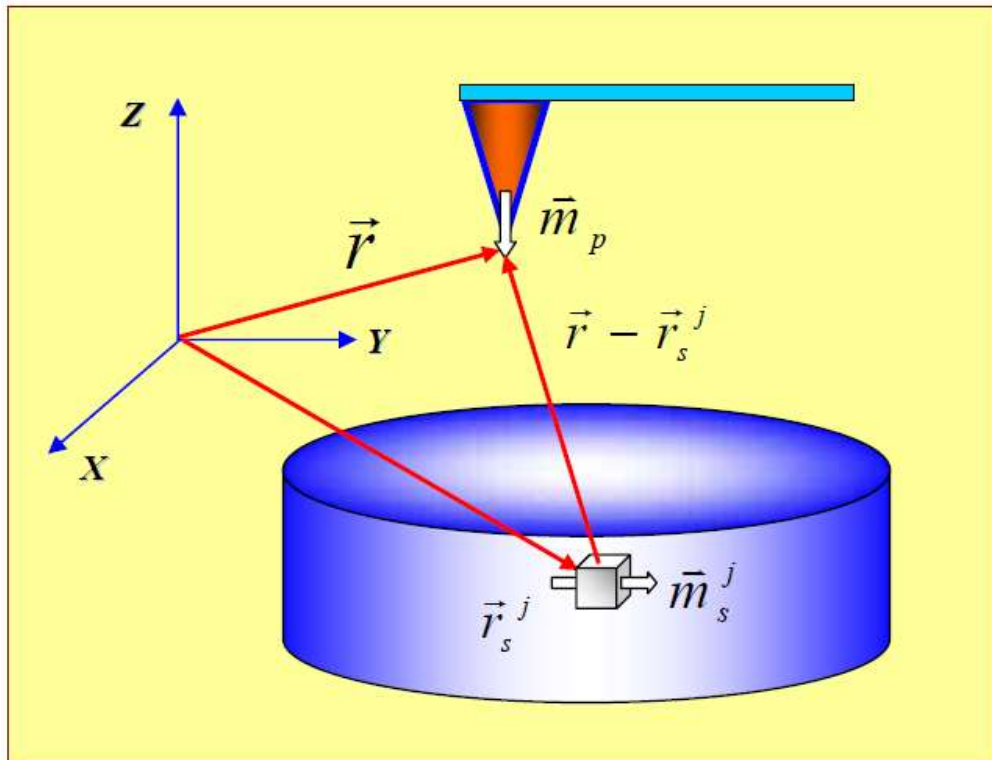


Рисунок 5.9 – Взаємодія зонда зі зразком у дипольному наближенні

Переміщаючи зонд над магнітною структурою на деякій висоті й розраховуючи в кожній точці зміщення фази $\Delta\varphi = \frac{QF'_z}{k}$, можна змодельовати MСМ зображення.

На рисунку 5.10 для прикладу представлені результати модельних розрахунків MСМ зображення для однорідно намагніченої частки у вигляді еліптичного циліндра.

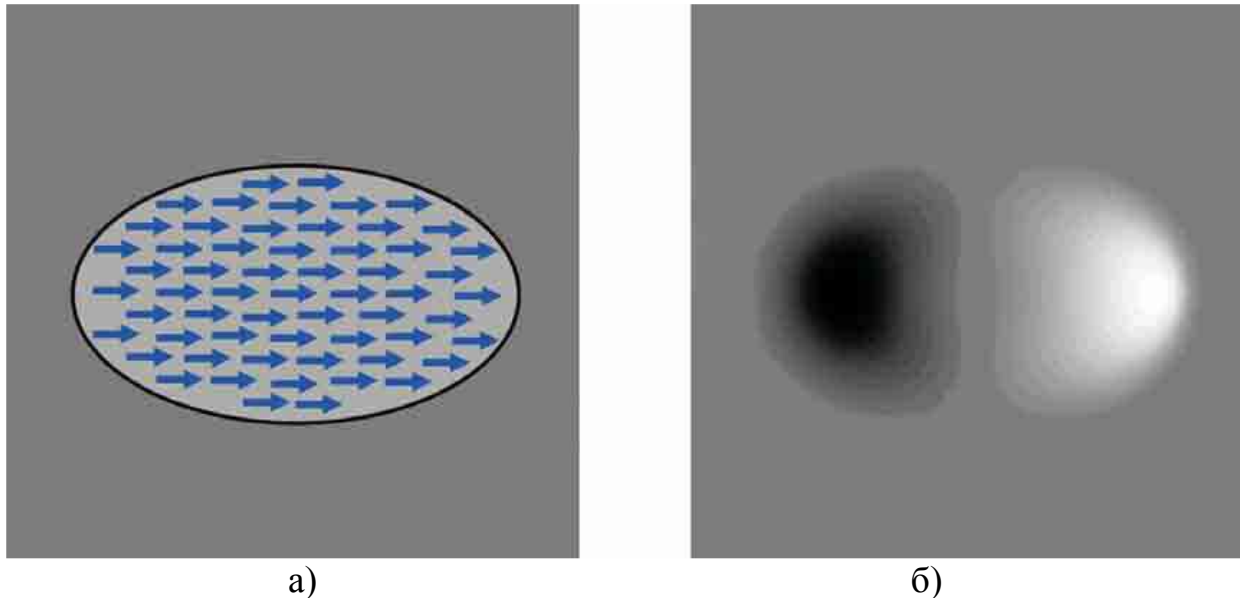


Рисунок 5.10 – Моделювання MСМ зображення однорідно намагніченої частинки: а) розподіл намагніченості в частинці; б) відповідне MСМ зображення

Експериментальне MСМ зображення впорядкованого масиву магнітних частинок еліптичної форми наведене на рисунку 5.11.

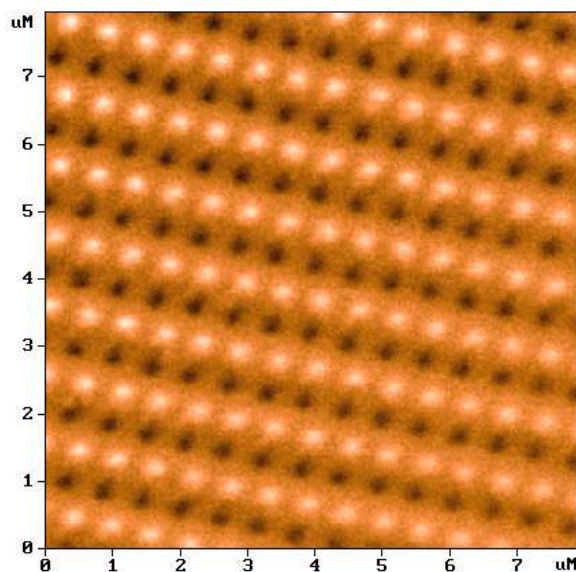


Рисунок 5.11 – MСМ зображення масиву магнітних наночастинок, сформованих методом інтерференційного лазерного відпалу плівок Fe-Cr

5.5 Система керування АСМ, ЕСМ, МСМ (коливальні методики)

Спрощена схема системи керування АСМ, ЕСМ, МСМ, представлена на рисунку 5.12.

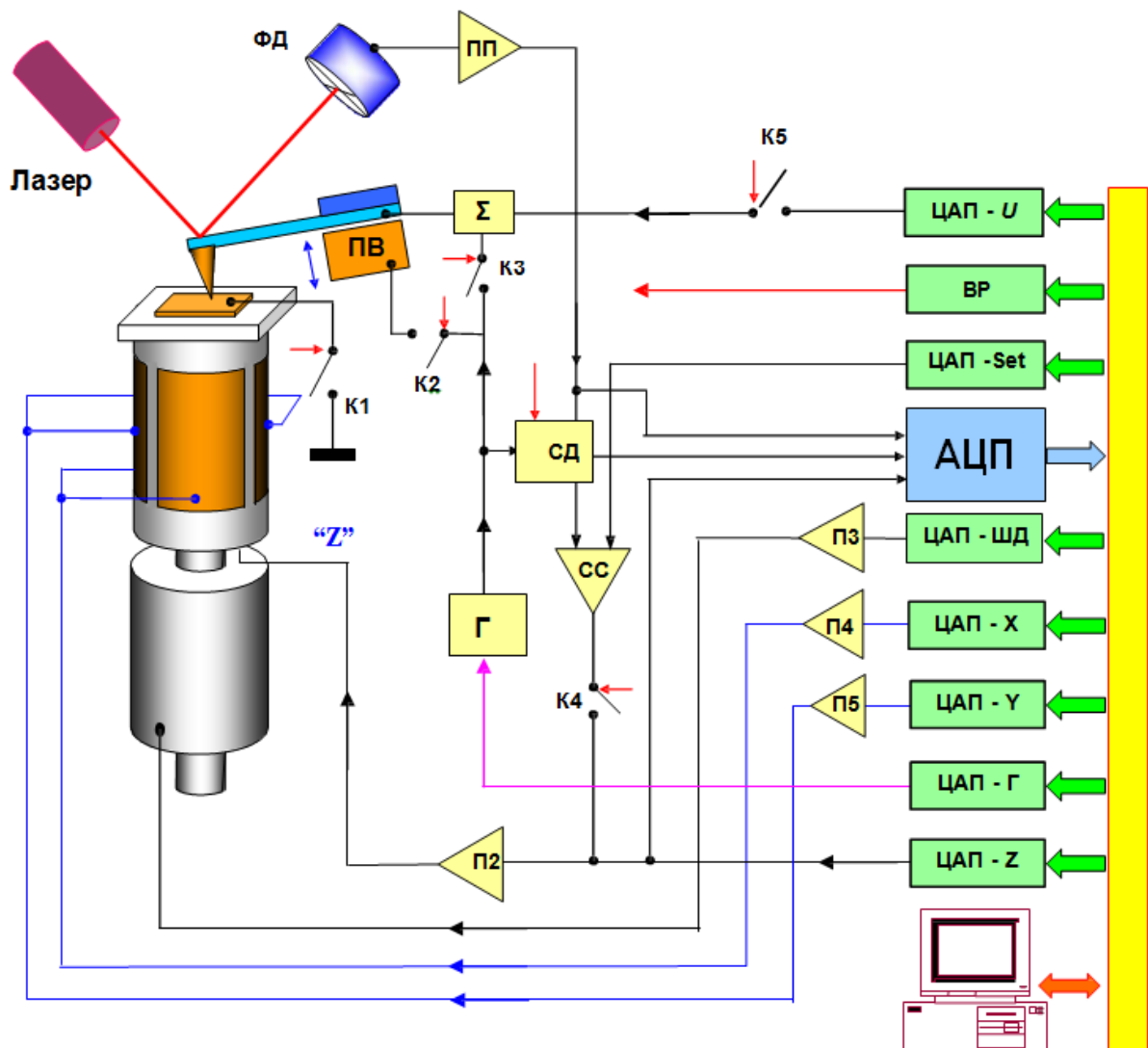


Рисунок 5.12 – Спрощена схема системи керування АСМ, ЕСМ, МСМ

Електронні ключі К1 – К5 управляються напругами з вихідного регістру (ВР) і служать для конфігурування системи керування. Генератор (Г) формує гармонійні сигнали для порушення коливань кантилевера. Величина амплітуди й значення частоти сигналу генератора задаються за допомогою двоканального ЦАП–Г. Механічні коливання кантилевера збуджуються за допомогою п'єзовібратора (ПВ). Амплітуда й фаза цих коливань детектується за допомогою синхронного детектора (СД).

На першому етапі вимірюються амплітудно-частотна (АЧХ) і фазо-частотна (ФЧХ) характеристики кантилевера у вільному стані (далеко від поверхні). Для цього ключ К2 замикається, і синусоїдальна напруга з генератора подається на п'єзовібратор і одночасно в якості опорної напруги на синхронний детектор. Коливання кантилевера призводять до того, що струм фотодіода буде містити змінну складову на частоті збудження. За допомогою

ЦАП–Г формується пилкоподібна керуюча напруга, яка переналаштовує частоту генератора в обраному оператором діапазоні. Напруга з фотодіода підсилюється попереднім підсилювачем і подається на синхронний детектор. Амплітуда і фаза сигналу (синхронно з напругою ЦАП–Г) записуються за допомогою АЦП у пам'ять комп'ютера. Потім АЧХ і ФЧХ характеристики візуалізуються на екрані монітора засобами комп'ютерної графіки.

АСМ зображення поверхні в безконтактному й «напівконтактному» режимах коливань кантилевера формуються наступним чином. За допомогою генератора (Г) задається частота вимушених коливань кантилевера поблизу резонансу. Амплітуда цих коливань детектується за допомогою синхронного детектора, і напруга U , пропорційна амплітуді, надходить на вхід схеми порівняння (СС). На інший вхід схеми порівняння подається напруга, що задається оператором за допомогою ЦАП-Set U_0 , відповідно до амплітуди коливань, яку повинна підтримувати система зворотного зв'язку ($U_0 < U$). При замиканні петлі зворотного зв'язку сканер буде підсувати зразок до зонда доти, поки амплітуда коливань кантилевера не зменшиться настільки, що напруга U стане рівною U_0 . При скануванні зразка амплітуда коливань підтримується на заданому рівні, як і напруга в ланцюзі зворотного зв'язку, та записується в якості АСМ зображення в пам'яті комп'ютера. Як було зазначено вище, амплітуда коливань зменшується за рахунок зміщення АЧХ, обумовленого градієнтом сили взаємодії зонда з поверхнею. Тому АСМ зображення, одержуване при скануванні зразка в режимі постійної амплітуди коливань кантилевера, являє собою поверхню постійного градієнта сили, яка, під час відсутності електричних і магнітних взаємодій, визначається силами Ван-Дер-Ваальса й з великою точністю збігається з рельєфом поверхні. Одночасно з рельєфом поверхні часто реєструють фазу коливань кантилевера. Це дозволяє будувати АСМ зображення фазового контрасту й аналізувати пружні властивості поверхні при «напівконтактному» режимі коливань кантилевера.

Дослідження магнітних зразків проводяться за допомогою спеціальних зондів з магнітним покриттям. Для одержання магнітних зображень застосовується двопробірна методика. У кожному рядку сканування на першому проході реєструється рельєф поверхні в «напівконтактному» режимі коливань кантилевера. На другому проході зворотний зв'язок розривається, і при скануванні за допомогою ЦАП–Z зондовий датчик проводиться над зразком на деякій висоті по траєкторії, що повторює рельєф даної ділянки поверхні. Оскільки середня відстань між зондом і зразком у кожній точці постійна, зміни амплітуди й фази коливань кантилевера будуть зв'язані тільки зі зміною градієнта магнітної сили, що діє між зондом і поверхнею.

Використання провідних зондів дозволяє досліджувати локальні електричні властивості зразків методом ЕСМ. У цьому випадку змінна напруга з генератора (Г) і постійна напруга із ЦАП– U сумуються й подаються на зонд. Зразок заземлюється за допомогою ключа К1. Коливання кантилевера збуджуються під дією періодичної електричної сили між зондом і зразком. Амплітуда й фаза коливань на частоті збудження й на подвоєній частоті

детектуються за допомогою синхронного детектора. При дослідженні неонорідностей електричної взаємодії зонда зі зразком також застосовуються двопрхідні методики. На першому проході реєструється рельєф ділянки поверхні. На другому проході зондовий датчик рухається по траєкторії, що відповідає рельєфу, на деякій відстані над поверхнею. При цьому зміна амплітуди сигналу з фотодіода на подвоєній частоті записується у пам'ять комп'ютера як розподіл похідної електричної ємності системи зонд-зразок $C'_z(x, y)$. Для визначення локального потенціалу поверхні методом Кельвіна в кожній точці сканування постійна складова напруги змінюється за допомогою ЦАП– U доти, поки амплітуда коливань на частоті збудження (аналізована комп'ютером) не стане рівною нулю. Відповідна до даної умови напруга записується у пам'ять для формування файлу розподілу поверхневого потенціалу $\varphi(x, y)$.

Контрольні питання

1. Що являє собою двопрхідна методика ЕСМ зображення.
2. Як відбувається взаємодія зонда МСМ із полем зразка?
3. Що являють собою коливальні методики МСМ?
4. Що являє собою двопрхідна методика одержання МСМ зображення?
5. Поясніть взаємодію зонда зі зразком у дипольному наближенні.

ТЕМА 6 БЛИЖНЬОПОЛЬНА ОПТИЧНА МІКРОСКОПІЯ

План

- 6.1 Принцип роботи ближньопольних оптичних мікроскопів.
- 6.2 Зонди ближньопольних оптичних мікроскопів на основі оптичного волокна.
- 6.3 «Shear-force» метод контролю відстані зонд-поверхня в ближньопольному оптичному мікроскопі.
- 6.4 Конфігурації ближньопольних оптичних мікроскопів.

6.1 Принцип роботи ближньопольних оптичних мікроскопів

Традиційні методи одержання оптичних зображень об'єктів мають істотні обмеження, пов'язані з дифракцією світла. Одним з основних законів оптики є існування так званої дифракційної межі, яка встановлює мінімальний розмір R об'єкта, зображення якого може бути побудоване оптичною системою при використанні світла з довжиною хвилі λ :

$$R = \frac{\lambda}{2n}, \quad (6.1)$$

де n – показник заломлення середовища.

Для оптичного діапазону довжин хвиль граничний розмір становить величину порядку $200 \div 300$ нм. У ближньопольній оптичній мікроскопії використовуються інші принципи побудови зображення об'єкта, які дозволяють подолати труднощі, пов'язані з дифракцією світла, і реалізувати просторову роздільну здатність на рівні 10 нм і краще.

Ближньопольний оптичний мікроскоп (БОМ) був винайдений Дитером Полем (лабораторія фірми IBM, м. Цюрих, Швейцарія) в 1982 році відразу слідом за винаходом тунельного мікроскопа. В основі роботи даного приладу використовується явище проходження світла через субхвильові діафрагми (отвори з діаметром на багато менше довжини хвилі падаючого випромінювання).

При проходженні світла через субхвильовий отвір спостерігається ряд особливостей (рис. 6.1). Електромагнітне поле в області діафрагми має складну структуру. Безпосередньо за отвором на відстанях $Z < 100$ а розташовується так звана близька зона, у якій електромагнітне поле існує, в основному, у вигляді еванесцентних мод (мод, що не поширюються), локалізованих поблизу поверхні діафрагми. В області відстаней $Z > 100$ а розташовується далека зона, у якій спостерігаються лише випромінювальні моди. Потужність випромінювання за субхвильовою діафрагмою в далекій зоні може бути оцінена за формулою (6.2):

$$P_{tr} = \frac{128}{27\pi} k^4 a^6 W_0, \quad (6.2)$$

де k – хвильовий вектор;

W_0 – густина потужності падаючого випромінювання.

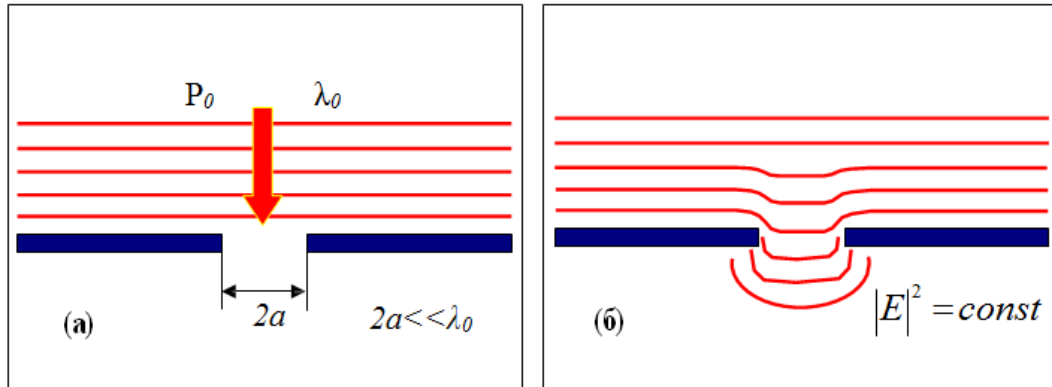


Рисунок 6.1 – Проходження світла через отвір в екрані із субхвильовою апертурою (а) та лінії постійної інтенсивності оптичного випромінювання в області субхвильового отвору (б)

Оцінки показують, що для випромінювання з довжиною хвилі порядку $\lambda = 500$ нм і діафрагми з отвором ~ 5 нм потужність випромінювання в далекій зоні становить близько величин 10^{-10} від потужності падаючого випромінювання. Тому, на перший погляд, здається, що використання малих отворів для побудови растрових оптичних зображень досліджуваних зразків практично неможливо. Однак, якщо помістити досліджуваний об'єкт безпосередньо за отвором у близькій зоні, то внаслідок взаємодії еванесцентних мод зі зразком частина енергії електромагнітного поля переходить у випромінювальні моди, інтенсивність яких може бути зареєстрована оптичним фотоприймачем. Таким чином, ближньопольне зображення формується при скануванні досліджуваного зразка діафрагмою із субхвильовим отвором і реєструється у вигляді розподілу інтенсивності оптичного випромінювання залежно від положення діафрагми $I(x,y)$. Контраст на БОМ зображеннях визначається процесами відбиття, переломлення, поглинання й розсіювання світла, які, у свою чергу, залежать від локальних оптичних властивостей зразка.

6.2 Зонди БОМ на основі оптичного волокна

На сьогоднішній день існує декілька схем реалізації ближньопольного оптичного мікроскопа. Найбільш широкое застосування знайшли БОМ із зондами на основі оптичного волокна, що представляє собою аксиально-симетричний оптичний хвильовід з матеріалів з одмінними показниками заломлення (рис. 6.2).

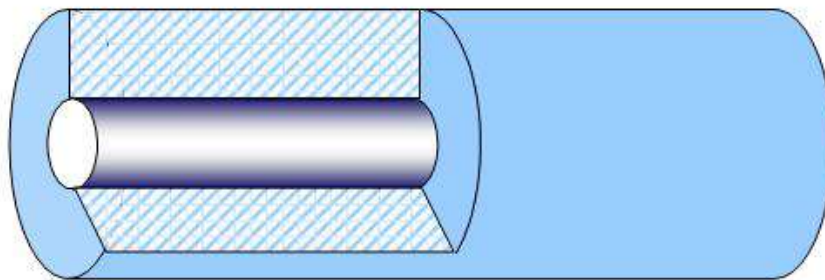


Рисунок 6.2 – Схематичне зображення будови оптичного волокна

Оптичне волокно складається із серцевини (core) і оболонки (cladding). Зовні волокно покривається захисним шаром. Серцевина й оболонка виготовляються, як правило, з особливого кварцового скла. При цьому скло, використовуване для оболонки, має менший показник заломлення, ніж скло для серцевини. (На практиці показник заломлення скла регулюється за допомогою легуючих добавок, так що коефіцієнти заломлення серцевини й оболонки відрізняються на величини порядку 1%). Така система, внаслідок явища повного внутрішнього відбиття, дозволяє локалізувати оптичне випромінювання в області серцевини й практично без втрат транспортувати його на вулिकі відстані.

Зонди для БОМ виготовляються наступним чином. Очищений від захисного шару кінець оптичного волокна поринають у розчин, що складається з двох рідин, що не змішуються, – суміш HF, NH_4F , H_2O , яка є травником для кварцу, й рідину з меншою густиною, наприклад, толуол. Толуол розташовується поверх травника й служить для формування меніска змочування на границі толуол-травник-волокно (рис. 6.3, а).

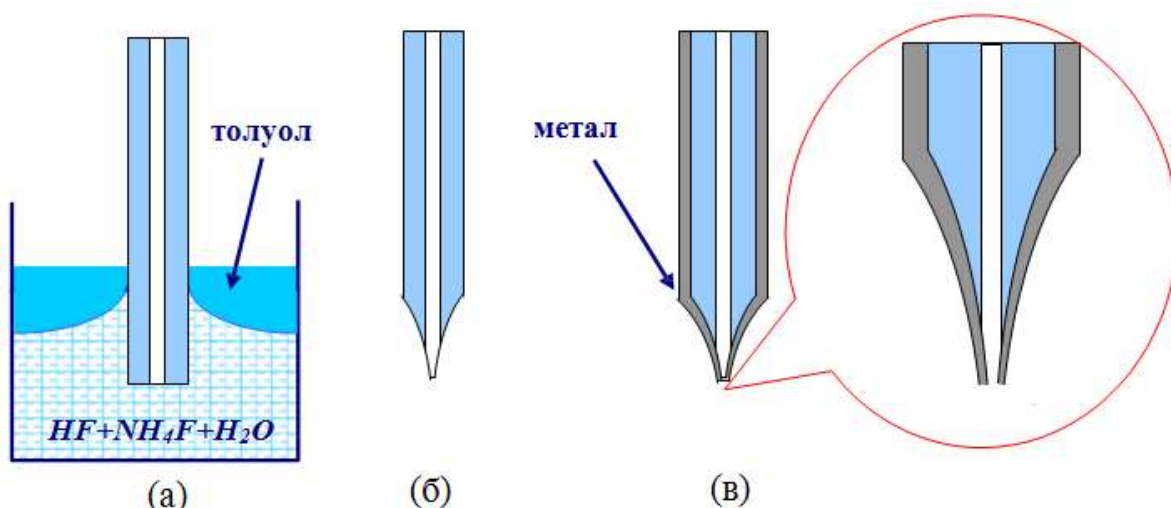


Рисунок 6.3 – Виготовлення БОМ зондів на основі оптичного волокна:
а) хімічне травлення волокна; б) вид кінчика волокна після травлення;
в) напилювання тонкої плівки металу

У міру травлення товщина волокна зменшується, що призводить до зменшення висоти меніска. У результаті в процесі травлення на кінці волокна відбувається формування конусоподібного вістря (рис. 6.3, б) з характерними розмірами менше 100 нм. Потім кінчик зонда покривається тонким шаром металу. Покриття наноситься за допомогою вакуумного напилювання під кутом порядку 30° до осі волокна, так що на кінчику вістря в області тіні залишається незапилена ділянка малої апертури, яка і є ближньопольним джерелом випромінювання. Оптимальний кут при вершині зондів становить порядку 20° .

6.3 «Shear-force» метод контролю відстані зонд-поверхня в ближньопольному оптичному мікроскопі

Для роботи БОМ необхідно утримувати зонд над поверхнею на відстанях порядку 10 нм і менше. Існують різні розв'язки даної проблеми, однак найбільш широке поширення одержали БОМ з так званим «shear force» методом контролю відстані між зондом і зразком. Найчастіше застосовуються схеми «shear-force» контролю з використанням п'єзодатчика на основі кварцевого резонатора камертонного типу (рис. 6.4).

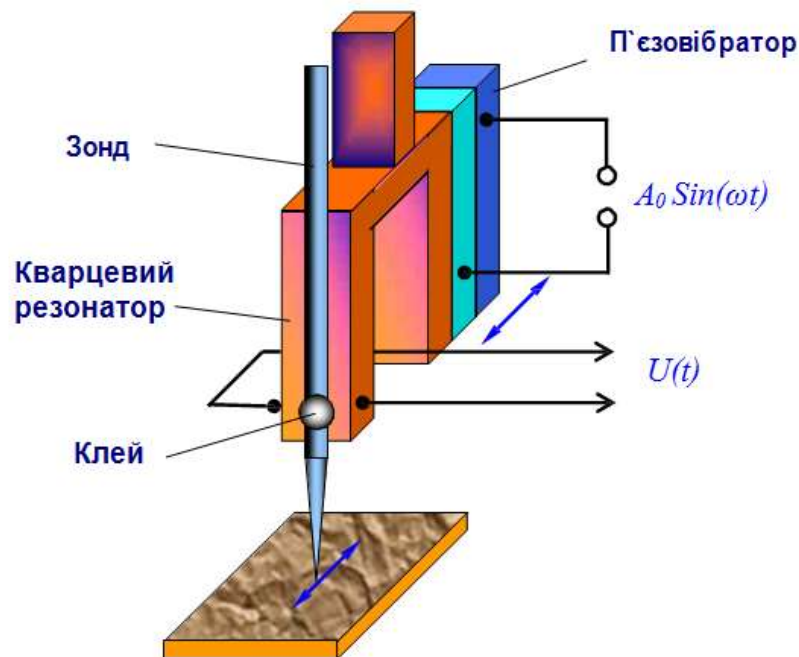


Рисунок 6.4 – Схема «shear-force» датчика відстані зонд-поверхня на основі кварцевого резонатора камертонного типу

Зонд БОМ кріпиться до кварцевого резонатора за допомогою клею. Змуснені коливання камертона на частоті, близькій до резонансної частоти системи зонд-кварцевий резонатор, збуджуються за допомогою додаткового п'єзовібратора. При цьому зонд здійснює коливальний рух паралельно поверхні зразка. Вимірювання сили взаємодії зонда з поверхнею проводиться

за допомогою реєстрації зміни амплітуди й фази вигинних коливань кварцевого резонатора на частоті збудження (за змінною складовою напруги на електродах резонатора $U(t)$). Теорія «shear force» контролю досить складна, і тут ми обмежимося лише якісними міркуваннями. При зближенні зонда й зразка спостерігаються кілька ефектів. По-перше, з'являється додаткова дисипативна взаємодія зонда з поверхнею за рахунок сил в'язкого тертя (у тонкому прошарку повітря, що прилягає до поверхні, і в тонкому шарі адсорбованих молекул на поверхні зразка) (рис. 6.5).

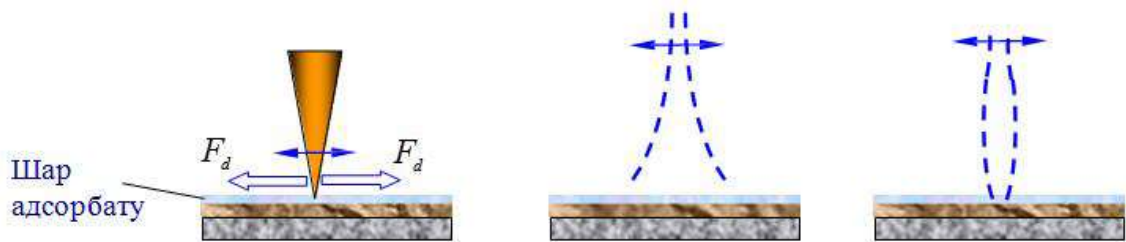


Рисунок 6.5 – Дисипативні сили, що діють на зонд, і зміна моди коливань зонда поблизу поверхні зразка

Це приводить до зменшення добротності системи, а, отже, до зменшення амплітуди коливань і розширенню АЧХ і ФЧХ системи зонд-резонатор на резонансній частоті. По-друге, при малих відстанях зонд-поверхня відбувається зміна моди коливань у системі зонд-резонатор. У вільному стані мода коливань відповідає коливанням стержня з вільним кінцем, а при зближенні зі зразком (у межі при торканні зонда поверхні) переходить у коливання стержня із закріпленим кінцем. Це призводить до збільшення резонансної частоти в системі зонд-резонатор, тобто зміщенню АЧХ убік більш високих частот. Зміни амплітуди й фази вигинних коливань у системі зонд-резонатор використовуються як сигнали зворотного зв'язка для контролю відстані зонд-поверхня в ближньопольних оптичних мікроскопах.

6.4 Конфігурації БОМ

На практиці використовуються кілька конструктивних схем ближньопольного оптичного мікроскопа. Основні конфігурації БОМ показані схематично на рисунку 6.6.

Найчастіше реалізується схема, у якій оптичне випромінювання лазера локалізується в просторі за допомогою волоконного зонда. Така схема дозволяє одержати максимальну потужність випромінювання в області субхвильового отвору й проводити дослідження зразків як на відбиття (рис. 6.6, а), так і на просвіт (рис. 6.6, б). Для збільшення чутливості випромінювання, відбите від зразка або пройшовше крізь зразок, збирається на фотоприймачі за допомогою фокусуючого дзеркала або лінзи. Крім того, дана конфігурація БОМ широко використовується в експериментах по ближньопольній оптичній літографії.

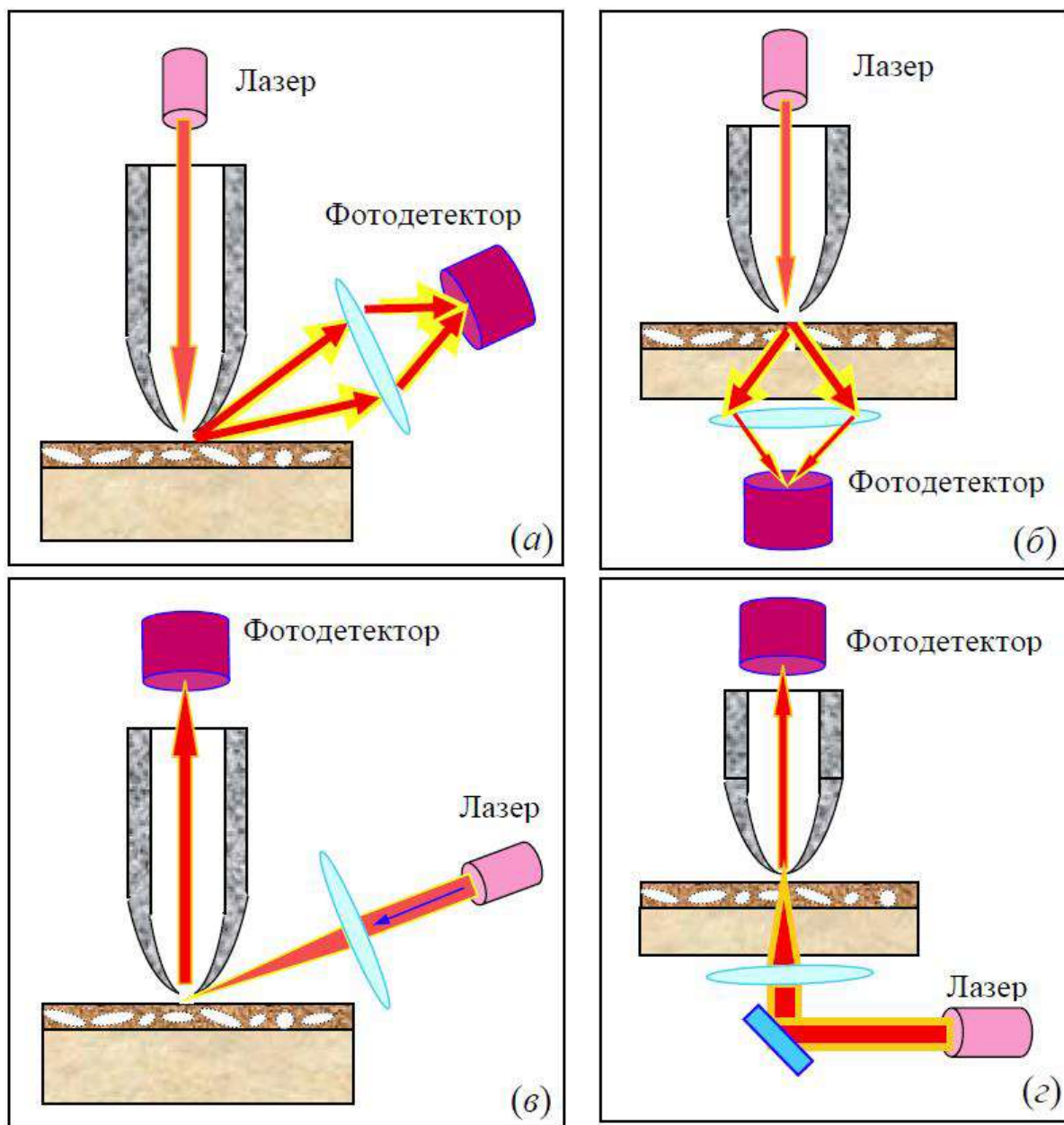


Рисунок 6.6 – Можливі конфігурації ближньопольного оптичного мікроскопа

В експериментах, коли потрібні високі рівні оптичного накачування (як, наприклад, при дослідженні локальних нелінійних властивостей зразків), реалізується схема, у якій потужне лазерне випромінювання направляється на досліджувану структуру, а приймання здійснюється за допомогою ближньопольного зонда (рис. 6.6, в, г).

На рисунку 6.7 як приклад наведений АСМ/БОМ зображення напівпровідникової структури InAs/GaAs із квантовими точками, отримане за допомогою мікроскопа, що працює за схемою, показаною на рисунку 6.6 (а).

В експерименті використовувався HeCd лазер ($\lambda=442$ нм). Ближньопольне оптичне зображення зразка являє собою сукупність відбитого від поверхні зразка випромінювання й люмінесцентного випромінювання, відповідного до переходу між рівнями розмірного квантування в InAs точках.

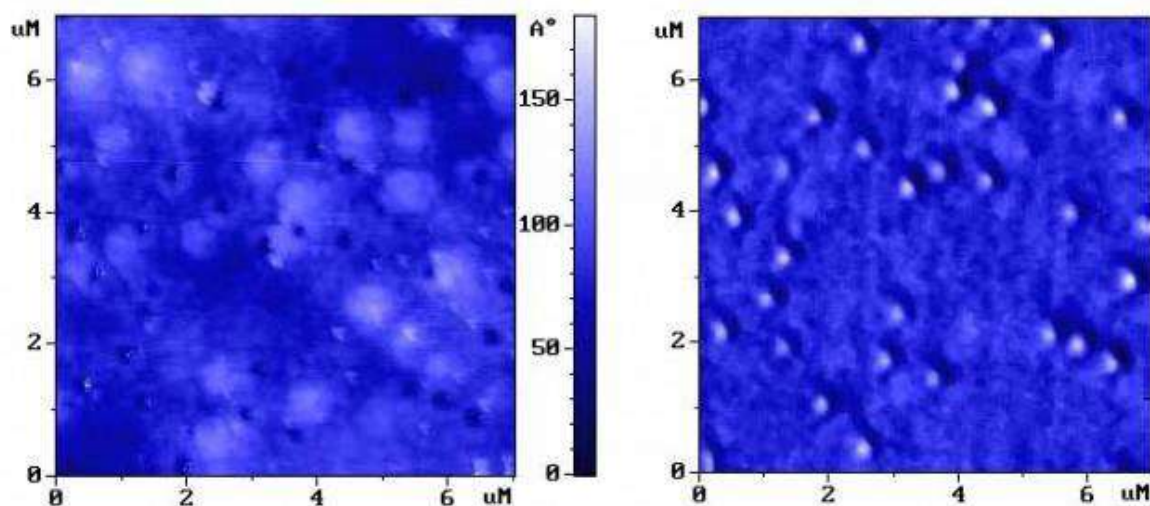


Рисунок 6.7 – «Shear force» АСМ зображення поверхні (ліворуч) і ближньопольне оптичне зображення (праворуч) зразка із квантовими точками InAs

Цікава, але менш розповсюджена схема, у якій збудження структури й приймання ближньопольного випромінювання здійснюються через зонд мікроскопа, наведена на рисунку 6.8.

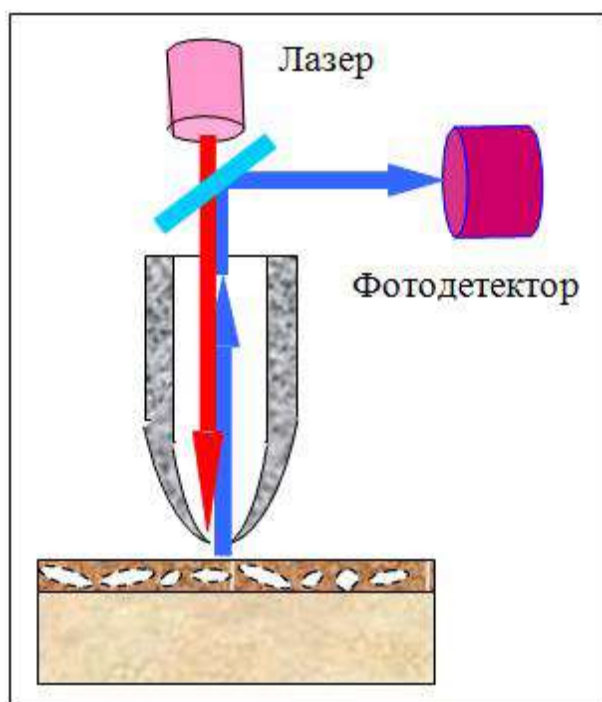


Рисунок 6.8 – Схема БОМ, у якій засвічення зразка й приймання випромінювання здійснюються за допомогою того самого зонда

Таке суміщення ближньопольного джерела із ближньопольним приймачем є досить багатообіцяючим методом, що забезпечують дуже високу просторову роздільну здатність. Однак у даній схемі випромінювання двічі проходить через субхвильовий отвір. Це приводить до того, що приходящий на фотоприймач сигнал має дуже низьку інтенсивність, і потрібні високочутливі методи його реєстрації. Сполучення БОМ з оптичним монохроматором

дозволяє проводити локальні спектроскопічні дослідження зразків. Основні області застосування ближньопольних оптичних мікроскопів – це дослідження локальних оптичних і фотоелектричних властивостей напівпровідникових фоточутливих структур, дослідження біологічних об'єктів, нанотехнологія.

Контрольні питання

1. Який принцип роботи ближньопольних оптичних мікроскопів?
2. Яке явище використовується в основі роботи ближньопольних оптичних мікроскопів?
3. Як визначається контраст на БОМ зображеннях?
4. Поясніть технологію виготовлення зондів для ближньопольної оптичної мікроскопії.
5. Які є конфігурації ближньопольного оптичного мікроскопа?

ТЕМА 7

РЕНТГЕНІВСЬКА ФОТОЕЛЕКТРОННА СПЕКТРОСКОПІЯ

План

- 7.1 Фізичні принципи рентгенівської фотоелектронної спектроскопії.
- 7.2 Якісний аналіз спектрів.
- 7.3 Кількісний аналіз спектрів. Розрахунки інтенсивності.
- 7.4 Кількісний аналіз спектрів. Розрахунок енергії зв'язку.
- 7.5 Апаратура для рентгенівської фотоелектронної спектроскопії.

7.1 Фізичні принципи рентгенівської фотоелектронної спектроскопії

Відмінні риси рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС):

- дослідження приповерхніх шарів. Товщина аналізованого шару визначається середньою довжиною вільного пробігу λ (СДВП) фотоелектронів відносно непружних зіткнень, яка становить $\lambda = 5\text{-}25 \text{ \AA}$ для металів і оксидів і $\lambda = 40\text{-}100 \text{ \AA}$ для органічних матеріалів і полімерів.

- неруйнуючий метод контролю поверхні: рентгенівське випромінювання не спричиняє пошкоджень зразка, що мають місце при іонній і електронній спектроскопії.

- чутливість до локальної електронної густини. Аналіз хімічного складу зразків.

Хімічні зміни спостерігаються й в оже-спектроскопії, однак інтерпретувати їх складніше, оскільки кінетична енергія оже-електронів визначається енергіями трьох рівнів оже-переходу. Методи спектроскопії розсіяння повільних іонів та вторинної іонної мас-спектрометрії прямої інформації про хімічні зміни не дають. Тому РФЕС у цьому сенсі являє собою унікальний інструмент.

Метод заснований на явищі фотоэффекта, тобто поглинанні речовиною рентгенівського випромінювання з енергією $h\nu$ ($h = 6,62 \times 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с} = 6,62 \times 10^{27} \text{ ерг}\cdot\text{с}$ – стала Планка, ν – частота випромінювання) з наступною емісією фотоелектрона.

Рівняння фотоэффекту, отримане Ейнштейном, що являє собою закон збереження енергії, для провідників має такий вигляд (7.1):

$$h\nu = KE + BE_j + \varphi, \quad (7.1)$$

де KE – кінетична енергія фотоелектрона;

BE_j (від англ. binding energy) – енергія зв'язку електрона на електронному рівні j в атомі досліджуваної речовини, відносно рівня Фермі;

φ – робота виходу матеріалу вхідної щілини енергоаналізатора («робота виходу спектрометра»).

З рівняння (7.1) випливає, що рентгенівський квант може збудити будь-

яку атомну оболонку з енергією зв'язку $BE_j < h\nu$, однак відмінність ймовірностей фотоіонізації різних електронних оболонок приводить до неоднакової інтенсивності спектральних ліній.

Після фотоемісії на j -му рівні в атомі виникає вакансія. Такий стан є енергетично невигідним, тому вона заповнюється електроном з більш високого енергетичного рівня k , у результаті чого виділяється енергія, що дорівнює різниці енергій зв'язки двох рівнів $\Delta BE = BE_j - BE_k$.

Ця енергія може бути або виділена у вигляді кванта електромагнітного випромінювання $h\nu = \Delta BE$ (такі електронні переходи називаються випромінювальними), або піти на іонізацію іншого електрона з рівня l за умови $BE_l = \Delta BE$. У результаті останнього процесу, названого оже-переходом за участю трьох електронних рівнів j , k і l , відбувається емісія оже-електрона з кінетичною енергією:

$$KE_{jkl} = BE_j - BE_k - BE_l - \phi. \quad (7.2)$$

У результаті в кінцевому стані після емісії оже-електрона атом перебуває у двічі іонізованому стані, на відміну від кінцевого стану при випромінювальному переході, який є однократно іонізованим. Схематичне зображення початкового й кінцевого станів описаних процесів показано на рисунку 7.1.

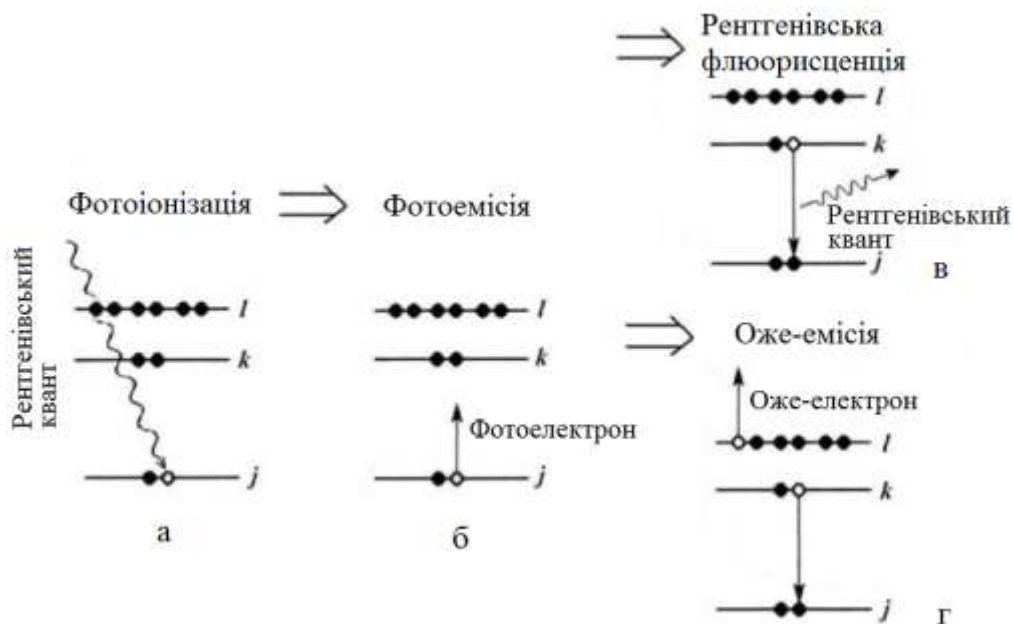


Рисунок 7.1 – Схематичне зображення процесів фотоіонізації (а), фотоемісії (б), рентгенівської флюоресценції (в) і оже-рекомбінації (г)

Схема вимірювання енергії зв'язку в методі РФЕС для металевого зразка представлена на рисунку 7.2. У тому випадку, коли між спектрометром і зразком є електричний контакт, відбувається вирівнювання рівня Фермі у всій системі «зразок-спектрометр» (рис. 7.2, а). Для провідних зразків відлік енергії зв'язки BE проводиться щодо рівня Фермі.

Кінетична енергія фотоелектрона, що залишає зразок, згідно (7.1), становить:

$$KE = h\nu - BE - \varphi, \quad (7.3)$$

де φ – робота виходу матеріалу зразка.

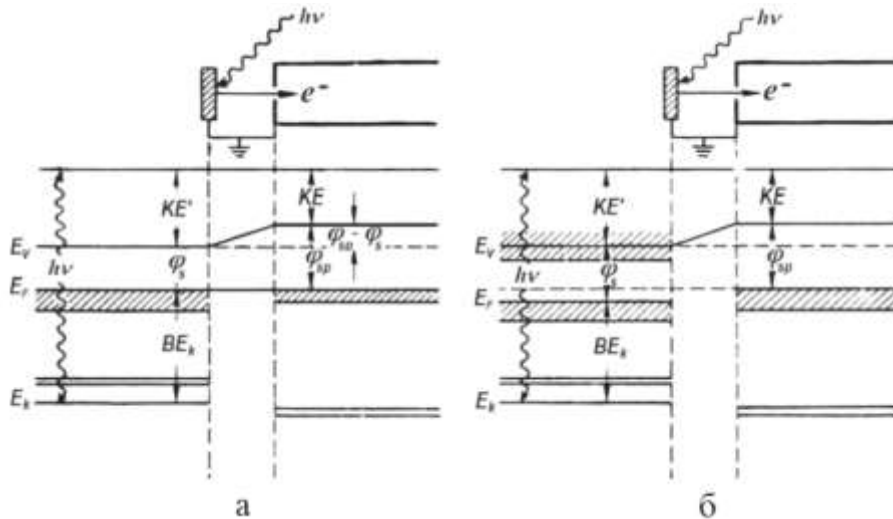


Рисунок 7.2 – Схема вимірювання енергії зв'язку в РФЕС для металевого зразка в контакті зі спектрометром (а) і ізольованого від контакту зі спектрометром (б): $h\nu$ – квант рентгенівського випромінювання, поглинання якого супроводжується фотоіонізацією електронного рівня зразка E_k ; E_F – рівень Фермі зразка; E_v – рівень вакууму; φ_s – робота виходу зразка; φ_{sp} – робота виходу спектрометра; BE_k – енергія зв'язку електрона на рівні E_k , визначена щодо рівня Фермі зразка; KE' – кінетична енергія фотоелектрона, що залишає зразок; KE – кінетична енергія фотоелектрона, що реєструється енергоаналізатором.

Оскільки робота виходу матеріалу вхідної щілини спектрометра φ_{sp} у загальному випадку не дорівнює роботі виходу матеріалу зразка, в області між зразком і вхідною щілиною спектрометра є електричне поле, дія якого на фотоелектрон приводить до зміни його кінетичної енергії. Різниця робіт виходу $\varphi - \varphi_{sp}$ визначає відмінність у положенні рівнів вакууму E_{vac} , тобто рівнів енергії, для яких $KE = 0$, для фотоелектрона на виході зі зразка й на вході в аналізатор спектрометра. Це приводить до того, що вимірювана аналізатором кінетична енергія фотоелектрона KE' відрізняється від значення, обумовленого співвідношенням (7.3), на величину $\varphi - \varphi_{sp}$:

$$\begin{aligned} KE' &= h\nu - BE - \varphi_{sp}, \\ KE' + \varphi_{sp} &= KE + \varphi. \end{aligned} \quad (7.4)$$

Таким чином, енергія зв'язку електрона може бути визначена з вимірюваної аналізатором кінетичної енергії KE' і відомого для спектрометра

значення ϕ_{sp} (яке визначається при калібруванні спектрометра, тобто вимірюванні положення відомої спектральної лінії еталонного зразка, наприклад, лінії золота Au4f_{7/2}):

$$BE = h\nu - KE' - \phi_{sp}. \quad (7.5)$$

У випадку діелектричного або ізолюваного від контакту зі спектрометром зразка (рис. 7.2, б) співвідношення (7.5) стає невірним, оскільки положення рівнів Фермі в матеріалі спектрометра й зразка (для ізолюваного провідного зразка) уже не збігається (для діелектричного зразка поняття рівня Фермі втрачає зміст). До того ж, для таких зразків може мати місце ефект статичної зарядки, що приводить до появи додаткового потенціалу на поверхні зразка. Для визначення положень спектральних ліній у цьому випадку необхідне проведення процедури калібрування за відомою лінією в спектрі.

7.2 Якісний аналіз спектрів

Усі хімічні елементи різняться будовою атома. Вимірюючи енергію зв'язку електронів в атомах досліджуваної речовини (положення спектральних ліній), можна одержати інформацію про електронну структуру атома й, тим самим, ідентифікувати хімічні елементи. З цією метою спочатку одержують так званий оглядовий спектр зразка, тобто повний спектр кінетичних енергій фотоелектронів від $KE = 0$ до $KE = h\nu$, що прописується для економії часу з низькою роздільною здатністю, що й дозволяє визначити енергії зв'язку основних фотоелектронних піків з точністю в кілька електронвольт. Далі для детального аналізу прописують окремі спектральні лінії (частковий спектр) у вузькому інтервалі енергій (звичайно $\pm 5 \div 10$ eV щодо положення піка) з більш високою роздільною здатністю. Будь-який елемент дає одну або більше спектральних ліній. Лінія з максимальною інтенсивністю називається основною і використовується для ідентифікації елемента в спектрі. Особливістю методу РФЕС є неможливість реєстрації в спектрах ліній водню й гелію.

7.2.1 Спектроскопічні позначення рівнів

Стан електрона в атомі може бути описаний чотирма квантовими числами: головним квантовим числом $n = 0, 1, 2, \dots$; орбітальним квантовим числом $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$, що визначають проєкцію вектора орбітального моменту електрона; спіновим квантовим числом $s = \frac{1}{2}$ і квантовим числом j , що визначають величину повного моменту кількості руху електрона.

Спіни, орбітальні й повні моменти окремих електронів в атомі визначають величину сумарного спіну $\vec{S}$, орбітального $\vec{L}$ і повного $\vec{f}$ моменту атома. Існує кілька методів визначення повного моменту атома, що відрізняються способами підсумовування електронних моментів.

Використання того або іншого методу залежить від сили електронної взаємодії в описуваному атомі. Розрізняють два граничні типи електронного зв'язку й відповідних правил підсумовування моментів.

Слабкий зв'язок (LS-зв'язок або рессел-саундерівський зв'язок). Даний тип зв'язку найбільш адекватно описує атоми, у яких взаємодія орбітальних $\vec{l}_1$ і власних $\vec{s}_1$ моментів кількості руху електронів один з одним сильніше, ніж взаємодія моментів $\vec{l}_1$ і $\vec{s}_1$ для кожного електрона окремо. Зв'язок орбітального й спінового моментів у цьому випадку називається слабким і є найпоширенішим у «легких» атомах з номером $Z < 75$. У цьому випадку вектори орбітального й спінового моментів електронів складаються окремо, утворюючи $\vec{L} = \sum_{j=1}^N \vec{l}_j$ вектор сумарного орбітального моменту атома й сумарного спінового моменту атома $\vec{S} = \sum_{j=1}^N \vec{s}_j$ (N – число електронів в атомі). Обидва сумарних моменти векторно складаються в повний момент атома $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$.

Сильний зв'язок ($j-j$ зв'язок). Даний тип зв'язку реалізується, коли взаємодія $\vec{l}_1$ і $\vec{s}_1$ для кожного з електронів сильніша, ніж взаємодія окремо орбітальних і спінових моментів різних електронів між собою. Такий зв'язок існує переважно в «важких» елементах з атомним номером $Z > 75$.

Вектори орбітального й спінового моментів кожного електрона складаються, утворюючи вектор повного моменту електрона $\vec{j}_1 = \vec{l}_1 + \vec{s}_1$. Повний момент атома утворюється додаванням повних моментів усіх електронів $\vec{J} = \sum_{j=1}^N \vec{j}_j$. Метод сильного зв'язку лежить в основі термінології, використовуваної для опису оже- й фотоелектронних спектрів усіх елементів. Існує два основних способи позначення електронних рівнів: спектроскопічне й рентгенівське позначення (табл. 7.1).

Таблиця 7.1 – Рентгенівські й спектроскопічні позначення електронних рівнів

Кількість електронів в оболонці	Квантові числа			Рентгенівський індекс	Спектроскопічне позначення рівня (РФЕС)	Рентгенівське позначення рівня (ОЕС)
	n	l	j			
2	1	0	1/2	1	1s _{1/2}	K
6	2	0	1/2	1	2s _{1/2}	L ₁
		1	1/2	2	2p _{1/2}	L ₂
			3/2	3	2p _{3/2}	L ₃
10	3	0	1/2	1	3s _{1/2}	M ₁
		1	1/2	2	3p _{1/2}	M ₂
			3/2	3	3p _{3/2}	M ₃
		2	3/2	4	3d _{1/2}	M ₄
			5/2	5	3d _{3/2}	M ₅

Спектроскопічні позначення описують стан електрона у вигляді nl_j (де для вказівки орбітального квантового числа l застосовуються латинські букви s, p, d, f тощо для $l = 0, 1, 2, 3, \dots$) і використовується для позначення фотоелектронних ліній у РФЕС. Рентгенівські позначення, засновані на рентгенівських індексах і спочатку введені для рентгенівської емісійної спектроскопії, використовуються для позначення піків оже-електронів як у методі РФЕС, так і в методі ОЕС.

7.3 Кількісний аналіз спектрів. Розрахунки інтенсивності

Інтенсивність рентгенівської фотоелектронної лінії залежить від декількох факторів, що можна представити в наступному вигляді:

$$I = A \cdot B \cdot C, \quad (7.6)$$

де I – інтенсивність (кількість фотоелектронів, що випускаються за одиницю часу);

A – характеристика процесу фотоіонізації (ймовірність іонізації атома рентгенівським випромінюванням);

B – характеристика зразка (довжина вільного пробігу фотоелектронів у зразку);

C – апаратний фактор (реєстрація фотоелектронів, що вилетіли зі зразка). Розглянемо кожну складову.

7.3.1 Характеристика процесу фотоіонізації

Загальна кількість фотоелектронів, що народжуються при іонізації nl оболонки m атомів в об'ємі зразка при його опроміненні рентгенівським випромінюванням з інтенсивністю I_0 є:

$$N = I_0 m \sigma_{nl}. \quad (7.7)$$

Основною характеристикою процесу фотоіонізації, що визначає інтенсивність спектральної лінії, є переріз фотоіонізації.

Переріз фотоіонізації $\sigma_{nl}(h\nu)$ для вільного атома визначається ймовірністю іонізації оболонки атома із квантовими числами n і l при надходженні одного фотона з енергією $h\nu$ на поверхню зразка одиничної площі за одиницю часу.

Переріз фотоіонізації є пропорційним квадрату матричного елемента переходу системи під дією фотона $h\nu$ з початкового (initial) стану $|i\rangle$, описуваного хвильовою функцією ψ_i у кінцевий (final) іонізований стан $|f\rangle$, з хвильовою функцією ψ_f :

$$\sigma_{nl} \sim \left| \langle \psi_f | \hat{H} | \psi_i \rangle \right|^2, \quad (7.8)$$

де $\hat{H}$ – гамільтоніан взаємодії фотона з електроном.

У найпростішому випадку обчислення перерізу проводять в одноелектронному наближенні, записуючи хвильові функції ψ у вигляді детермінанта Слетера (суперпозиції одноелектронних хвильових функцій) і вважаючи, що основний ефект фотоемісії зводиться до збудження електрона зі зв'язаного стану φ_{nl} у вільний стан φ_{ph} , тоді як інші «пасивні» орбіталі залишаються незмінними. У цьому випадку можна записати:

$$\left| \langle \psi_f | \hat{H} | \psi_i \rangle \right|^2 = \left| \langle \varphi_{ph} | \hat{H} | \varphi_{nl} \rangle \right|^2 \cdot \left| \langle \psi_f(N-1) | \hat{H} | \psi_i(N-1) \rangle \right|^2. \quad (7.9)$$

Зневажаючи релаксацією електронної підсистеми в кінцевому стані («заморожені орбіталі») одержимо наступне співвідношення для перерізу фотоіонізації:

$$\sigma_{nl} = \frac{4\pi\alpha a_0^2}{3} h\nu \left| \int \varphi_{ph}^* \vec{r} \varphi_{nl} d\vec{r} \right|^2, \quad (7.10)$$

де α – стала тонкої структури;

a_0 – радіус Бора.

Для одержання перерізу фотоіонізації для всієї nl -підоболонки необхідно провести підсумовування за всіма кінцевими станами і усереднення за всіма орбіталям φ_{nl} (тобто за двома можливими значеннями орбітального моменту фотоелектрона (l) і ($l+1$), що визначаються правилами відбору, і всім значенням магнітних квантових чисел).

На рисунку 7.3 представлені розрахункові залежності перерізу фотоіонізації різних електронних оболонок атомів від атомного номера для ряду елементів при збудженні рентгенівським випромінюванням з енергією 1,5 кеВ.

Загальний переріз фотоіонізації являє собою інтегральну величину за всіма кутами випромінювання фотоелектронів відносно напрямку поширення фотонів. Оскільки енергоаналізатор спектрометра реєструє лише частину фотоелектронів, що випромінюються в напрямку тілесного кута Ω , обумовленого геометрією спектрометра (діаметром вхідної щілини аналізатора електронів, відстанню до зразка й кутом між напрямком розповсюдження фотонів і нормаллю до поверхні зразка (рис. 7.4), необхідно знати кутову залежність фотоемісії.

Дану залежність можна знайти, використовуючи уявлення про диференціальний переріз фотоіонізації, який характеризує $d\sigma_{nl}/d\Omega$ потік фотоелектронів за одиницю часу в тілесний кут Ω :

$$\frac{d\sigma_{nl}}{d\Omega} = \frac{\sigma_{nl}}{4\pi} \left[1 + \frac{1}{2\beta} \left(\frac{3}{2} \sin^2 \theta - 1 \right) \right], \quad (7.11)$$

де β – параметр асиметрії, що приймає значення в інтервалі $-1 \leq \beta \leq 2$;
 θ – кут між напрямками розповсюдження фотона й фотоелектрона.

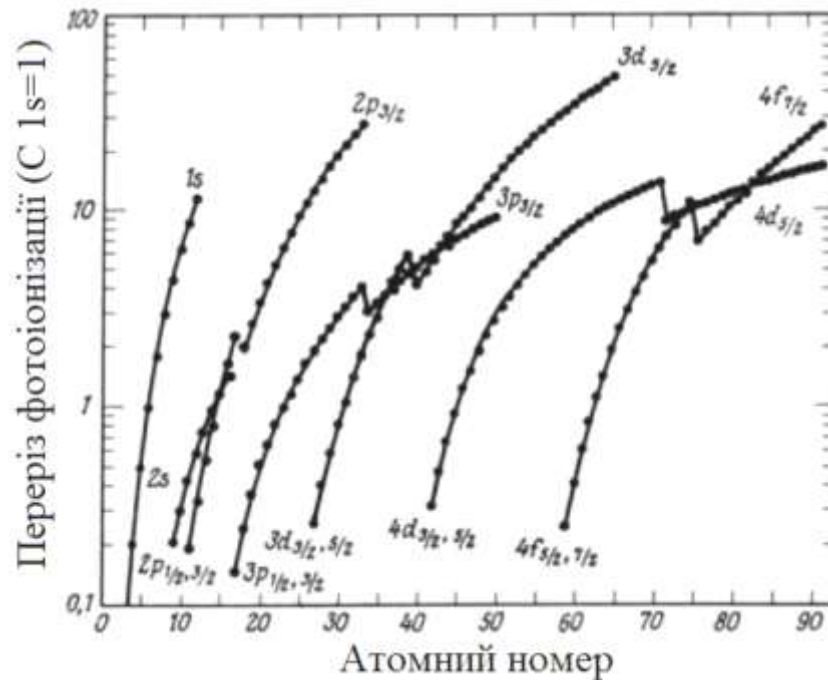


Рисунок 7.3 – Розрахункові залежності нормованого на переріз збудження С 1s перерізу фотоіонізації різних електронних оболонок атомів від атомного номера елемента при збудженні рентгенівським випромінюванням з енергією $h\nu = 1,5$ кеВ. За одиницю прийнятий переріз фотоіонізації оболонки 1s атома вуглецю

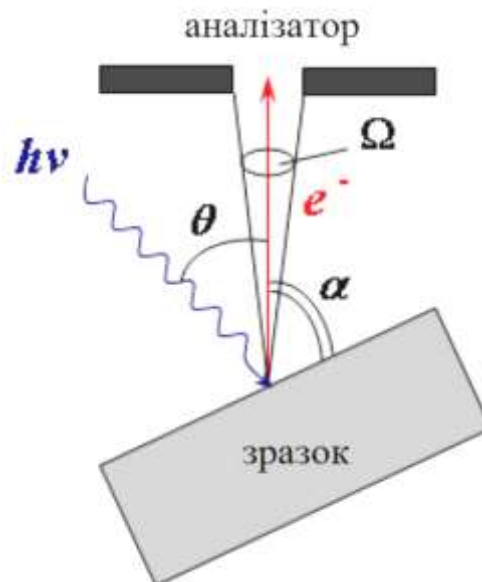


Рисунок 7.4 – Схематичне зображення геометрії спектрометра й зразка при РФЕС: θ – кут між напрямком падаючого рентгенівського випромінювання з енергією $h\nu$ та фотоелектроном, що випромінюється; α – кут повороту зразка відносно вхідної щілини аналізатора; Ω – тілесний кут, у напрямку якого емітовані фотоелектрони, потрапляють у енергоаналізатор

Параметр асиметрії залежить від орбітального моменту, радіальних хвильових функцій електронних орбіталей початкового й кінцевого стану й залежних від кінетичної енергії фотоелектрона фазових зміщень. Значення $\beta > 0$ вказує на те, що максимум інтенсивності фотоелектронів припадає на $\theta = 90^\circ$, а негативні значення β свідчать, що переважає емісія в напрямку, паралельному розповсюдженню фотонів. Для s-оболонки ($l = 0$) величина $\beta = 2$, для p, d, ... оболонок ($l = 1, 2, \dots$) область зміни β визначається нерівністю $1 \leq \beta < 2$. Так, для урану $\beta = 0,86$, а для літію (Li1s) $\beta = 2$.

У підсумку, для характеристики процесу фотоіонізації одержуємо наступне співвідношення (7.12):

$$A = k \frac{\sigma_{nl}}{4\pi} \left[1 + \frac{1}{2\beta} \left(\frac{3}{2} \sin^2 \theta - 1 \right) \right], \quad (7.12)$$

де величина k введена для враховування втрат інтенсивності основного піку фотоелектронів за рахунок сателітів і зазвичай приймає значення $k = 0,8-0,9$.

7.3.2 Характеристика зразка

Даний фактор враховує загальне число породжених з імовірністю σ фотоелектронів і зменшення їх числа за рахунок взаємодії з матеріалом зразка при русі в ньому.

Для напівнескінченного зразка, що складається з різних компонентів, величина:

$$B = c \cdot \lambda, \quad (7.13)$$

де c – атомна концентрація елементів у зразку;

λ – середня довжина вільного пробігу (СДВП) фотоелектронів у зразку.

Величина λ визначається непружними втратами енергії фотоелектронів при русі у твердому тілі. Існують наступні види непружних втрат:

а) втрати, обумовлені розсіюванням фотоелектронів на фононах з характерними значеннями енергії $\Delta E_{ph} \leq 0,01$ eV;

б) втрати, обумовлені розсіюванням фотоелектронів на плазмонах, $\Delta E_{pl} \approx 5 \div 25$;

в) втрати, обумовлені народженням фотоелектроном одночасткових електронних збуджень (перехід електронів з валентної зони в збуджений стан), $\Delta E_{ee} \sim 10$ eV;

г) втрати, обумовлені іонізацією фотоелектроном остовів (збудження остовних електронів), $\Delta E_{ost} = 10 \div 1000$ eV.

Втрати енергії на збудження фононів на 4-5 порядків менше кінетичної енергії фотоелектронів і не можуть дати істотного внеску у визначення довжини вільного пробігу. Переріз же збудження остовних електронів на два порядки менше перерізу збудження плазмонів і валентних електронів. Таким чином, найбільш імовірними процесами є процеси б) та в).

Середня довжина вільного пробігу фотоелектронів $\lambda \sim (n\sigma)^{-1}$ (де n – число атомів розсіювачів, σ – переріз непружного розсіювання фотоелектронів) залежить від атомного номера елементів, зменшуючись зі збільшенням атомного номера елементів у періоді (зліва направо) і збільшуючись у групі (зверху вниз), а також від енергії фотоелектрона. Згідно із загальною теорією непружного розсіювання, залежність перерізу σ від енергії E повинна носити немонотонний характер, зростаючи при малих енергіях внаслідок збільшення ймовірності протікання процесів (а)-(г) і зменшуючись за законом $1/\sqrt{E}$ відповідно до оптичної теореми при більших енергіях. На рисунку 7.5 представлена експериментальна залежність середньої довжини вільного пробігу електронів від їхньої кінетичної енергії в різних матеріалах. Мінімум кривої ($\lambda \sim 5 \text{ \AA}$) припадає на енергію $KE \sim 50 \text{ eV}$, що пояснюється максимальним перерізом плазмонних і одноелектронних збуджень.

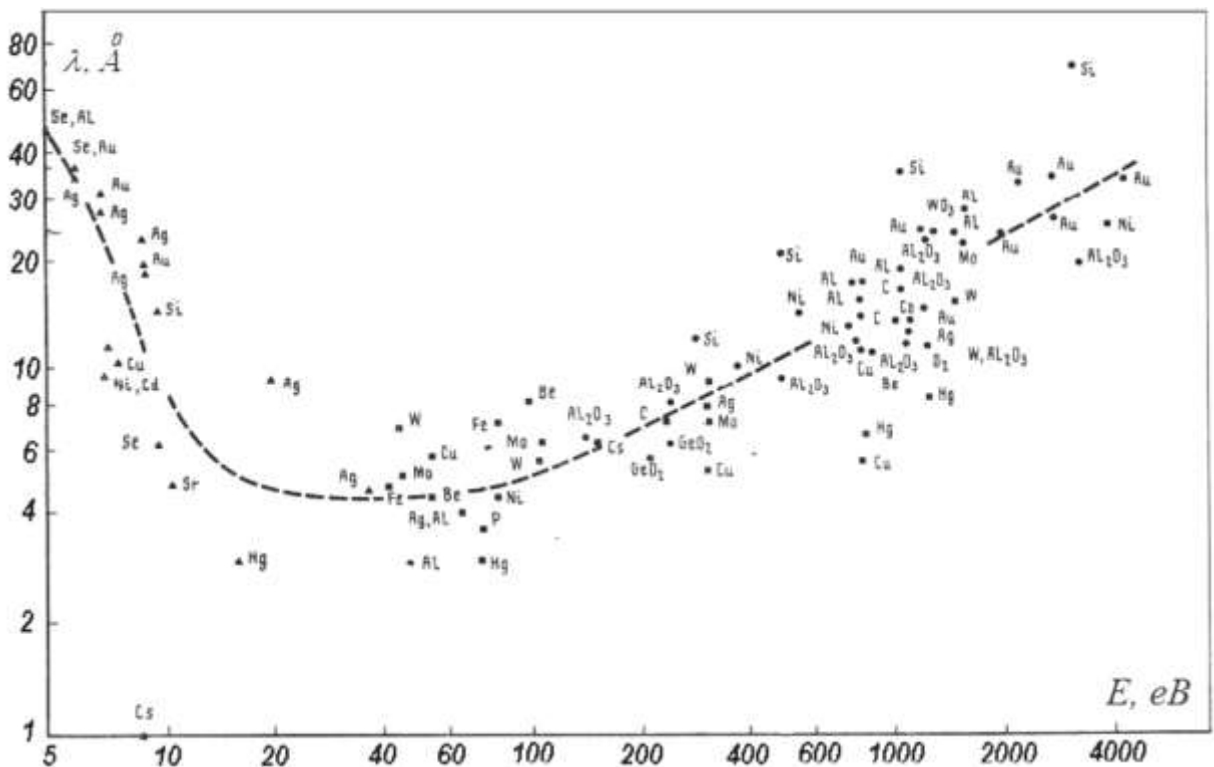


Рисунок 7.5 – Залежність СДВП електронів λ від їхньої кінетичної енергії E

Емпірична крива, що описує дану залежність і показана пунктирною лінією на рисунку 7.5, при малих енергіях ($KE < 20 \text{ eV}$) поводить ся як $\lambda \sim 1/KE^2$, а при більших енергіях ($KE > 100 \text{ eV}$) $\lambda \sim \sqrt{KE}$. Для оцінки величини СДВП основних фотоелектронів з характерними енергіями $KE > 100 \text{ eV}$ може бути використане наступне співвідношення (7.14):

$$\lambda = 1,16 \cdot r^{3/2} KE^{1/2}, \quad (7.14)$$

де r – атомний радіус матеріалу зразка.

Залежність $\lambda(KE)$ на всьому діапазоні енергій може бути описана емпіричним співвідношенням (7.15):

$$\lambda = AKE^{-2} + B \cdot KE^{1/2}, \quad (7.15)$$

де A, B, a і b – константи.

При фіксованій кінетичній енергії електрона довжина його вільного пробігу зменшується зі збільшенням атомного номера Z в одному періоді й зростає при збільшенні Z для елементів в одній групі таблиці Менделєєва. Так, для елементів третього періоду від Na до Si СДВП при кінетичній енергії електронів $KE = 1$ кеВ становить $\lambda(\text{Na}) = 36,5 \text{ \AA}$, $\lambda(\text{Mg}) = 25,1 \text{ \AA}$, $\lambda(\text{Al}) = 20,5 \text{ \AA}$, $\lambda(\text{Si}) = 19,6 \text{ \AA}$, а для елементів другої групи від Mg до Sr $\lambda(\text{Mg}) = 25,1 \text{ \AA}$, $\lambda(\text{Ca}) = 27,6 \text{ \AA}$, $\lambda(\text{Sr}) = 31,7 \text{ \AA}$.

Для експериментального визначення СДВП використовують приймання нанесення суцільної плівки товщиною $d \sim \lambda$ на поверхню зразка. При цьому інтенсивність фотоелектронного піку від матеріалу зразка експоненціально залежить від товщини нанесеної плівки $I = I_0 \cdot \exp(-d/\lambda)$, де $I(d=0) = I_0$ – інтенсивність піку від чистого зразка. Тоді легко показати, що $\lambda = d/\ln(I_0/I(d))$. Таким чином, вимірявши інтенсивності піків I_0 та $I(d)$, або значення I для декількох товщин плівки, а також товщину плівки d (наприклад, за допомогою кварцових вагів або методом зворотного резерфордівського розсіювання), можна визначити СДВП.

Альтернативним варіантом є вимірювання кутової залежності інтенсивності фотоелектронного піку при фіксованій товщині нанесеної плівки $d = \text{const}$. З рисунка 7.6 видно, що при реєстрації фотоелектронів, що рухаються під кутом α до поверхні зразка, довжина пройденого шляху становить $d/\sin \alpha$. У цьому випадку $\lambda = d/(\sin \alpha \cdot \ln(I_0/I(d)))$.

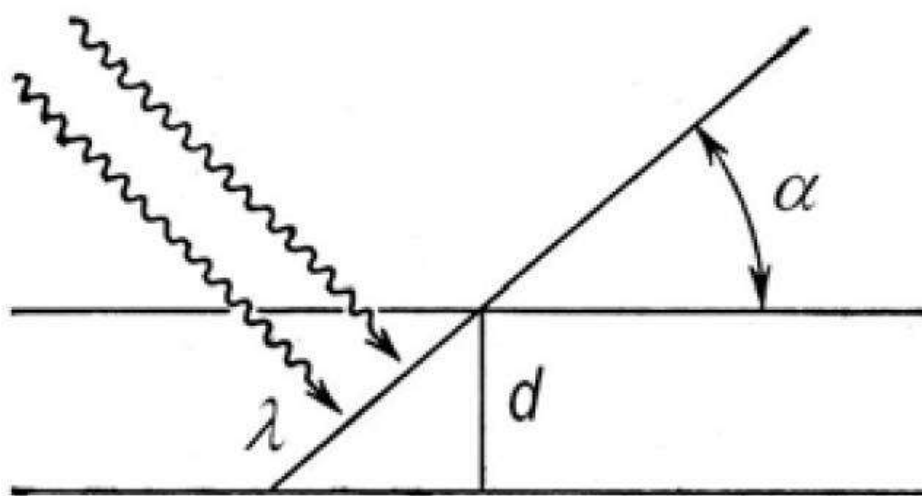


Рисунок 7.6 – Ілюстрація залежності ефективної аналізованої глибини зразка d від кута вильоту фотоелектронів α (λ – середня довжина вільного пробігу електрона в зразку)

У підсумку, фактор B для зразка з нанесеною на його поверхню тонкою плівкою товщини d становить:

$$B = c \cdot \lambda \cdot e^{-d/\lambda}. \quad (7.16)$$

7.3.3 Апаратний фактор

Апаратний фактор ураховує проникну здатність T аналізатора електронів, що представляє собою відношення числа фотоелектронів, що надходять на детектор електронів (на виході аналізатора), до загального числа фотоелектронів, випущених зі зразка в межах тілесного кута Ω , який визначається діаметром вхідної щілини аналізатора й відстанню від неї до зразка (див. рис. 7.4).

Для більш ефективного детектування електронів їх сповільнюють, прикладаючи електричне поле, зменшуючи кінетичну енергію KE_2 електрона на виході з аналізатора (перед влученням у детектор) в $k < 1$ разів:

$$KE_2 = k \cdot KE_1. \quad (7.17)$$

Залежно від способу сповільнення розрізняють два режими роботи енергоаналізатора: режим з постійним коефіцієнтом уповільнення (FRR – fixed retardation rate) і режим з постійною енергією пропускання (FAR – fixed analyzer transmission).

Режим з постійним коефіцієнтом уповільнення (режим FRR). У цьому режимі коефіцієнт уповільнення $k = const$ і енергія $KE_2 \sim KE_1$. Значення k може бути різним залежно від роздільної здатності й збільшення (низьке, середнє, високе). Розгортка спектра в цьому випадку здійснюється зміною потенціалу на обкладках енергоаналізатора. У даному режимі проникна здатність аналізатора пропорційна кінетичній енергії фотоелектрона:

$$T_{FRR} \sim KE_1 \cdot \Omega. \quad (7.18)$$

Отже, інтенсивність спектральних ліній лінійно зростає зі збільшенням кінетичної енергії. Недоліком даного режиму є слабка чутливість до елементів, спектральні лінії яких характеризуються низкою кінетичною енергією.

Режим з постійною енергією пропускання (режим FAR). У цьому випадку енергія електронів на виході з аналізатора $KE_2 = const$, а розгортка по енергії проводиться шляхом зміни коефіцієнта k у процесі реєстрації спектра. Величина KE_2 може різнитися залежно від роздільної здатності й не залежить від збільшення. При цьому проникна здатність аналізатора зворотно пропорційна кінетичній енергії фотоелектрона:

$$T_{FAR} = \frac{KE_2}{KE_1^n} \Omega. \quad (7.19)$$

Тут теоретичне значення показника $n = 1$, а на практиці воно зазвичай становить $n \approx 1/2$. Перевага режиму FAR полягає в досягненні більшої інтенсивності, ніж у FRR при малих значеннях кінетичної енергії.

Крім інтенсивності окремих піків фотоелектронів, режим роботи аналізатора впливає також на форму фону оглядового спектра РФЕС, обумовленого вторинними й непружно розсіяними електронами. Так, при малих значеннях KE інтенсивність фону в режимі FAT ($T \sim 1/KE$) значно більше, ніж у режимі FRR ($T \sim KE$), що затрудняє кількісний аналіз спектральних ліній глибоких основних рівнів у режимі FAT. Як приклад на рисунку 7.7 наведені оглядові спектри чистої міді, отримані у двох режимах роботи аналізатора.

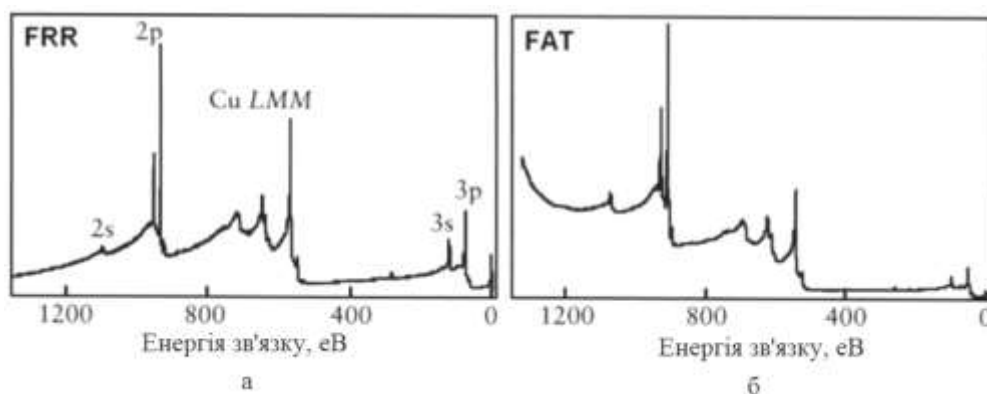


Рисунок 7.7 – Оглядовий фотоелектронний спектр Cu, виміряний у різних режимах роботи напівсферичного аналізатора: а) з постійним коефіцієнтом уповільнення (режим FRR); б) з постійною енергією пропускання (режим FAT)

7.3.4 Вплив геометрії експерименту

У загальному випадку кут між напрямком руху фотоелектронів, що надходять в енергоаналізатор, і поверхнею зразка може бути будь-яким. У тому випадку, коли фотоелектрони вилітають не по нормалі до зразка, розмір аналізованої області поверхні зразка визначається не тільки площею вхідної щілини аналізатора, але й кутом α повороту зразка відносно цієї щілини (див. рис. 7.5), що також впливає на інтенсивність фотоелектронних піків.

З урахуванням цього, апаратний фактор можна представити в наступному вигляді (7.20):

$$C = I_0 \cdot A_0 \sin \alpha T(KE) \cdot F(KE), \quad (7.20)$$

де I_0 – інтенсивність падаючого рентгенівського випромінювання;

$T(KE)$ проникна здатність аналізатора;

$F(KE)$ – ефективність детектора фотоелектронів, що дорівнює відношенню числа електронів, зареєстрованих детектором, до загального числа електронів, що надходять на нього.

7.3.5 Інтенсивність фотоелектронної лінії

У загальному вигляді інтенсивність фотоелектронного піка з урахуванням співвідношень (7.12), (7.16) і (7.20) може бути представлена як:

$$I = I_0 \cdot \frac{A_0}{\sin \alpha} \cdot T(KE) \cdot F(KE) \cdot k \frac{\sigma_{n1}}{4\pi} \left[1 + \frac{1}{2} \beta \left(\frac{3}{2} \sin^2 \theta - 1 \right) \right] \cdot c \cdot \lambda \cdot e^{-\frac{d}{\lambda}}. \quad (7.21)$$

Для проведення кількісного аналізу зразка методом РФЕС, тобто для визначення атомних концентрацій c_i складових його елементів, розглядають співвідношення інтенсивностей основних фотоелектронних ліній елементів, що присутні у зразку. Для прикладу розглянемо двокомпонентний зразок, що складається з атомів елементів 1 і 2. Тоді відношення інтенсивностей їх фотоелектронних ліній у режимі роботи аналізатора FAT з $T \sim 1/KE$ становить:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{c_1 \sigma_1 \left[1 + \frac{1}{2} \beta_1 \left(\frac{3}{2} \sin^2 \theta - 1 \right) \right] \lambda_1 k_1 KE_2}{c_2 \sigma_2 \left[1 + \frac{1}{2} \beta_2 \left(\frac{3}{2} \sin^2 \theta - 1 \right) \right] \lambda_2 k_2 KE_1}. \quad (7.22)$$

Тут ми скоротили всі величини, що залишаються однаковими для даного спектра (I_0 , A_0 , α) і зневажаємо відмінністю ефективності детектування $F(KE)$ і коефіцієнта k , що враховує сателіти. Оцінимо роль величини β , яка може бути різною ($-1 \leq \beta \leq 2$) для оболонок розглянутих елементів. Найбільше можливе значення відношення I_1/I_2 досягається при $\beta = 2$ і $\sin^2 \theta = 1$ і дорівнює $I_1/I_2 = 1,5$. Найменше значення досягається при $\beta = -1$ і $\sin^2 \theta = 1$ і становить $I_1/I_2 = 0,75$. Отже, максимальна помилка в результаті зневаги величиною β (тобто вважаючи $\beta_1 = \beta_2$) складе 50%. Однак на практиці зазвичай вона не перевершує $\sim 20\%$. Для простоти далі ми також зневажимо відмінністю в коефіцієнті $k = 0,8-0,9$.

Тоді вважаючи $\lambda \sim \sqrt{E}$, одержимо просте співвідношення (7.23):

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{c_1 \sigma_1 \sqrt{KE_2}}{c_2 \sigma_2 \sqrt{KE_1}}. \quad (7.23)$$

Якщо на поверхні зразка присутні забруднення (адсорбат) товщиною d , тоді

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{c_1 \sigma_1 \sqrt{KE_2}}{c_2 \sigma_2 \sqrt{KE_1}} \cdot e^{-\left(\frac{d}{\lambda_1} - \frac{d}{\lambda_2} \right)}. \quad (7.24)$$

Позначимо $\lambda_1 = \lambda(KE_1)$, $\lambda_2 = \lambda(KE_2)$. Оскільки товщина адсорбата не

перевищує кілька атомних шарів, то для оцінки візьмемо, $d^{-1} = \lambda_1^{-1} + \lambda_2^{-1}$, звідки

$$d = \frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2}{\lambda_1 + \lambda_2} \approx \frac{\sqrt{KE_1} \sqrt{KE_2}}{\sqrt{KE_1} + \sqrt{KE_2}}. \quad (7.25)$$

Тоді маємо

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{c_1 \sigma_1}{c_2 \sigma_2} \cdot C, \quad (7.26)$$

де

$$C = C(E_1, E_2) = \sqrt{\frac{KE_2}{KE_1}} \cdot e^{\frac{\sqrt{KE_1} - \sqrt{KE_2}}{\sqrt{KE_1} + \sqrt{KE_2}}}.$$

Введемо позначення $\sqrt{(KE_2/KE_1)} = \xi$ та одержимо

$$C = \xi \cdot \exp\left(\frac{1 - \xi}{1 + \xi}\right). \quad (7.27)$$

Оцінимо внесок параметра C при характерних значеннях кінетичних енергій основних електронів $KE \sim 500 \div 1000$ еВ. При $\xi = E_2/E_1 = 1,5$ величина C становить $C = 1,1$, а при $\xi = E_2/E_1 = 2,5$ складає $C = 1,25$. Якщо $KE_1/KE_2 < 2$, то помилка для c_1/c_2 не перевершує $20 \div 30\%$. Отже, внесок цього параметра виявляється відносно малим, і тоді співвідношення (7.26) спрощується:

$$\frac{I_1}{I_2} \approx \frac{c_1 \sigma_1}{c_2 \sigma_2}. \quad (7.28)$$

Відзначимо, що співвідношення (8.28) тим точніше, чим ближче одне до одного значення KE_1 і KE_2 . Звідси

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{I_1}{I_2} \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2} \right). \quad (7.29)$$

Для визначення відносних перерізів фотоіонізації σ_1/σ_2 використовують градувальні криві. Для їхнього одержання вимірюють залежність $I_1/I_2 = f(\sigma_1/\sigma_2)$ для еталонних багатоеlementних зразків з відомими значеннями концентрацій c .

На практиці ж зазвичай використовують так звані значення факторів чутливості S , відомих для основних ліній усіх елементів і пропорційних

перерізу фотоіонізації. У цьому випадку інтенсивність лінії i -го елемента виражається у вигляді $I_i = c_i \cdot S_i$. Значення факторів чутливості, що виражені у відносних одиницях (зазвичай за $S=1$ приймають чутливість до фтору F1s або вуглецю C1s) для ряду елементів представлені в таблиці 7.1.

Таблиця 7.1 – Чутливість деяких елементів

Елемент	Фактор чутливості
F1s	1
Cu2p _{3/2}	4,3
Au4f	1,9
Si2p	0,17

Отже, $c_i = I_i/S_i$, а співвідношення концентрацій двох елементів:

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{I_1/S_1}{I_2/S_2}. \quad (7.30)$$

Відносна атомна концентрація елемента x у багатокомпонентній системі визначається як

$$n_x = \frac{c_x}{\sum_i c_i} = \frac{I_x/S_x}{\sum_i I_i/S_i}, \quad (7.31)$$

7.4 Кількісний аналіз спектрів. Розрахунок енергії зв'язку

Енергія зв'язку ВЕ електрона на рівні j в атомі визначається як різниця повних енергій багатоелектронної системи в початковому (до процесу фотоіонізації) і кінцевому (після фотоіонізації) стані

$$BE_j = E^f(j) - E_i. \quad (7.32)$$

Розрахунок повної енергії багатоелектронної системи являє собою складне завдання, розв'язання якого в загальному випадку можливо лише чисельно за допомогою різних методів. Найбільш простий з них, що дає якісне представлення про процеси, що відбуваються, є метод Хартрі-Фока. У рамках цього методу хвильова функція Ψ для системи з N електронів може бути представлена у вигляді детермінанта Слетера (J. Slater):

$$\psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) & \dots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) & \dots & \chi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \chi_2(\vec{x}_N) & \dots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix}. \quad (7.33)$$

Тут вектор $\vec{x}_i$ позначає набір трьох просторових координат i -го електрона $\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ () і його спин $+\frac{1}{2}$ або $-\frac{1}{2}$, а $\chi_i(\vec{x})$ – одноелектронні хвильові функції («спін-орбіталі»), що являють собою добуток функції яка залежить тільки від просторових координат електрона $\varphi_i = \left(\vec{r}_i\right)$, і функції, що залежить тільки від спіна. У даній спін-орбіталі просторові частини хвильових функцій збігаються для обох напрямків спіну. Детермінант Слетера відображає розподіл $N = 2n$ електронів по N спінорбіталах усіма $N!$ можливими способами. Строго говорячи, представлення хвильової функції у вигляді (7.33) справедливо тільки для систем із заповненими оболонками. Для систем з незаповненими оболонками хвильова функція зазвичай представляється у вигляді суми детермінантів Слетера.

На відміну від прямого добутку одноелектронних хвильових функцій (так звані добутки Хартрі $\psi_H(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = \prod_{i=1}^N \chi_i(\vec{x}_i)$, детермінант Слетера задовольняє принципу асиметричності для ферміонів $\psi(\vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j) = -\psi(\vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i)$. Так, наприклад, для двохелектронної системи хвильова функція буде мати вигляд:

$$\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_1(\vec{x}_1) \cdot \chi_2(\vec{x}_2) - \chi_1(\vec{x}_2) \cdot \chi_2(\vec{x}_1)) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) \end{vmatrix}. \quad (7.34)$$

Із цього співвідношення прямо виводиться заборона Паулі: $\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = 0$, тобто два електрони не можуть займати ту саму спінорбіталь.

Просторові частини одноелектронних хвильових функцій $\varphi_i = \left(\vec{r}\right)$ визначаються з рівнянь Хартрі-Фока. Гамільтоніан системи з N електронів і M ядер із зарядом Z має вигляд (7.35):

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \Delta_i - \sum_{i=1}^N \sum_{l=1}^M \frac{Z_l e^2}{r_{il}} + \sum_{k>j} \frac{e^2}{r_{kj}} + \sum_{l>m} \frac{Z_l Z_m e^2}{r_{lm}}. \quad (7.35)$$

Тут перший член описує кінетичну енергію електронів (оператор Лапласа $\Delta = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$, другий – енергію кулоновського притягання електронів і ядер, а третій і четвертий – кулонівську енергію відштовхування електронів і ядер відповідно. У цьому випадку рівняння Хартрі-Фока можуть бути записані у вигляді (7.36):

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \sum_{l=1}^M \frac{Z_l e^2}{r_{1l}} \right] \varphi_i(\vec{r}_1) + \sum_{k=1}^n [2J_k - K_k] \varphi_i(\vec{r}_1) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}_1), \quad (7.36)$$

де

$$J_k \varphi_i(\vec{r}_1) = \int \varphi_k^*(\vec{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_i(\vec{r}_1) \varphi_k(\vec{r}_2) d\vec{r};$$

$$K_k \varphi_i(\vec{r}_1) = \int \varphi_k^*(\vec{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_i(\vec{r}_2) \varphi_k(\vec{r}_1) d\vec{r}.$$

Після знаходження самоузгодженого рішення системи рівнянь (7.36) можна визначити величини одноелектронних орбітальних енергій ε_i за формулою (7.37):

$$\varepsilon_i = \varepsilon_i^{HF} \equiv \varepsilon_i^o + \sum_{k=1}^n [2J_k - K_k], \quad (7.37)$$

де ε_i^o – рішення рівняння $H^0 \varphi_i(\vec{r}_1) = \varepsilon_i^o \varphi_i(\vec{r}_1)$ з гамільтоніаном

$$H^0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \sum_{l=1}^M \frac{Z_l e^2}{r_{1l}},$$

а J_{ik} і K_{ik} – кулонівські та обмінні інтеграли, відповідно

$$J_{ik} = \langle \varphi_i | J_k | \varphi_i \rangle = \iint \varphi_i^*(\vec{r}_1) \varphi_k^*(\vec{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_i(\vec{r}_1) \varphi_k(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2;$$

$$K_{ik} = \langle \varphi_i | K_k | \varphi_i \rangle = \iint \varphi_i^*(\vec{r}_1) \varphi_k^*(\vec{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_i(\vec{r}_2) \varphi_k(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2.$$

Загальна енергія системи в початковому стані не дорівнює сумі одноелектронних значень енергій:

$$E^i = \langle \psi^i | H | \psi^i \rangle = 2 \sum_{i=1}^n \varepsilon_i^o + \sum_{i,k=1}^n [2J_{ik} - K_{ik}]. \quad (7.38)$$

Відзначимо, що в це співвідношення не включений адитивний член, що описує ядерне відштовхування.

Обчислення енергії системи в кінцевому стані, тобто після фотоіонізації, являє собою більш складне завдання, оскільки утворення дірки призводить до зміни одноелектронних хвильових функцій $\varphi_i(\vec{r})$, що входять у співвідношення для Ψ_f (релаксації електронної підсистеми). Для спрощення завдання зазвичай використовують теорему Купманса (Koopmans), яка є справедливою за умови, що одноелектронні хвильові функції системи в початковому стані збігаються з відповідними одноелектронними хвильовими функціями системи в

кінцевому стані. Фізично це означає відсутність релаксації електронної системи. У цьому випадку співвідношення для енергії системи в кінцевому стані може бути отримане з формули (7.38) виключенням членів, пов'язаних з одним із двох електронів на j -й оболонці:

$$E^f(j) = \varepsilon_i^0 + 2 \sum_{i \neq j}^n \varepsilon_i^0 + \sum_{i,k=1}^n [2J_{ik} - K_{ik}] - \sum_{i=1}^n [2J_{ij} - K_{ij}] \quad (7.39)$$

Тоді, згідно (7.32), енергія зв'язку електрона на j -оболонці може бути представлена у вигляді (7.40):

$$BE_j = -\varepsilon_i^0 - \sum_{i=1}^n [2J_{ij} - K_{ij}] = -\varepsilon_i^{HF}, \quad (7.40)$$

що і є змістом теореми Купманса. При виводі цього співвідношення передбачалося, що ядра при фотоіонізації не змінюють своїх положень, оскільки період коливань ядер ($\sim 10^{13}$ с) набагато більше часу фотоіонізації ($\sim 10^{16} \div 10^{15}$ с, див. нижче). Слід зазначити, що теорема Купманса не виконується для частково заповнених оболонок перехідних металів, де енергія зв'язку електрона суттєво залежить від заповнення інших станів.

Розглянутий метод визначення енергії зв'язку є справедливим тільки в тому випадку, коли процесами електронної релаксації можна зневажити, тобто коли характерний час релаксації τ_{rel} значно більше часу процесу фотоіонізації τ_{phi} . У зворотному випадку, коли $\tau_{rel} \leq \tau_{phi}$, система буде релаксувати у процесі іонізації. Тому в якості одноелектронних орбіталей і значень енергії краще використовувати орбіталі й енергії, що одержуються розв'язанням відповідної задачі для іонного стану.

Перший метод визначення ВЕ названий у літературі методом А (адіабатичне наближення, або метод «заморожених» орбіталей), а другий – методом В (наближення раптового збурювання). Порівняння розрахункових значень із експериментальними показує (рис. 7.8), що для ls електронів кращий збіг з експериментом дають результати, отримані методом В. Це означає, що для остовних електронів час релаксації менше або порівняний із часом іонізації. У той же час для зовнішніх орбіталей кращий збіг з експериментом дає метод А.

Розглянемо характерні часи процесів, що супроводжують фотоемісію. Час фотоіонізації τ_{phi} можна оцінити як $\tau_{phi} \sim a/v_e \sim (1 \div 2) \cdot 10^{-17}$ с ($a \sim 2$ Å – характерний розмір атома, $v \sim 10^9$ см/с – швидкість фотоелектрона з кінетичною енергією $KE = 300 \div 1200$ еВ при фотоіонізації остовного рівня з енергією зв'язку $BE = 50 \div 950$ еВ квантом рентгенівського випромінювання $h\nu = 1253,6$ еВ). Відгук електронної системи на появу остовної дірки призводить до релаксаційних процесів, які можна умовно розділити на дві складові: внутрішньоатомну (intraatomic relaxation) і міжатомну (extraatomic або interatomic relaxation) релаксацію.

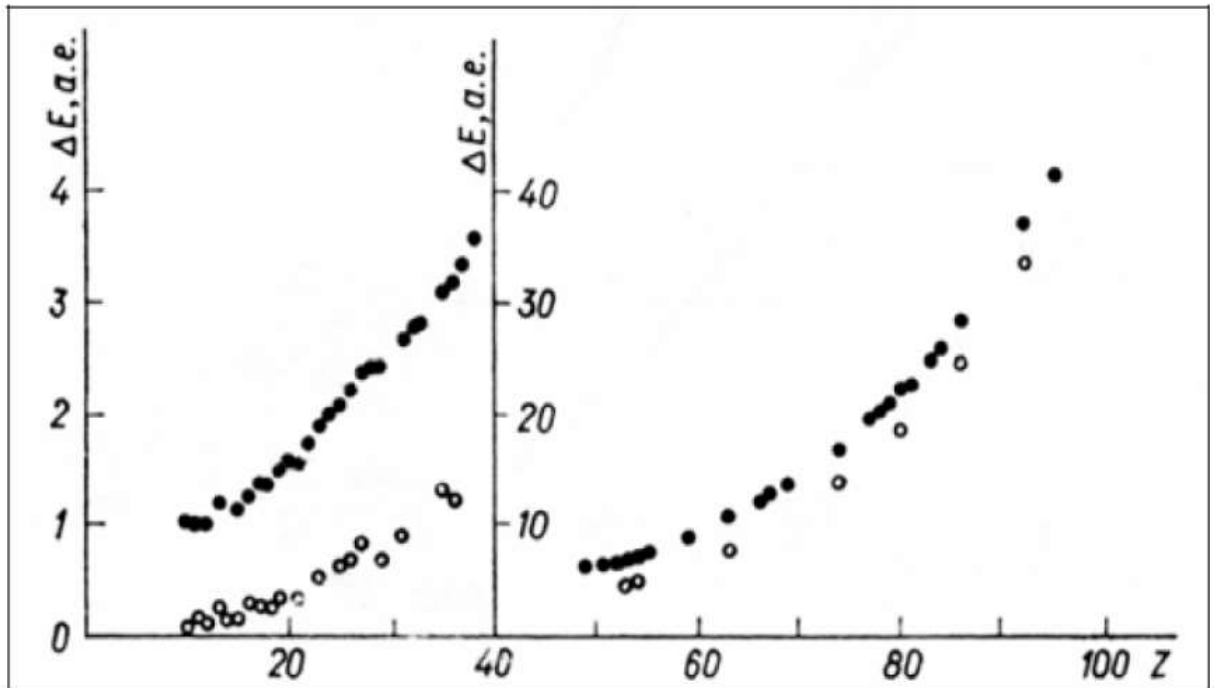


Рисунок 7.8 – Залежність різниці ΔE між теоретичними значеннями енергії зв'язку ls електронів, обчислена методами А(●) і В(○) та відповідними експериментальними значеннями, від атомного номера елемента Z . Як видно, для глибоких основних рівнів метод В дає більш точний збіг з експериментальними даними

Внутрішньоатомна релаксація обумовлена відгуком локалізованих електронів іонізованого атома й може бути умовно розглянута як збільшення локальної електронної щільності близько даного атома, у той час як міжатомна релаксація обумовлена перерозподілом електронного заряду у всьому твердому тілі. Очевидно, що міжатомна релаксація найбільш чутлива до електронної структури речовини: вона більш яскраво виражена в металах і відсутня в ізолюваних атомах газу. Характерні часи внутрішньоатомної й міжатомної релаксації можна оцінити як $\tau_r^{in} \leq a/v \sim 10^{-16}$ с і $\tau_r^{ex} \leq d/v_F \sim 10^{-15}$ с відповідно ($v_F \approx 10^8$ см/с – швидкість електрона на рівні Фермі, $d \sim 10 \div 30$ Å – характерний розмір кластера).

Наступним процесом є процес рекомбінації остовної дірки зовнішнім електроном (випромінювальна рекомбінація або оже-рекомбінація), що визначає характерний час життя остовної дірки. Даний час τ_h можна оцінити з принципу невизначеності: $\tau_h \sim \hbar/\gamma \sim 10^{-15}$ с ($\gamma \sim 0,5$ еВ – власна ширина спектральної лінії). Так, час життя дірки на остовному рівні $2p$ перехідних металів, головним чином, визначається $L_{23}M_{45}M_{45}$ оже-переходом (наприклад, для Cr відношення ймовірностей P оже- і випромінювального переходів становить $P_{auger}/P_{rad} = 3 \times 10^{-3}$, а час життя остовної дірки $\tau_h = 1/P_{auger} \approx 1,9 \times 10^{-15}$ с).

Таким чином, ієрархію характерних часів процесів, що супроводжують фотоіонізацію, можна представити у вигляді (7.41):

$$\tau_{phi} < \tau_r^{in} < \tau_r^{ex} \sim \tau_h. \quad (7.41)$$

Процес релаксації обумовлений тим, що стан електронної системи з неекранованою остовною діркою не має мінімальної потенціальною енергії. Екранування дірки електронами призводить до зниження загальної енергії системи, тому є енергетично вигідним процесом. Різниця повної енергії системи до та після процесу релаксації називають енергією релаксації. Відповідно до поділу процесів релаксації на внутрішню й міжатомну, енергію релаксації R також умовно представляють у вигляді суми енергії внутрішньоатомної й міжатомної релаксації: $R = R^{in} + R^{ex}$.

Енергія, що виділилась в процесі релаксації, може бути унесена вилітаючим фотоелектроном, що призведе до збільшення його кінетичної енергії й відповідному зменшенню вимірюваної РФЕС енергії зв'язку на величину R :

$$BE_j = hv - KE_j - \varphi = -\varepsilon_j^{HF} - R_j. \quad (7.42)$$

Тут $-\varepsilon_j^{HF}$ енергія зв'язку електрона на рівні j , отримана методом Хартрі-Фока в наближенні «заморожених» орбіталей (без урахування релаксації), а R_j – енергія релаксації електронної системи у відповідь на утворення дірки на рівні j у результаті фотоіонізації. Схематично даний процес представлений на рисунку 7.9.

Повна енергія E системи (атома – у початковому стані та іона – у кінцевому стані) схематично представлена в залежності від параметра, що характеризує стан системи, описуваний його хвильовою функцією Ψ . У наближенні «заморожених орбіталей» хвильові функції системи (атома) при фотоіонізації не змінюються, і повна енергія системи збільшується на величину $E_{at}^f - E_{at}^i = E^A = -\varepsilon_j^{HF}$. Релаксація електронної підсистеми призводить до зміни хвильових функцій і переходу системи в стан, що відповідає мінімуму повної енергії іона E_{ion}^f .

Різниця енергій системи в початковому й кінцевому стані після релаксації становить $E_{ion}^f - E_{at}^f = E^B = E^A - R_j = -\varepsilon_j^{HF} - R_j$.

У якості пояснення до терміна «енергія релаксації» скористаємося наступним представленням про енергію зв'язку. Згідно (7.32), запишемо енергію зв'язку електрона на рівні j у вигляді різниці повної енергії багатоелектронної системи в початковому стані (з N_j електронами на остовному рівні j) і кінцевому стані (з $N_j - 1$ електронами):

$$BE_j = E^f - E^i = E(N_j - 1) - E(N_j) \quad (7.43)$$

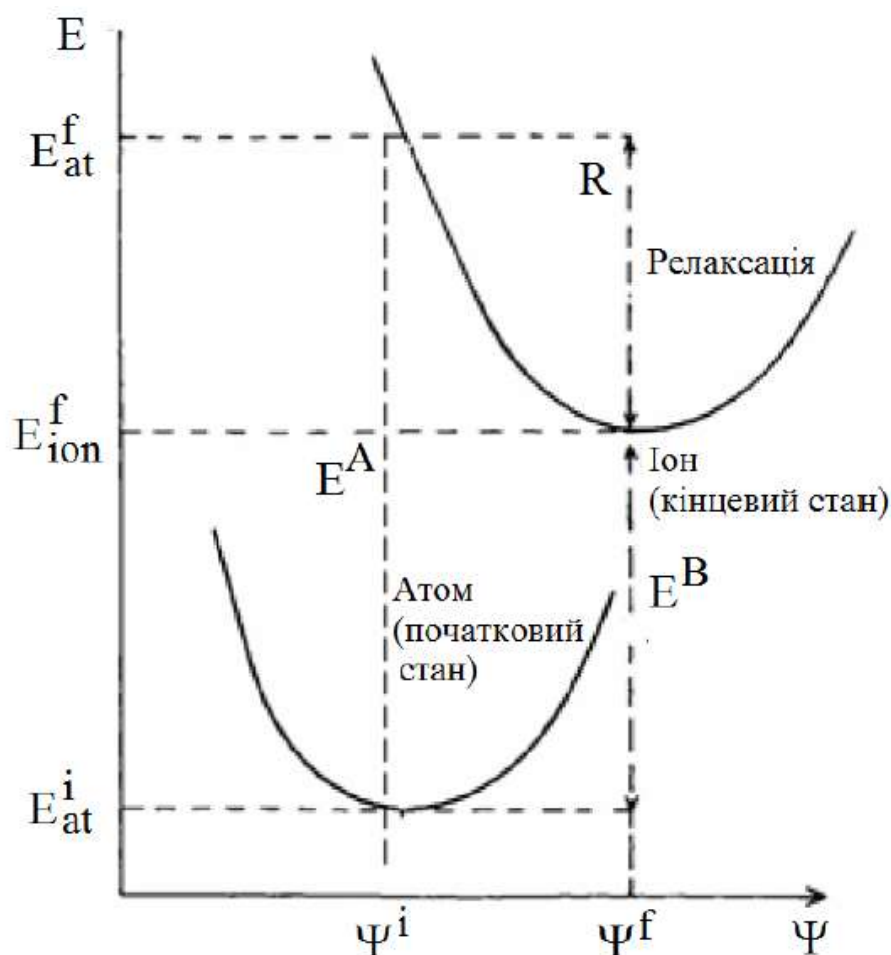


Рисунок 7.9 – Схематична залежність енергії електронної системи E від параметра, що характеризує її стан, що описується хвильовою функцією Ψ : E_{at}^i – енергія системи в початковому стані (до фотоіонізації); E_{at}^f – енергія системи в кінцевому (іонізованому) стані до релаксації; E_{ion}^f – енергія системи в кінцевому стані після релаксації; R – енергія релаксації; E_A і E_B – енергії зв'язку, що визначаються в наближенні заморожених орбіталей і раптового збурювання, відповідно

Розкладемо повну енергію системи як функцію числа електронів у ряд Тейлора в точці $E(N_j - \delta N_j)$, де $\delta N_j \ll N_j$:

$$E(N_j - \delta N_j) \approx E(N_j) - \frac{\partial E}{\partial N_j} \delta N_j + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial N_j^2} (\delta N_j)^2 + \dots \quad (7.44)$$

Оскільки частинна похідна повної енергії по числу заповнення рівня j являє собою орбітальну енергію ε_j електрона на даному рівні $\partial E / \partial N_j$, то при $\delta N_j = 1$ з (7.43) і (7.44) випливає

$$BE_j = -\varepsilon_j + \frac{1}{2} \frac{\partial \varepsilon_j}{\partial N_j} + \dots \quad (7.45)$$

Порівнюючи співвідношення (7.45) і (7.42) видно, що другий доданок у співвідношенні (7.45), що є енергією релаксації, можна інтерпретувати як зміну енергії електрона на рівні j внаслідок зменшення на одиницю загального числа електронів у системі (тобто іонізації).

Відзначимо, що внесок енергії релаксації у вимірювану РФЕС енергію зв'язку електрона в атомі обумовлений особливістю методики РФЕС, а саме – необхідністю виривання електрона з атома для вимірювання його енергії зв'язку. У первинному ж, зв'язаному стані електрона в атомі його енергія зв'язку не включає величину енергії релаксації. Однак така специфіка методу РФЕС має й свої переваги, оскільки дозволяє досліджувати процеси електронного екранування у твердому тілі. Наприклад, відомо, що електронна структура нанокластерів металу еволюціонує зі зменшенням числа атомів у кластері, переходячи від безперервної зони металу до дискретних рівнів ізолюваного атома. Очевидно, що зміна електронної структури впливає на процеси електронної релаксації. Дійсно, експериментально було виявлено, що енергія релаксації в кластері металу зменшується при зменшенні його розміру, що відображає факт ослаблення міжатомної релаксації й електронного екранування аж до переходу в неметалічний стан.

Окрім релаксаційних ефектів на величину енергії зв'язку також впливають кореляційні й релятивістські ефекти, що не враховуються в методі Хартрі-Фока. З урахуванням поправок на ці ефекти співвідношення для енергії зв'язку електрона на рівні j в атомі може бути презентовано у вигляді (7.46):

$$BE_j = -\varepsilon_j^{HF} - R_j + \Delta E^{corr} + \Delta E^{rel}, \quad (7.46)$$

де ΔE^{corr} і ΔE^{rel} – різниця електрон-електронних кореляційних і релятивістських енергій для початкового й кінцевого станів системи. Для відображення характерного порядку величин у співвідношенні (7.46) приведемо їхні значення, розраховані для рівня O_{1s} молекули води: $-\varepsilon_j^{HF} = 559,5$ еВ, $R = 20,4$ еВ, $\Delta E^{corr} = 0,5$ еВ і $\Delta E^{rel} = 0,4$ еВ. Таким чином, кореляційні й релятивістські поправки становлять $\sim 0,1\%$ від значення BE . Згідно з оцінками, основну частину енергії релаксації становить енергія внутрішньоатомної релаксації, а енергія міжатомної релаксації не перевищує одиниці електронвольт.

7.5 Апаратура для рентгенівської фотоелектронної спектроскопії

Блок-схема установки для РФЕС представлена на рисунку 7.10. Основними елементами спектрометра є, поміщені в камеру надвисокого вакууму, джерело рентгенівського випромінювання (рентгенівська гармата), енергоаналізатор електронів і детектор електронів, а також електронний модуль реєстрації спектрів і керування режимами роботи спектрометра. Далі розглянемо докладно кожний із зазначених елементів.

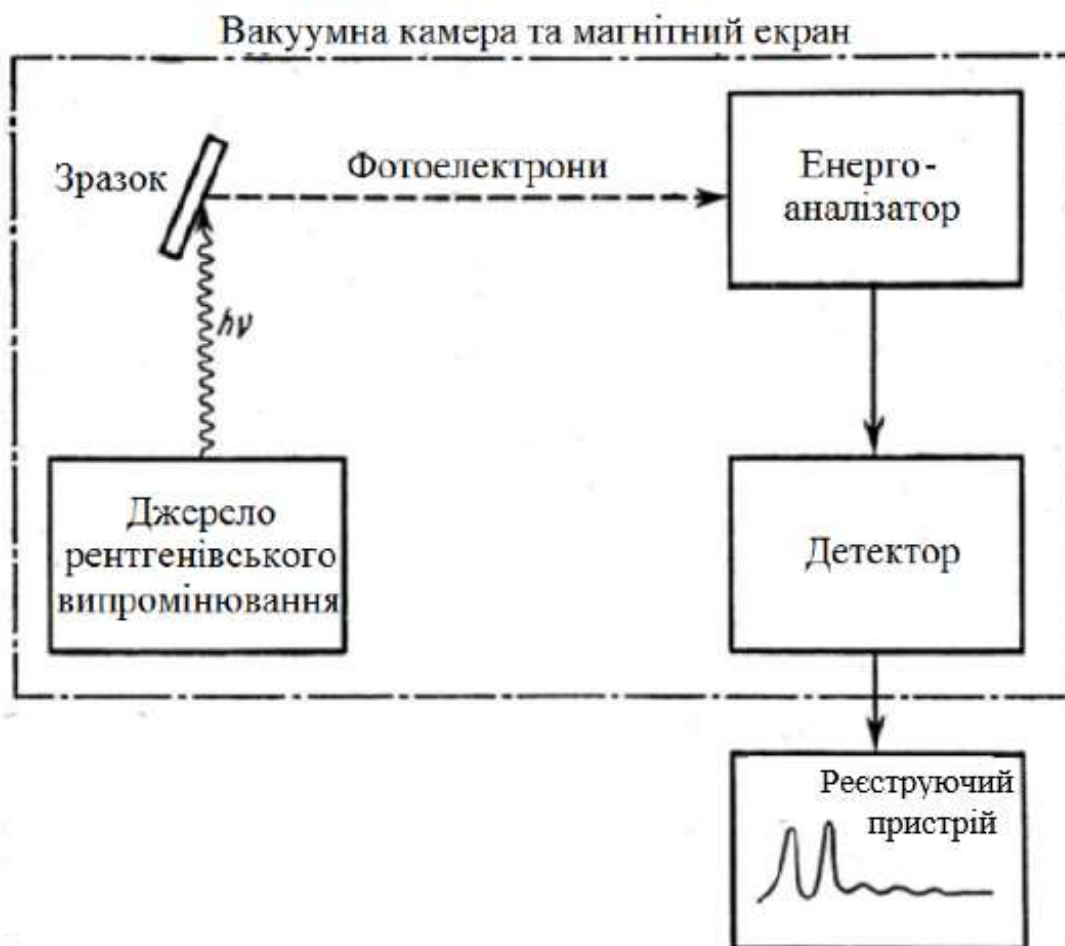


Рисунок 7.10 – Блок-схема основних елементів рентгенівського фотоелектронного спектрометра

7.5.1 Джерело рентгенівського випромінювання

Схема рентгенівського джерела представлена на рисунку 7.11. Пристрій складається з катода й анода. Катод являє собою нитку розжарювання та є джерелом електронів, що працює на ефекті термоелектронної емісії. Різниця потенціалів, що прикладається між катодом і анодом, прискорює електрони, гальмування яких у матеріалі анода супроводжується емісією гальмівного й характеристичного рентгенівського випромінювання.

Гальмівне рентгенівське випромінювання характеризується безперервним енергетичним спектром у межах $0 < h\nu \leq E_e$, де $E_e = mv^2/2$ кінетична енергія електронів, що гальмуються.

Максимум інтенсивності гальмівного випромінювання припадає приблизно на половину максимальної енергії (рис. 7.12), а сама інтенсивність визначається струмом емісії катода, прискорюючою напругою між катодом і анодом і матеріалом анода.

Характеристичне рентгенівське випромінювання виникає внаслідок іонізації електронним ударом основних електронних рівнів атомів матеріалу анода й наступних процесів випромінювальної рекомбінації. При цьому енергія рентгенівського випромінювання визначається різницею енергій зв'язків рівнів, що беруть участь у переході (рис. 7.13).

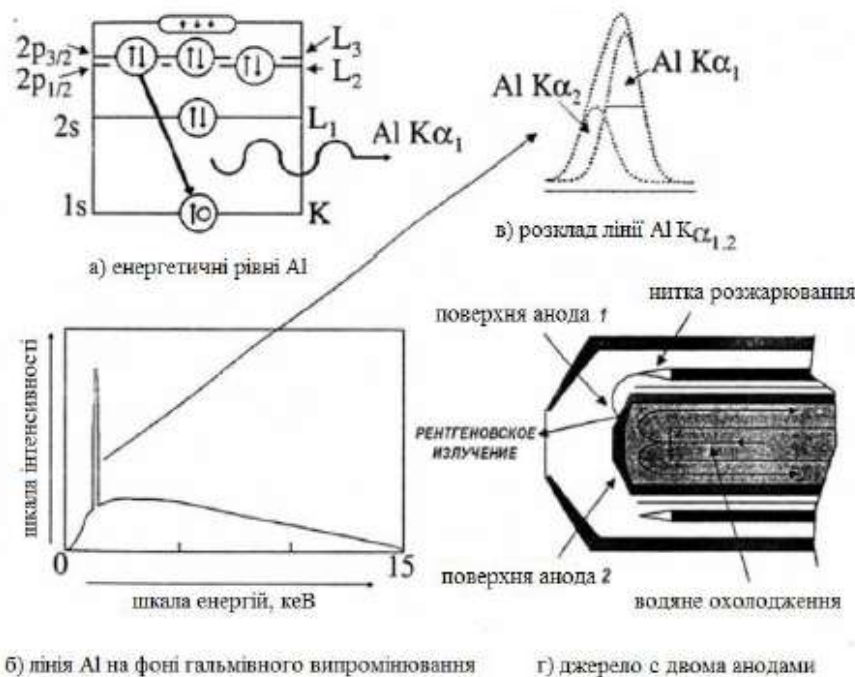


Рисунок 7.11 – Обладнання й принцип роботи рентгенівського джерела:

а) діаграма енергетичних рівнів Al, що ілюструє випромінювальний перехід електрона із заповненого рівня $2p$ на вільний рівень $1s$ з емісією характеристичного рентгенівського випромінювання $AlK\alpha$; б) спектр випромінювання рентгенівського джерела, що складається з вузької лінії характеристичного рентгенівського випромінювання на широкому фоні гальмівного рентгенівського випромінювання; в) спектр лінії $K\alpha$ характеристичного рентгенівського випромінювання, розкладений на дві компоненти $Al K\alpha_1$ і $Al K\alpha_2$, що відповідають переходам з рівня $2p_{1/2}$ і $2p_{3/2}$ і віддалені один від одного на $\sim 0,43$ еВ, що призводить до сумарної ширини рентгенівської лінії $\sim 0,85$ еВ при ширині кожної з компонентів $\sim 0,5$ еВ; г) схематичне зображення перерізу подвійного анода рентгенівського джерела

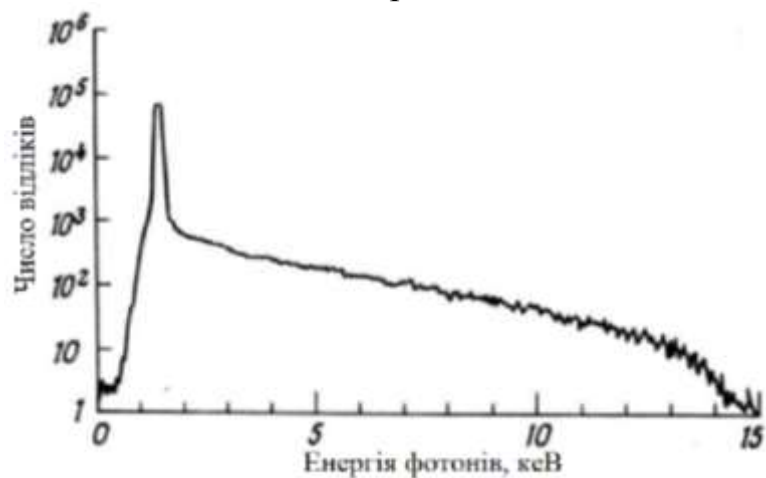


Рисунок 7.12 – Рентгенівський емісійний спектр Al анода, що бомбардується електронами з кінетичною енергією 15 кеВ, та складається з лінії характеристичного випромінювання $Al K\alpha$ з енергією $\sim 1,5$ кеВ і широкого спектра гальмівного випромінювання

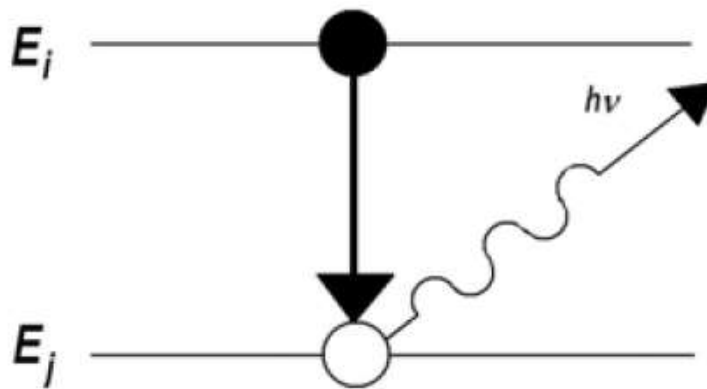


Рисунок 7.13 – Схема випромінювального переходу з емісією характеристичного рентгенівського випромінювання

Коефіцієнт корисної дії перетворення енергії швидких електронів в енергію характеристичного рентгенівського випромінювання становить $\sim 1\%$ внаслідок малої ймовірності випромінювальних переходів у порівнянні з безвипромінювальними. Наслідком малого ККД також є нагрівання анода. З цієї причини усередині анода виконується канал для водяного охолодження. Величина $h\nu$ у загальному випадку тим більше, чим більше атомний номер елемента матеріалу анода, однак збільшення енергії випромінювання супроводжується розширенням лінії $W_{h\nu}$, що знижує роздільну здатність спектрометра.

Оскільки в рентгенівському спектрі емісії анода присутнє як гальмівне, так і характеристичне випромінювання, необхідно здійснити фільтрацію спектра, залишивши лише найбільш інтенсивну лінію характеристичного випромінювання. Для обрізання хвоста спектра гальмівного випромінювання між анодом і зразком встановлюють спеціальну сітку-анод («вікно»), яка поглинає частину рентгенівського випромінювання, а також затримує електрони, розсіяні на аноді. Матеріал вікна залежить від енергії характеристичного випромінювання, що визначається матеріалом анода. Так, для магнієвого джерела з лінією $Mg\ K_{\alpha}$ ($h\nu = 1253,6\text{ eV}$) використовують алюмінієве вікно. Інтенсивність випромінювання, що пройшло крізь вікно визначається співвідношенням (7.47):

$$I = I_0 e^{-\rho\chi(h\nu)z}, \quad (7.47)$$

де I_0 – інтенсивність падаючого випромінювання;

ρ – густина матеріалу вікна;

z – товщина вікна;

$\chi(h\nu)$ – масовий коефіцієнт поглинання.

Залежність коефіцієнта поглинання від енергії випромінювання схематично показана на рисунку 7.14. Пік поглинання на енергії $h\nu = 1486,6\text{ eV}$ обумовлений іонізацією оболонки $Al\ 1s$. Таким чином, вікно «вирізає» з рентгенівського спектра випромінювання в області енергій $h\nu > 1486,6\text{ eV}$. Насправді певне ослаблення інтенсивності відбувається й для енергій

$h\nu < 1486,6$ еВ, тому вікно повинне бути досить тонким. Зазвичай з цією метою використовують фольгу товщиною кілька сотень мікрон. Крім алюмінію, у якості матеріалу вікна можна також використовувати берилієву фольгу.

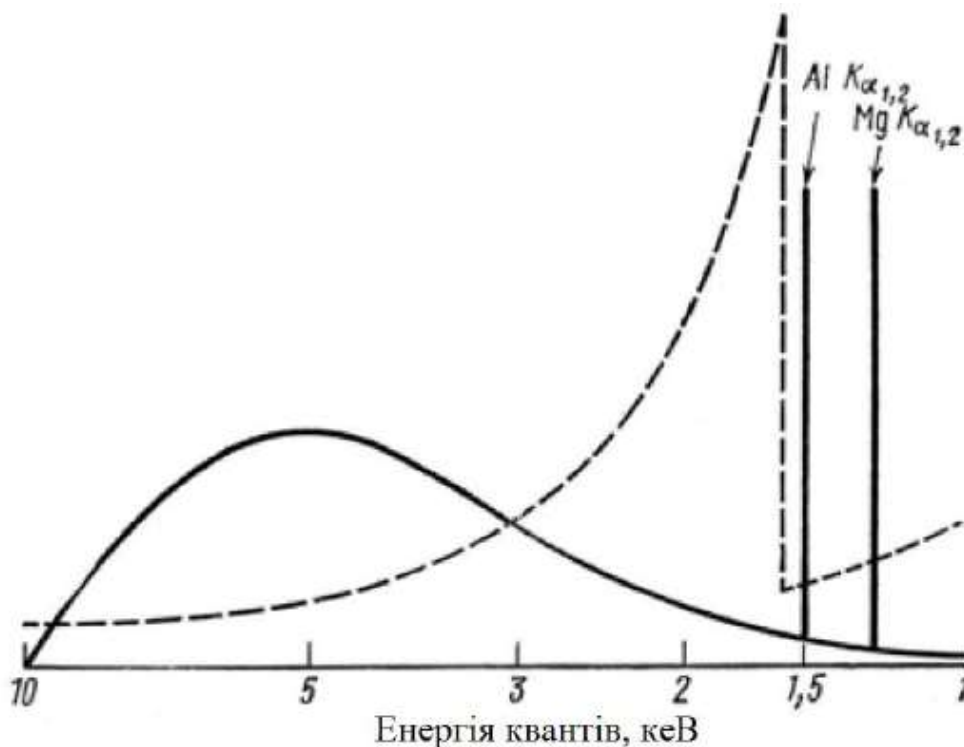


Рисунок 7.14 – Залежність коефіцієнта поглинання алюмінієвого вікна й інтенсивності рентгенівського випромінювання лінії Mg K α від енергії рентгенівського випромінювання

У якості матеріалу анода використовують різні елементи, що дають рентгенівські лінії з енергіями від сотень до десятків тисяч електронвольт. Крім енергії, вони різняться також шириною лінії. Дані про параметри основних джерел рентгенівського випромінювання представлені в таблиці 7.2.

Таблиця 7.2 – Параметри основних джерел рентгенівського випромінювання

Матеріал анода й лінія переходу	Енергія $h\nu$, еВ	Ширина лінії $W_{h\nu}$, еВ	Інтенсивність лінії I , фотон/с.
He I	21,2	0,003	$1 \cdot 10^{12}$
He+ II	40,8	0,017	$1 \cdot 10^{11}$
Y M ξ	132,8	0,450	$3 \cdot 10^{11}$
Mg K α	1253,6	0,680	$1 \cdot 10^{12}$
Al K α	1486,6	0,830	$1 \cdot 10^{12}$
Ti K α	4510,0	2,000	$5 \cdot 10^{11}$

Із представлених у таблиці джерел He і He⁺ являють собою гелієві лампи, використовувані в ультрафіолетовій спектроскопії. Серед твердотільних джерел найбільш використовуваними є Mg і Al. На рисунку 7.15 схематично представлені електронні оболонки атома у твердому тілі, що збуджуються різними джерелами рентгенівського випромінювання.

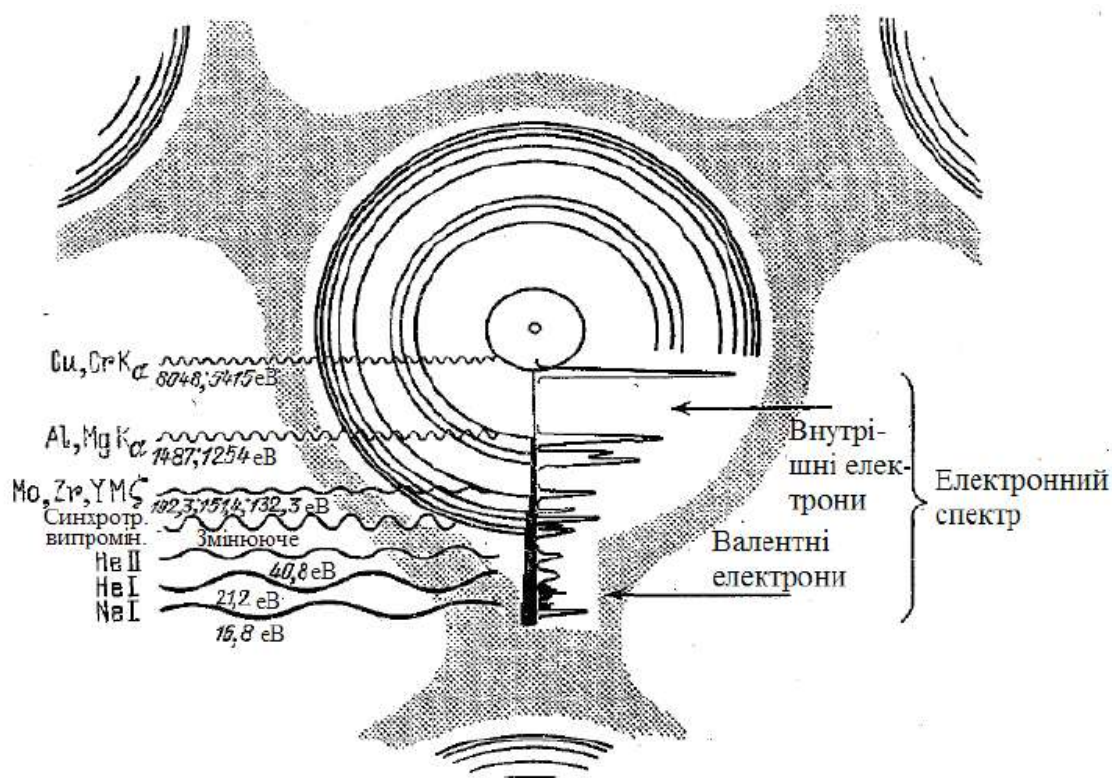


Рисунок 7.15 – Схематичне зображення основних і валентних електронних оболонок атома у твердому тілі й використовуваних у методі РФЕС джерел збуджуючого рентгенівського випромінювання. Фотоелектронний спектр відображає структуру електронних рівнів досліджуваної речовини

Для зменшення природньої ширини лінії характеристичного рентгенівського випромінювання в сучасних спектрометрах використовують монохроматори. Принцип дії монохроматора заснований на дифракції рентгенівського випромінювання на кристалічній решітці. Схема монохроматора у вигляді кола Роуланда представлена на рисунку 7.16.

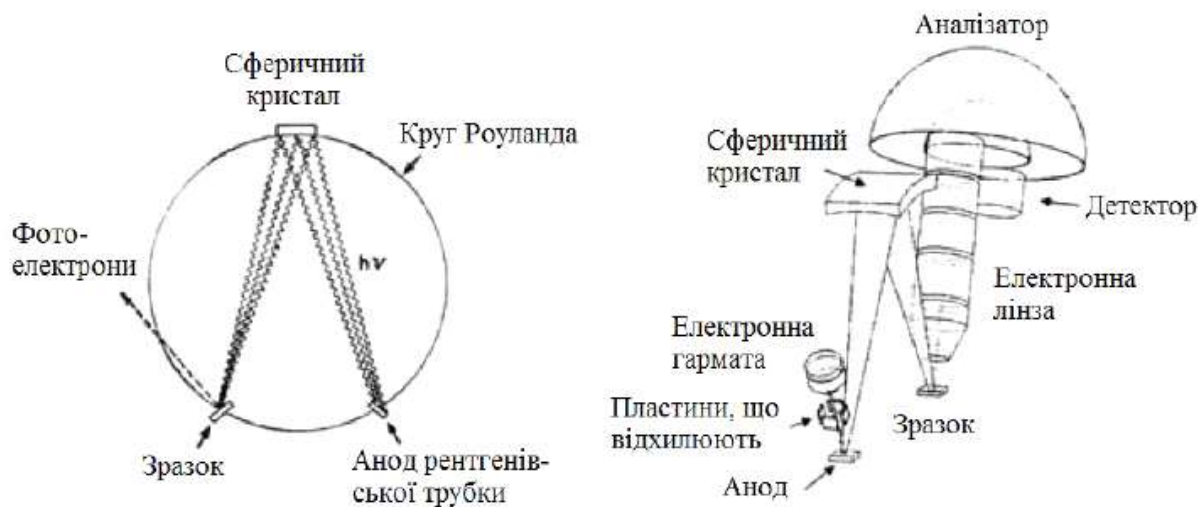


Рисунок 7.15 – Схема обладнання рентгенівського монохроматора у вигляді кола Роуланда

У цій схемі на колі Роуланда радіуса R_R установлені анод рентгенівського джерела, зразок і сферичний кристал кремнію. Падаюче на кристал під кутом θ рентгенівське випромінювання дифрагує на атомних площинах і знову фокусується на зразку. Умова бреггівської дифракції має вигляд (7.48):

$$2d \sin\theta = \lambda, \quad (7.48)$$

де d – міжплощинна відстань у кристалі;

$\lambda = c/\nu$ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання.

Для випромінювання лінії Al K_α з енергією 1486,6 еВ величина $\lambda = 8,34 \text{ \AA}$, звідки одержуємо значення кута $\theta = 13,4^\circ$ для монокристала SiO_2 з $d = 4,26 \text{ \AA}$. Якщо в падаючому на кристал рентгенівському випромінюванні присутні довжини хвиль в інтервалі $\lambda \pm \Delta\lambda$, де $\Delta\lambda$ визначається шириною лінії, то у відбитому випромінюванні залишиться тільки та частина, довжина хвилі для якої задовольняє умові дифракції Брегга (7.48). У силу того, що цій умові задовольняє лише мала частка падаючого випромінювання ($\sim 1\%$), інтенсивність випромінювання на виході монохроматора значно послабляється (що призводить і до малої інтенсивності спектральних ліній). Для підвищення інтенсивності іноді використовують схему з декількома колами Роуланда, що лежать у різних площинах, які перетинаються по прямій, що з'єднує анод і зразок (рис. 7.16).



Рисунок 7.16 – Умовна схема обладнання рентгенівського монохроматора із трьома колами Роуланда, використовувана для підвищення інтенсивності монохроматичного рентгенівського випромінювання

Використання монохроматора дозволяє зменшити ширину рентгенівського джерела Mg і Al до $0,3 \div 0,5 \text{ eV}$, що збільшує роздільну здатність спектрометра. У якості ілюстрації на рисунку 7.17 показані нормовані за інтенсивністю спектри основного рівня $\text{Ag}3d$, отримані з використанням монохроматичного й немонхроматичного рентгенівського випромінювання.

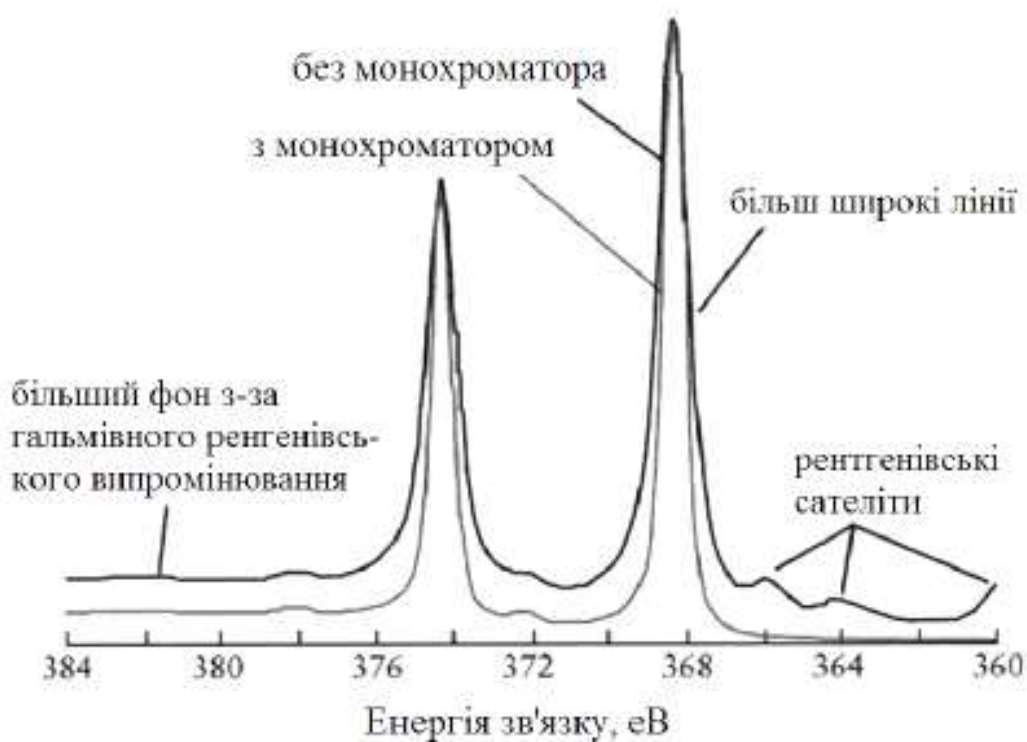


Рисунок 7.17 – Нормовані за інтенсивністю РФЕ спектри рівня Ag3d, отримані з використанням монохроматичного й немонахроматичного рентгівського випромінювання. Використання монохроматора призводить до більш вузьких спектральних ліній, меншого фону й відсутності рентгівських сателітів

7.5.2 Енергоаналізатор

Енергоаналізатор необхідний для того, щоб вимірювати число фотоелектронів залежно від їхньої енергії. Аналізатор електронів може бути або магнітним, або електростатичним, він повинен перебувати в умовах надвисокого вакууму й бути ізольованим від зовнішніх магнітних і електричних полів (у тому числі від магнітного поля Землі). В електростатичних енергоаналізаторах зовнішні магнітні поля усувають за допомогою спеціальних екранів.

Енергоаналізатори можуть мати різну геометрію. У більшості електронних спектрометрів використовують електростатичні енергоаналізатори. Вони можуть бути розділені на два класи: аналізатори відхиляючого типу й аналізатори затримуючого поля.

В аналізаторах відхиляючого типу реєструються тільки електрони, кінетична енергія яких лежить у межах вузького діапазону енергій. Виділення електронів з потрібною енергією проводиться шляхом використання геометрії, у якій тільки електрони з певною енергією проходять по заданій траєкторії до детектора електронів. Це досягається шляхом прикладення електростатичного поля в напрямку, перпендикулярному до напрямку руху електронів. Найпоширенішими аналізаторами відхиляючого типу є концентричний напівсферичний аналізатор, аналізатор типу «циліндричне дзеркало»,

аналізатор типу «сферичне дзеркало» і 127° градусний секторний циліндричний аналізатор.

Аналізатори затримуючого поля працюють шляхом відсікання електронів з кінетичною енергією менше, ніж eV_0 , де V_0 – напруга, що прикладається до затримуючого електрода. Найпоширеніший тип аналізатора затримуючого поля – це чотирисітковий аналізатор, який зазвичай використовують в установках по дифракції повільних електронів. Іншим прикладом аналізатора затримуючого поля є бездисперсійний енергоаналізатор.

7.5.3 Концентричний напівсферичний аналізатор

Даний тип аналізатора називають ще електростатичним напівсферичним аналізатором або сферичним відхиляючим аналізатором. Конструкція напівсферичного аналізатора схематично показана на рисунку 7.18.

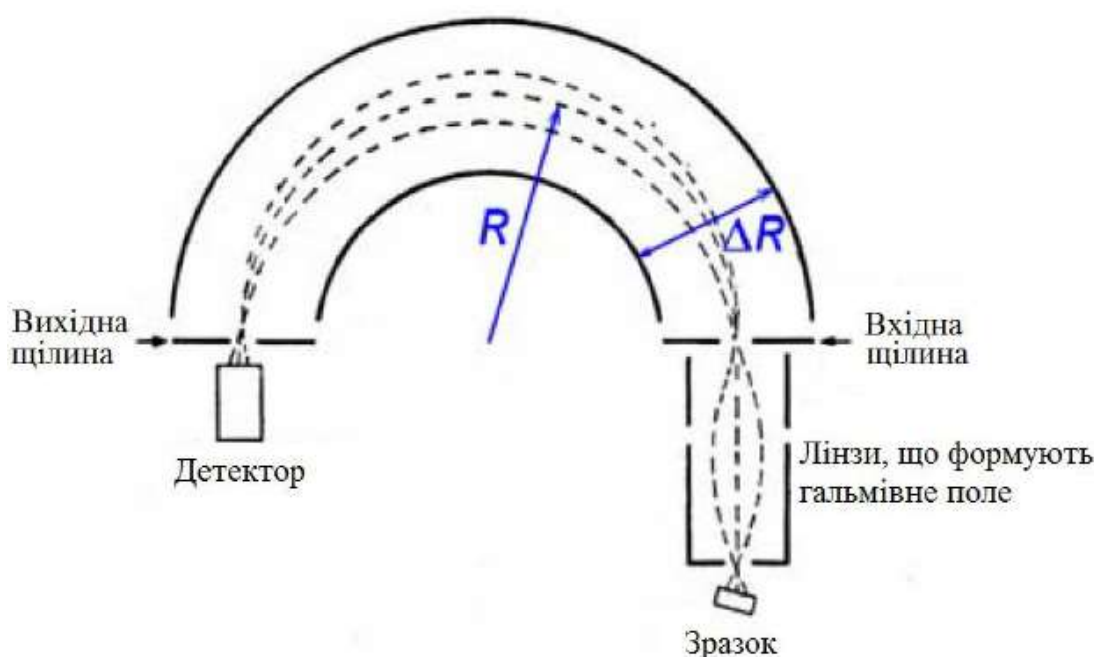


Рисунок 7.18 – Схематичне зображення конструкції концентричного напівсферичного аналізатора: R – радіус траєкторії руху електронів в електричному полі, що створюється різницею потенціалів, яка подається на зовнішній і внутрішній напівсферичні електроди з відстанню між ними ΔR

Основними елементами аналізатора є два електроди у вигляді концентричних півсфер. На зовнішню півсферу щодо внутрішньої півсфери подається негативний потенціал, що створює в просторі між ними електростатичне поле.

Перед входом в аналізатор електрони проходять через систему електростатичних лінз, що формують гальмуюче поле. Вхідні в аналізатор електрони під дією електростатичного поля рухаються по круговій траєкторії з радіусом R . При заданій геометрії аналізатора кінетична енергія фотоелектрона KE , що пройшов через аналізатор, визначається різницею потенціалів на електродах $\Delta\phi$

$$KE = \frac{e\Delta\phi R}{2\Delta R}, \quad (7.49)$$

де ΔR – відстань між напівсферичними електродами.

Реєстрація спектра відбувається шляхом зміни напруги, що прикладається до електродів таким чином, щоб через вихідну щілину аналізатора на детектор послідовно проходили електрони з різною енергією. Такий режим роботи аналізатора називається режимом з постійним коефіцієнтом уповільнення. В іншому режимі роботи аналізатора, що називається режимом з постійною енергією пропускання, на електроди аналізатора подається постійна різниця потенціалів, але варіюється електричне поле, що гальмує електрони на вході в аналізатор. Фотоелектрони вповільнюються в цьому полі й через аналізатор проходять тільки ті електрони, швидкість яких відповідає умові (7.49).

Напівсферичний аналізатор є просторово фокусуючим: точкове джерело електронів зображується у вигляді точки на виході аналізатора.

Важливою характеристикою аналізатора є його роздільна здатність:

$$R_E = KE/\Delta KE, \quad (7.50)$$

де ΔKE – мінімальна різниця кінетичної енергії електронів, лінії які ще можуть бути розрізнені в спектрі;

KE – середнє значення кінетичної енергії електронів (зазвичай $KE \gg \Delta KE$).

Роздільна здатність напівсферичного аналізатора визначається радіусом R , шириною S вхідної та вихідної щілин аналізатора й кутом розкиду електронного пучка (кутом збору електронів) α на вході в аналізатор:

$$R_E = \frac{2R}{S + R(\alpha/2)^2}. \quad (7.51)$$

При типових значеннях параметрів аналізатора $R = 127$ мм, $S = 1$ мм і $\alpha = 3^\circ$, його роздільна здатність становить $R_E \approx 190$. У той же час для вимірювання типових зсувів енергії зв'язку $\Delta E \sim 0,1$ еВ при кінетичній енергії фотоелектронів $KE \sim 1$ кеВ необхідна наявність аналізатора з $RE \approx 104$. Досягнення такої роздільної здатності вимагає занадто малого кута збору електронів і ширини щілин аналізатора. Тому на практиці перед вхідною щілиною аналізатора зазвичай встановлюється блок уповільнення, що зменшує кінетичну енергію фотоелектронів до величини ~ 10 еВ. У цьому випадку $KE/\Delta KE \sim 10/0,1 \sim 100$ і наявна роздільна здатність аналізатора виявляється достатньою для вимірювання зсувів енергії.

7.5.4 Аналізатор типу «циліндричне дзеркало»

Енергоаналізатор типу циліндричного дзеркала складається із двох коаксіальних циліндрів. Досліджуваний зразок і детектор електронів розташовані на осі циліндрів (рис. 7.19).

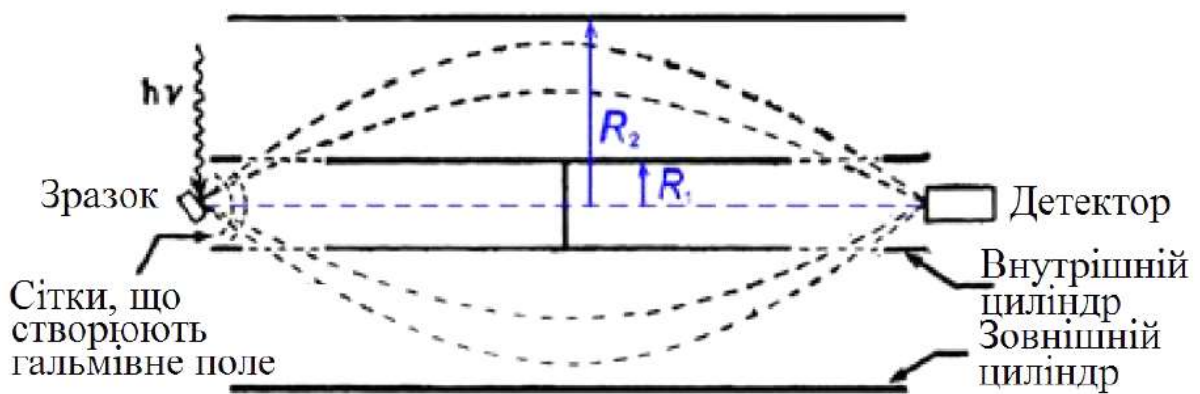


Рисунок 7.19 – Схематичне зображення конструкції аналізатора типу «циліндричне дзеркало». R_1 і R_2 – радіуси внутрішнього й зовнішнього циліндричних електродів

Внутрішній циліндр залишається заземленим, а на зовнішній подається негативний потенціал. Різниця потенціалів між внутрішнім і зовнішнім циліндрами створює радіальне поле, що гальмує електрони. Вхідна й вихідна щілини аналізатора розташовані на краях порожнього внутрішнього циліндра по його окружності. Завдяки своїй осевій симетрії циліндричне дзеркало діє як енергоаналізатор із просторовим фокусуванням.

Як показано на рисунку 7.19, фотоелектрони вповільнюються в гальмуючому полі напівсферичних сіток, входять через вхідну щілину в аналізатор під кутом $42,3 \pm 6^\circ$ і відхиляються в радіальному полі між циліндрами. Далі вони проходять через вихідну щілину й надходять на детектор. При заданих параметрах через аналізатор пройдуть тільки електрони з певною кінетичною енергією. Екран на осі внутрішнього циліндра не дає електронам проходити прямо від зразка до детектора. Для одержання спектра можна або змінювати потенціал на зовнішньому циліндрі, або гальмуюче поле. Роздільна здатність аналізатора типу циліндричного дзеркала визначається шириною щілини S і радіусом внутрішнього циліндра R_1 згідно з співвідношенням $RE \approx 5,56R_1/S$. У порівнянні з напівсферичним аналізатором, аналізатор типу циліндричного дзеркала характеризується більш високою пропускною здатністю, а, отже – чутливістю внаслідок великого кута збору електронів ($\pm 6^\circ$), однак має меншу роздільну здатність. В силу цього аналізатори такого типу найчастіше використовуються в оже-електронній спектроскопії.

7.5.5 Бездисперсійний енергоаналізатор

У бездисперсійному енергоаналізаторі, схема якого представлена на рисунку 7.20, є два сферично-симетричні гальмуючі поля. Перше з них слугує відбивним фільтром, який відбиває тільки повільні електрони, а друге – фільтром, що пропускає тільки електрони великої енергії. Смуга відбиття першого з них перекривається зі смугою пропускання другого в невеликому енергетичному інтервалі, яким, як показано у верхній частині рисунку 7.20, і визначається смуга пропускання енергоаналізатора.

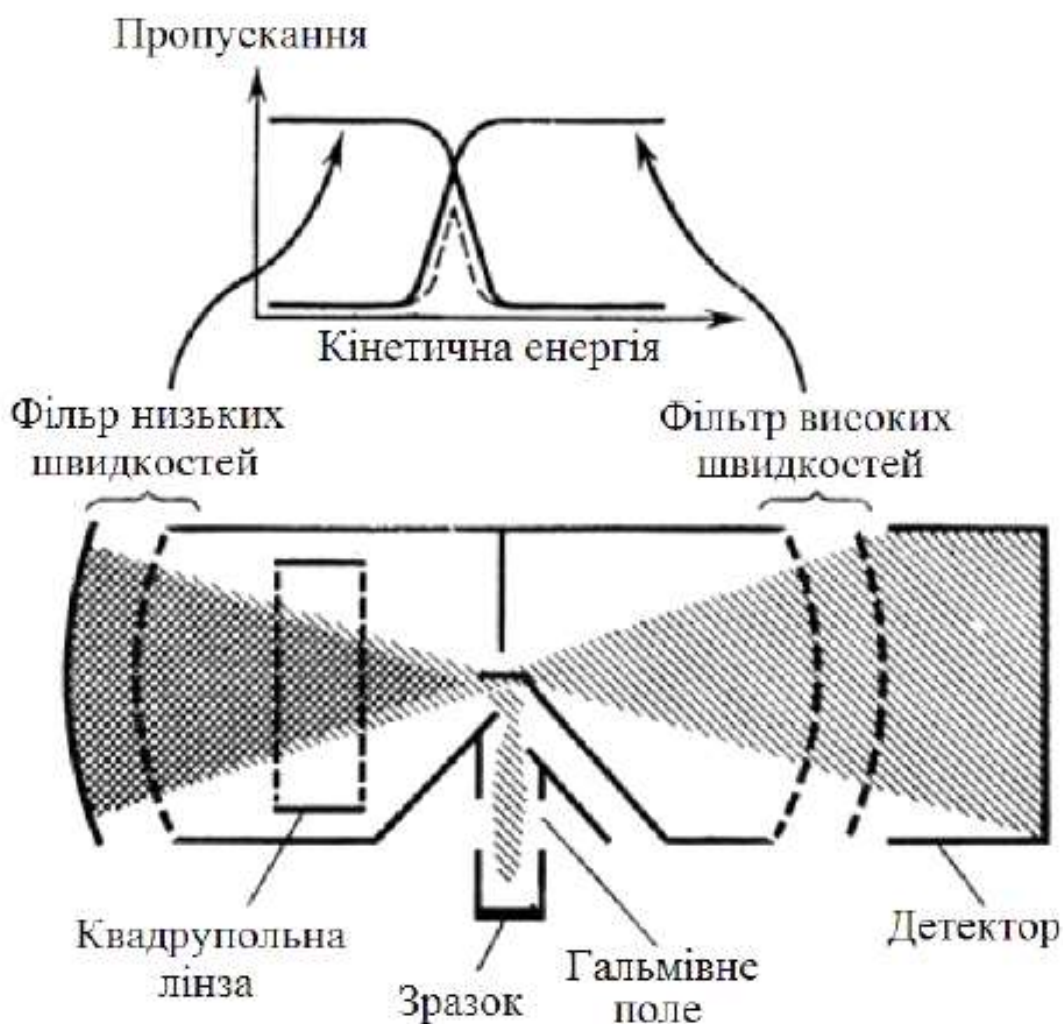


Рисунок 7.20 – Схематичне зображення конструкції бездисперсійного енергоаналізатора й залежність коефіцієнта відбиття фільтра низьких енергій і коефіцієнта пропускання фільтра високих енергій від кінетичної енергії електронів. Перекриття смуг відбиття й пропускання фільтрів визначають смугу пропускання аналізатора

Фотоелектрони, що покинули зразок, попередньо гальмуються до швидкостей, які відповідають смузі пропускання аналізатора. Пройшовши плоскопаралельний аналізатор низької роздільної здатності, розташований під кутом 45° до падаючого пучка, електрони з енергією у виділеному інтервалі відхиляються й через вхідну діафрагму направляються до фільтра низьких енергій. Ті з електронів, енергія яких не перевищує номінального значення, що відповідає потенціалу фільтра, відбиваються назад і фокусуються крізь центральну діафрагму аналізатора, а електрони з більшою енергією надходять на поверхню електростатичного дзеркала й, розсіюючись, виходять із пучка. Електрони, відбиті фільтром низьких енергій, фокусуються квадрупольною лінзою й надходять на фільтр високих енергій. Ті з них, енергія яких вище номінальної енергії фільтра, проходять до детектора, а інші вертаються назад в аналізатор і не реєструються. Спектр одержують, змінюючи гальмуюче поле при постійному значенні енергії, що пропускається аналізатором.

7.5.6 Детектор електронів

Практично, у всіх комерційних фотоелектронних спектрометрах у якості детектора електронів використовується каналний електронний помножувач. Канальний електронний помножувач являє собою тонку трубку з напівпровідного скла, уздовж якої прикладається різниця потенціалів (2 – 4 кВ). При зіткненні електронів, що надходять усередину трубки, з її стінкою відбувається генерація вторинних електронів. Ці електрони прискорюються й відхиляються в поле прикладеної різниці потенціалів, зазнаючи багаторазових зіткнень з поверхнею, що призводить до каскаду вторинних електронів, які збираються на виході із трубки (рис. 7.21, а).

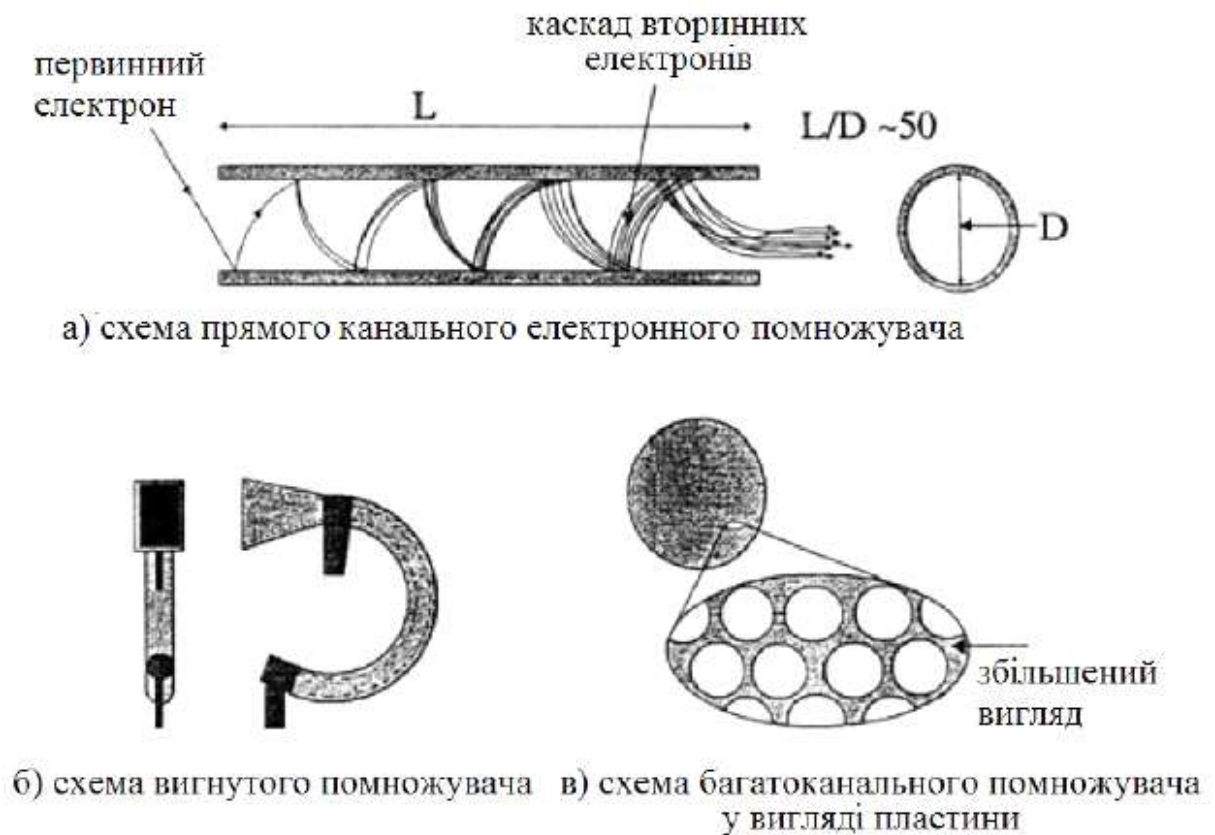


Рисунок 7.21 – Схематичне зображення конструкції каналного електронного помножувача: а) прямий каналний електронний помножувач із довжиною каналу L і діаметром D ; б) вигнутий каналний помножувач із прямокутним входним отвором; в) багатоканальний електронний помножувач

Для оптимізації роботи помножувача його виготовляють у вигляді закрученої по спіралі трубки (рис. 7.21, б). Вихідний сигнал помножувача – це послідовність імпульсів, що надходять на підсилювач, а потім – на цифроаналоговий перетворювач, багатоканальний аналізатор і керуючий комп'ютер. У силу своєї компактності на виході із входної щілини енергоаналізатора може бути встановлено відразу кілька каналних електронних помножувачів, що дає можливість підвищити чутливість

спектрометра. Багатоканальний електронний помножувач являє собою пластину, що складається із сотень і навіть тисяч паралельних каналних електронних помножувачів діаметром ~ 10 мкм і довжиною каналу 12 мм (рис. 7.21, в).

Детектор такої конфігурації є просторово чутливим і може використовуватися для одержання зображень.

Контрольні питання

1. Що являють собою процеси фотоіонізації?
2. Що являють собою процеси фотоемісії?
3. Що являють собою процеси рентгенівської флюоресценції?
4. Що являють собою процеси оже-рекомбінації?
5. Яка будова і принцип роботи рентгенівського фотоелектронного спектрометра?
6. Яка будова і принцип роботи концентричного напівсферичного аналізатора?
7. Яка будова і принцип роботи аналізатора типу «циліндричне дзеркало»?
8. Яка будова і принцип роботи бездисперсійного енергоаналізатора?

ТЕМА 8

ОЖЕ-ЕЛЕКТРОННА СПЕКТРОСКОПІЯ

План

- 8.1 Фізичні основи оже-електронної спектроскопії.
- 8.2 Загальний вид електронного спектра в оже-електронній спектроскопії.
- 8.3 Розрахунки кінетичної енергії оже-електрона.
- 8.4 Форма оже-електронних спектрів.
- 8.5 Тонка структура оже-електронних спектрів.
- 8.6 Інтенсивність спектральних ліній оже-електронів.
- 8.7 Кількісний аналіз оже-електронних спектрів.
- 8.8 Апаратура для оже-електронної спектроскопії.

8.1 Фізичні основи ОЕС

Відмінними рисами методу оже-електронної спектроскопії (ОЕС) є:

- поверхнева чутливість методу;
- чутливість до хімічного стану елементів;
- можливість сканування зразка сфокусованим електронним пучком, що дозволяє одержувати карту розподілу елементів по поверхні зразка (оже-електронна мікроскопія) із субмікронною роздільною здатністю (у сукупності з пошаровим іонним травленням можна також одержати тривимірну карту розподілу елементів у поверхневих шарах зразка);
- використання аналізаторів електронів типу циліндричного дзеркала, що мають більшу чутливість в порівнянні з іншими типами аналізаторів.

В основі методики ОЕС лежать наступні процеси:

- іонізація основних електронних рівнів первинним електронним пучком з енергією E_p і інтенсивністю I_p (так званим електронним ударом);
- оже-рекомбінація (тобто безвипромінювальний, jkl оже-перехід);
- емісія оже-електрона з кінетичною енергією KE_{jk} ;
- реєстрація енергетичного спектра оже-електронів, що покинули зразок.

Схематично послідовність даних процесів показана на рисунку 8.1.

Як уже згадувалося вище, оже-перехід являє собою електронний перехід за участю трьох електронних рівнів: іонізованого первинним електронним пучком рівня j , рівня k , з якого відбувається перехід електрона на вакантне місце на рівні j , і рівень l , з якого відбувається емісія оже-електрона, який відносить енергію, що виділяється в результаті електронного переходу $k \rightarrow j$. У цьому випадку говорять про jkl оже-перехід. Для позначення оже-переходів використовують рентгенівські позначення електронних рівнів, що брали участь у переході. Так, оже-перехід електрона з рівня $k = 2p_{1/2}$ на іонізований рівень $j = 1s$ з емісією електрона з рівня $l = 3d$ позначається як KL_2M_{45} оже-перехід (тут індекс 45 позначає участь електронів з обох рівнів

спінорбітального дублету $3d_{3/2,5/2}$). У загальному вигляді оже-електронні переходи за участю остовних рівнів позначають як ССС, а за участю валентних – ССВ і ССВ.

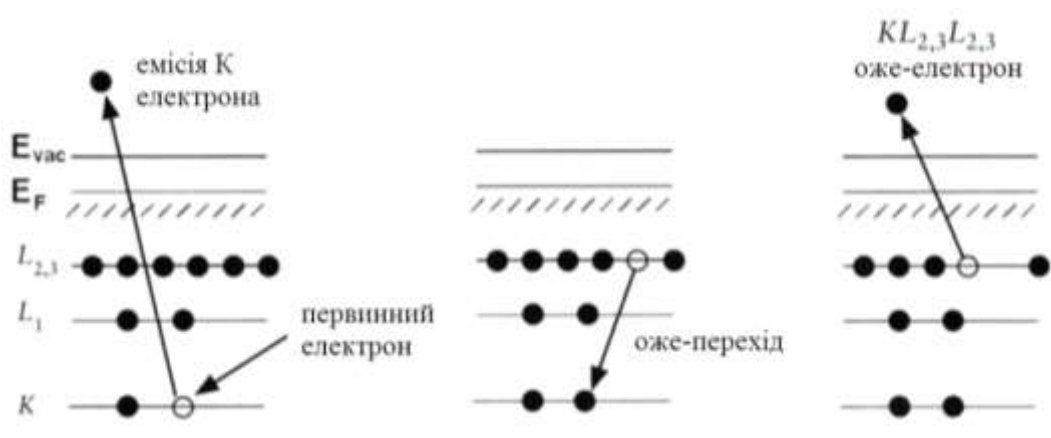


Рисунок 8.1 – Схема оже-переходу $KL_{23}L_{23}$

Для іонізації остовного рівня з енергією зв'язку BE_j необхідне виконання енергетичної умови $E_p \geq BE_j$. У принципі, для оже-переходу не важливо, яким образом відбувається іонізація остовного рівня. Тому, у відповідності зі способом іонізації розрізняють оже-електронну спектроскопію (іонізація електронним пучком), збуджувану рентгенівським випромінюванням оже-спектроскопію (фотоіонізація), іонну оже-спектроскопію (іонізація іонним пучком).

Переваги використання електронного пучка:

- простота одержання електронного пучка потрібної енергії $E_p \sim 1,5 \div 5,0$ кеВ і інтенсивністю $I_p \sim 1 \div 100$ μA ;
- можливість фокусування електронного пучка (до одиниць мікронів) і сканування їм поверхні зразка, що дозволяє одержувати інформацію про локальну елементну сполуку зразка (оже-електронна мікроскопія).

У загальному випадку, рекомбінація, утвореної остовної дірки може бути або випромінювальною (тобто супроводжуватися емісією характеристичного рентгенівського випромінювання), або безвипромінювальною (тобто супроводжуватися емісією оже-електрона). Імовірність випромінювальної й безвипромінювальної рекомбінації залежить від енергії зв'язку остовного рівня. Випромінювальна рекомбінація переважає при енергії іонізації (енергії зв'язку) $BE_j > 10$ кеВ.

При цьому енергія емітованого рентгенівського випромінювання становить одиниці й десятки кілоелектронвольт, а глибина виходу – одиниці мікрон. Таким чином, хоча положення ліній характеристичного рентгенівського випромінювання однозначно визначається елементним складом зразка, рентгенівська емісійна спектроскопія (або рентгенівський мікроаналіз) не є поверхневим методом, оскільки дає інформацію про інтегральний елементний склад поверхневих шарів зразка товщиною в одиниці мікрон.

Безвипромінювальна або оже-рекомбінація найбільш імовірна для рівнів з $BE_j < 10$ кеВ. При цьому кінетична енергія оже-електронів становить $KE_{jkl} \sim 1$ кеВ, а їх довжина пробігу в матеріалі зразка – одиниці нанометрів. Таким чином, ОЕС є поверхневою методикою.

На рисунку 8.2 представлена залежність ймовірностей випромінювальної й безвипромінювальної рекомбінації від атомного номера елемента Z для K -оболонки.

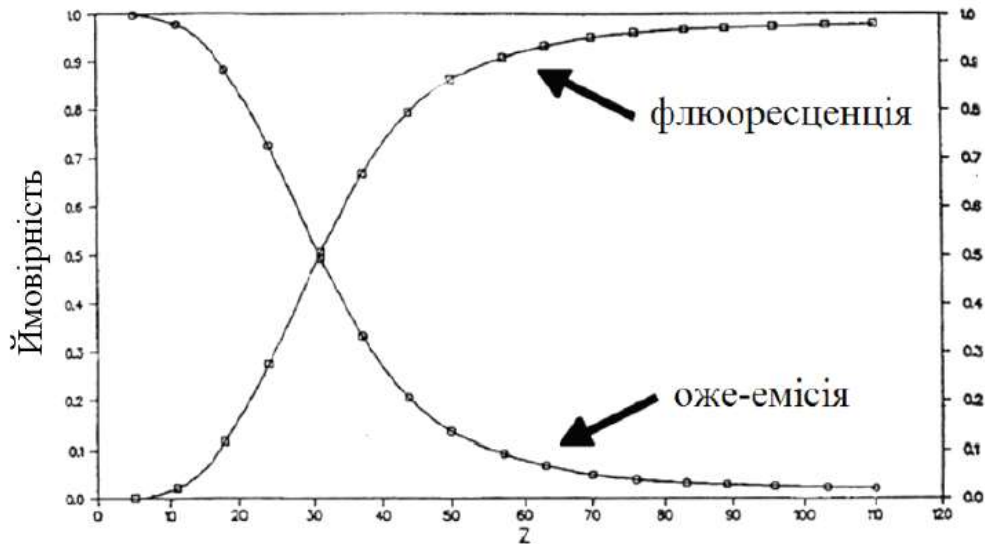


Рисунок 8.2 – Залежність ймовірності випромінювальної (флюоресценція) і безвипромінювальної (оже-емісія) рекомбінації від атомного номера елемента для K -оболонки

З рисунка видно, що для елементів з $Z < 20$, що відповідає енергії $BE_j < 2$ кеВ, ймовірність оже-рекомбінації набагато більше ймовірності випромінювальної рекомбінації. Аналогічна залежність має місце й для інших електронних оболонок.

8.2 Загальний вид електронного спектра в ОЕС

Типовий оглядовий спектр ОЕС, отриманий при енергії первинного електронного пучка $E_p = 1$ кеВ, представлений на рисунку 8.3.

Він складається з наступних характерних областей:

- гострий інтенсивний пік пружнорозсіяних поверхнею первинних електронів з енергією $KE = E_p$;
- сателіти піка пружнорозсіяних первинних електронів, головним чином – плазмонні сателіти. Ці піки можуть бути використані для характеристики чистоти поверхні зразка, тому що енергія плазмонних збуджень залежить від діелектричної проникності шару на поверхні зразка;
- широкий низькоенергетичний пік непружнорозсіяних первинних і вторинних електронів, що виникають внаслідок каскадних оже-переходів. Ці електрони відповідальні за загальний спектральний фон;
- оже-електронні піки невеликої інтенсивності.

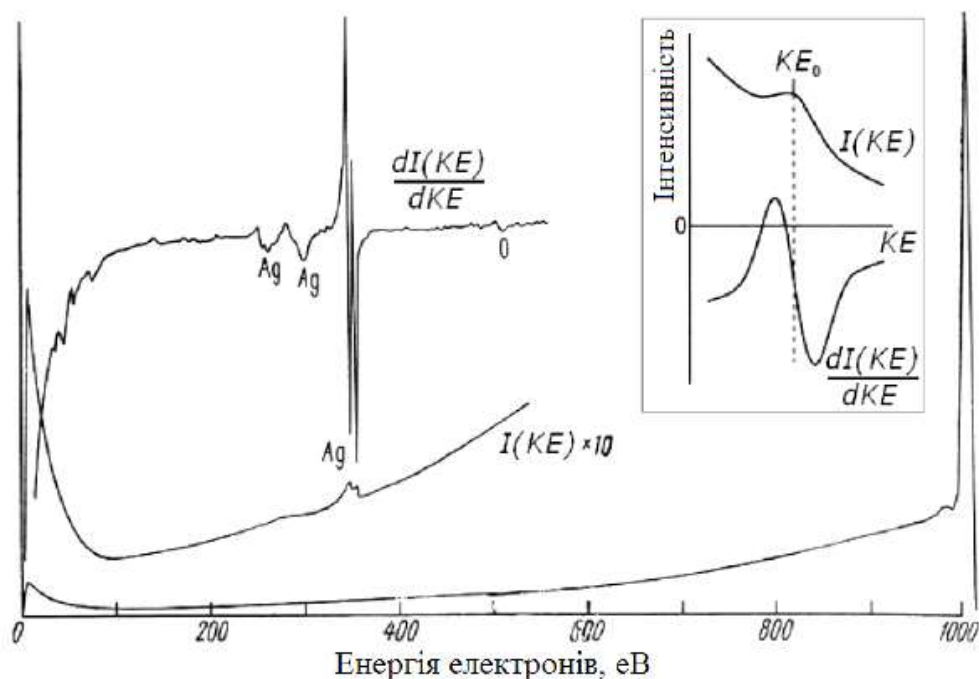


Рисунок 8.3 – Оглядовий оже-електронний спектр срібла в інтегральному $I(E)$ і диференціальному $dI(E)/dE$ вигляді. На вставці показано спектр окремої лінії оже-електронів в інтегральному й диференціальному вигляді

Для посилення слабких оже-електронних піків використовують оже-електронні спектри в диференціальному вигляді: $dI(KE)/dKE$ (рис. 8.3). Це дозволяє:

- збільшити інтенсивність слабких піків, тому що похідна не залежить від інтенсивності самого піка $I(KE)$;
- заглушити фон непружнорозсіяних електронів, який слабо залежить від енергії поблизу аналізованого оже-електронного піка ($dI_{фон}/dKE \sim 0$);
- полегшити визначення положення широких оже-електронних ліній.

У диференціальному вигляді положення піка прийнято характеризувати положенням високоенергетичного мінімуму, який не відповідає максимуму KE_{jkl} оже-піка в інтегральному вигляді $I(KE)$, а відповідає значенню $KE_{jkl} + W/2$, де W – ширина спектральної лінії. Використання високоенергетичного мінімуму обумовлене тим, що він, як правило, є більш чітко вираженим для різних хімічних сполук того самого елемента (оскільки хімічний зсув головним чином змінює структуру низькоенергетичної частини спектральної лінії).

8.3 Розрахунки кінетичної енергії оже-електрона

Розглянемо кілька способів визначення кінетичної енергії оже-електрона KE_{jkl} .

1. У самому грубому наближенні величину KE_{jkl} відповідно до закону збереження енергії можна представити як різницю енергій зв'язку рівнів, що брали участь у переході:

$$KE_{jkl} = BE_j - BE_k - BE_l - \varphi, \quad (8.1)$$

де φ – робота виходу матеріалу зразка.

Це співвідношення, однак, не враховує ефекту релаксації, тобто зміни енергії зв'язку електронних рівнів k і l у присутності остовної дірки, а також взаємодії дірок у кінцевому, двічі іонізованому стані (k, l).

2. Урахування зміни значень $BE_{k,l}$ у присутності дірки на j і k рівнях, відповідно, для CVV оже-переходів можна провести в наближенні еквівалентних остовів. У рамках даного наближення вважається, що для зовнішніх електронних оболонок поява глибокої остовної дірки еквівалентна збільшенню на одиницю заряду ядра. При цьому. Тоді співвідношення (8.1) можна представити у вигляді (8.2):

$$KE_{jkl}^Z = BE_j^Z - BE_k^{Z+1} - BE_l^{Z+1} - \varphi. \quad (8.2)$$

3. Інший варіант урахування того ж ефекту був запропонований Чангом і Дженкінсом для оже-переходів з еквівалентними рівнями k і l :

$$KE_{jkl}^Z = BE_j^Z - \frac{1}{2}(BE_k^Z + BE_k^{Z+1}) - \frac{1}{2}(BE_l^Z + BE_l^{Z+1}) - \varphi. \quad (8.3)$$

4. Урахування взаємодії двох дірок у кінцевому стані приводить до більш коректного співвідношення для кінетичної енергії оже-електрона:

$$KE_{jkl} = BE_j - BE_k(j^+) - BE_l(k^+) - F(k,l) - \varphi. \quad (8.4)$$

де величина $F(k,l)$ – енергія взаємодії двох дірок на рівнях k і l у кінцевому стані.

З урахуванням розділення енергії зв'язку на енергію початкового й кінцевого станів співвідношення (9.4) представляється у вигляді (8.5):

$$KE_{jkl} = \varepsilon_j - R_j - \varepsilon_k - \varepsilon_l + R_{k,l}^T - F(k,l) - \varphi. \quad (8.5)$$

де $R_{k,l}^T$ – енергія релаксації кінцевого двохдіркового стану.

Вважаючи $\Delta R^T = R_{k,l}^T - R_k - R_l$, одержимо (8.6):

$$KE_{jkl} = BE_j - BE_k - BE_l + \Delta R^T - F(k,l) - \varphi. \quad (8.6)$$

Розрахункові значення енергій ΔR^T і $F(k,l)$ для трьох перехідних металів 3d-ряду наведені в таблиці 8.1. Видно, що внесок різниці $\Delta R^T - F(k, l)$ у кінетичну енергію оже-електрона становить $\leq 1\%$.

Таблиця 8.1 – Значення кінетичної енергії оже-електронів KE , різниці енергії релаксації двохдіркового й однодіркового станів ΔR^T , енергії взаємодії двох дірок F , а також абсолютне й відносне значення величини $\Delta R^T - F$, розраховані для $L3VV$ оже-переходу в Ni, Cu і Zn

Елемент	KE ($L3VV$), еВ	ΔR^T , еВ	F , еВ	$\Delta R^T - F$, еВ	Внесок $\Delta R^T - F$ у KE , %
Ni	846	28,1	26,6	1,5	0,2
Cu	919	21,6	26,3	4,7	0,5
Zn	992	21,9	29,4	7,5	0,8

8.4 Форма оже-електронних спектрів

Форма оже-електронних ліній у загальному випадку являється більш складною, ніж форма фотоелектронних ліній. Ширина лінії визначається, крім приладового розширення, ширинами електронних рівнів, що брали участь в оже-переході. У силу цього для ССС оже-переходів за участю глибоких остовних рівнів ширина лінії є порівняною із шириною фотоелектронних ліній остовних рівнів. Для оже-переходів за участю одного або двох валентних електронів ситуація виявляється іншою. Оскільки у твердому тілі валентні рівні утворюють зону, ширина якої становить $W_{VB} \sim 5$ еВ, то енергія валентного електрона, що брав участь в оже-переході, може приймати будь-які значення в інтервалі W_{VB} . У цьому випадку для ССВ оже-переходів за участю одного валентного електрона ймовірність переходу P_{CCV} , а, отже, і інтенсивність лінії $I(E)$, буде пропорційна густині станів у валентній зоні $\rho(E)$:

$$I(E) \sim P_{CCV} \sim \rho(E). \quad (8.7)$$

Для ССВ оже-переходів за участю двох валентних електронів ймовірність переходу повинна бути пропорційна самозгортці густині станів:

$$I(E) \sim P_{CCV} \sim \int \rho(E - E') \rho(E') dE'. \quad (8.8)$$

Для деяких систем (наприклад, Al) це дійсно виявляється приблизно справедливим. Зокрема, лінія оже-електронів виявляється помітно розширеною й має форму, що відповідає розрахунковій при використанні операції самозгортки, хоча порівняння завжди ускладнюється необхідністю виключення внеску непружних втрат експериментальних даних. У цілому, самозгортка густини одноелектронних станів задовільно описує форму експериментальної лінії, коли ймовірність переходу не залежить від того, який стан валентної зони бере участь у переході. Однак у загальному випадку при розрахунках форми лінії необхідно розглядати матричні елементи переходу системи з початкового (одна остовна дірка) у кінцевого (дві дірки у валентній зоні й оже-електрон) станів. Правила відбору в оже-процесі можуть приводити до того, що частина переходів виявляється забороненою. Правильне

урахування матричних елементів дозволяє задовільно описати спостережувану форму оже-ліній для деяких елементів (наприклад, Si). Разом з тим для ряду d-металів навіть таке наближення не дає адекватного опису експериментальних спектрів. Було показано, що важливу роль відіграє взаємодія двох дірок у кінцевому стані. Тут можна розглядати два граничні випадки.

Якщо енергія взаємодії двох дірок у кінцевому стані $F \sim 0$ (особливо при урахуванні електронного екранування), то можна вважати, що дірки у валентній зоні повністю делокалізовані. Тоді форма лінії задовільно описується самозгорткою двохдіркової густини станів. Якщо ж енергія взаємодії двох дірок, що перебувають на одному атомі, велика, то двохдіркова щільність станів із двома локалізованими дірками виявляється зміщеною по енергії відносно густини станів, що відповідає двом розділеним (невзаємодіючим) діркам. Якщо енергія F велика в порівнянні із шириною зони одночасткових станів W , то стан таких локалізованих дірок відщеплюється від зони делокалізованих станів, так що дві дірки виявляються зв'язаними. У цьому випадку основний внесок в оже-перехід вносять ці зв'язані стани. Цей висновок ілюструється на прикладі розрахунків густини станів, результати яких представлені на рисунку 8.4.

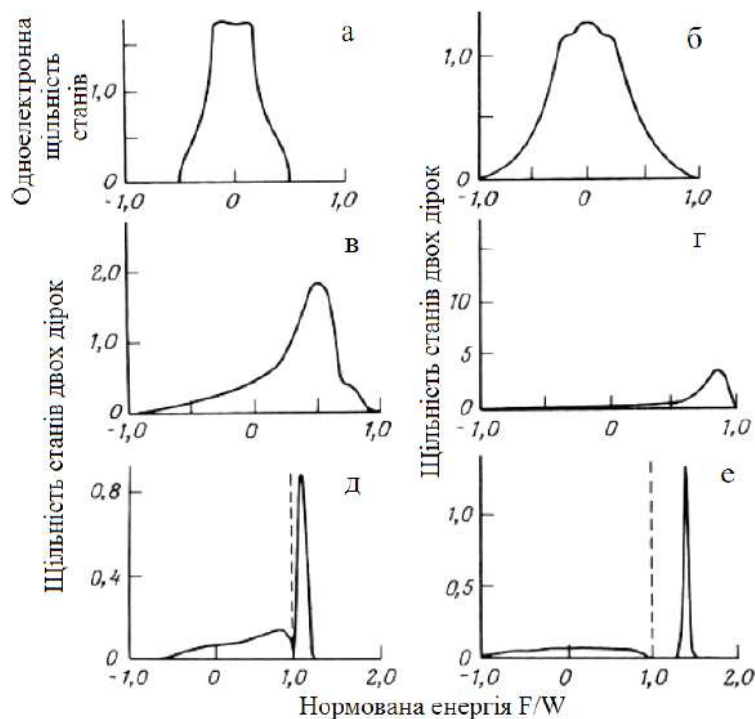


Рисунок 8.4 – Результати модельних розрахунків одноелектронної густини станів s-зони (а) і густини двохдіркових станів, що утворилися у валентній зоні в результаті оже-переходу, при значеннях параметра F/W , що складають 0 (б), 0,33 (в), 0,67 (г), 1,0 (д) і 1,33 (е). Шкала енергій дана в одиницях півширини валентної зони W , а густина двохдіркових станів відкладена при збільшенні енергії дірки (а значить зменшенні кінетичної енергії оже-електрона) зліва направо

Густина одноелектронних станів s -зони показана на рисунку 8.4, а; на наступних рисунках наведені густини двоходіркових станів при різних значеннях параметра F/W . При $F = 0$ двоходіркова густина станів являє собою самозгортку одноелектронної густини станів. Зі зростанням енергії взаємодії дірок центр ваги двоходіркової густини станів зміщується на зв'язаний двоходірковий стан. Цей стан є локалізованим енергетично, однак дві дірки, залишаючись зв'язаними одна з одною, можуть переміщатися у твердому тілі подібно екситону.

Таким чином, залежно від співвідношення величин енергії взаємодії дірок F і ширини валентної зони W у спектрі будуть спостерігатися або вузькі, або розширені оже-електронні лінії. На рисунку 8.5 наведені значення F і W для ряду $3d$ -металів, у якому при збільшенні ступені заповнення валентної зони відбувається зменшення W_{VB} і зростання F . З рисунку 8.5 видно, що для кобальту виконується співвідношення $F < W_{VB}$, у той час як для міді $F > W_{VB}$, тобто можливе відщиплення локалізованого діркового стану. Отже, ширина оже-електронної лінії CVV для Co повинна бути більше, ніж для Cu , що й спостерігається в експерименті (рис. 8.6).

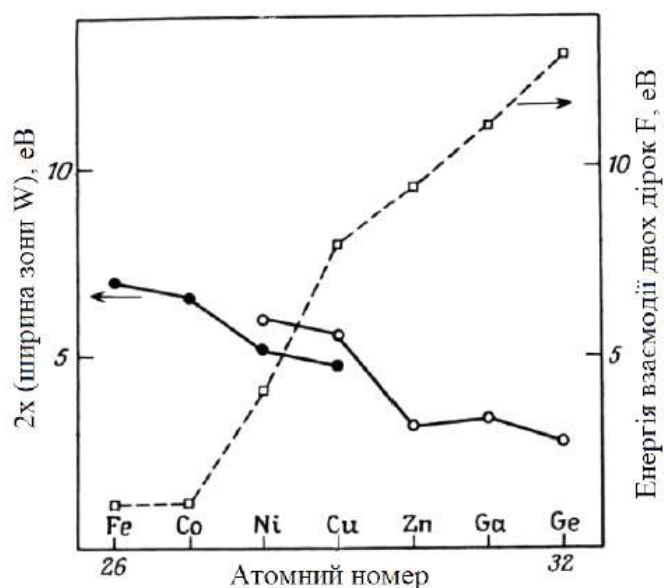


Рисунок 8.5 – Залежності енергії взаємодії двох дірок F і ширини валентної зони W від атомного номера елемента для $3d$ ряду

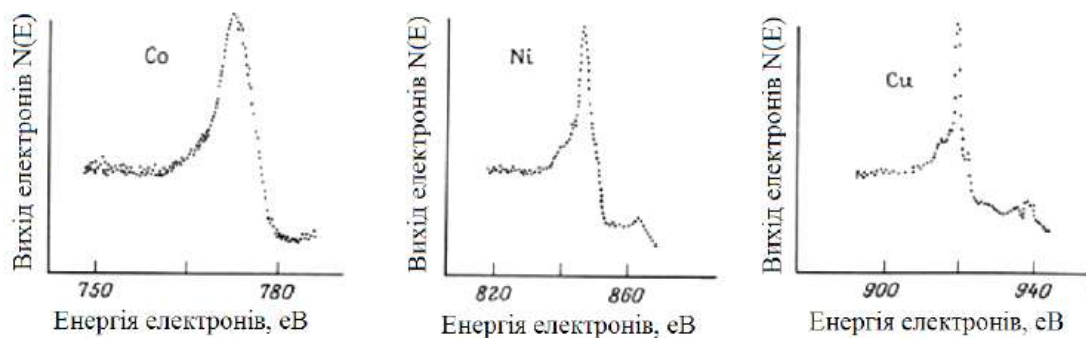


Рисунок 8.6 – Оже-електронні спектри переходу $L3VV$ для Co , Ni і Cu

8.5 Тонка структура оже-електронних спектрів

Оскільки енергія лінії оже-електронів визначається різницею енергій зв'язку електронних рівнів, що брали участь у переході, то в оже-електронних спектрах спостерігаються ті ж ефекти тонкої структури, що й у фотоелектронних спектрах: хімічний і розмірний зсув лінії, спінорбітальне й мультиплетне розщеплення, сателіти. Оскільки фізичний механізм усіх згаданих ефектів уже обговорювався нами в темі, присвяченій РФЕС, зупинимося дещо докладніше тільки на хімічному зсуві оже-електронних ліній.

Як правило, величина хімічного зсуву кінетичної енергії оже-електрона ΔKE більше ніж хімічний зсув енергії зв'язку фотоелектрона ΔBE , що обумовлено відмінністю кінцевих станів процесів оже-електронної й фотоелектронної емісії (оже-перехід призводить до появи двічі іонізованого стану). Присутність у досліджуваному зразку елементів у різних хімічних станах може призвести до появи тонкої структури в диференціальних оже-електронних спектрах. Наприклад, наявність невеликої кількості оксиду на поверхні металу призведе до присутності в спектрі з боку менших КЕ додаткового піка меншої інтенсивності, що відповідає металу в окисненому стані. При диференціюванні такого спектра з боку менших кінетичних енергій буде з'являтися «тонка структура».

При дослідженні CVV оже-електронних спектрів атомів неметалів, адсорбованих на різних поверхнях, вид спектрів тих самих атомів на поверхні різних підкладок виявляється різним. Це пояснюється тим, що в CVV оже-переходах в адсорбованих атомах можуть брати участь валентні електрони не тільки самих атомів, але й поверхні підкладки, структура валентної зони якої для різних підкладок різна.

8.6 Інтенсивність спектральних ліній оже-електронів

Інтенсивність спектральної лінії оже-електронів, що збуджуються електронним ударом з енергією первинного електронного пучка E_p і інтенсивністю I_p , може бути представлена в наступному вигляді (8.9):

$$I = I_p \tilde{\sigma}_p(E_p) T(E) D(E) \int_0^h n(x) e^{-x/\lambda(E)} \cos\theta dx, \quad (8.9)$$

де $\tilde{\sigma}_p(E_p)$ – переріз іонізації j -го електронного рівня з енергією зв'язку BE_j електронним ударом з енергією E_p ;

$T(E)$ – коефіцієнт пропускання аналізатора;

$D(E)$ коефіцієнт детектування аналізатора;

$n(x)$ – розподіл концентрації аналізованого елемента по глибині зразка товщиною h ;

$\lambda(E)$ – довжина вільного пробігу оже-електрона з кінетичною енергією E в матеріалі зразка;

θ – кут між напрямком вильоту реєструемого аналізатором оже-електрона й нормаллю до поверхні зразка.

За умови $\lambda \ll h$ (характерні значення $\lambda \sim 10 \text{ \AA}$ і $h \sim 1 \text{ мм}$) і однорідного розподілу елемента в межах зондованого поверхневого шару зразка інтеграл у співвідношенні (9.9) зводиться до вигляду (8.10):

$$\int_0^h n(x) e^{-x/\lambda(E)} \cos\theta dx \approx n\lambda(E) \cos\theta. \quad (8.10)$$

де $\lambda(E) \cos\theta$ – глибина виходу оже-електронів.

Основними параметрами, що визначають відмінність інтенсивностей ліній оже-електронів у спектрах, є концентрація елемента й переріз іонізації.

Залежність перерізу іонізації електронного рівня j електронним ударом від енергії первинних електронів для всіх електронних рівнів усіх елементів має універсальний вигляд, представлений на рисунку 8.7 і описується наступною емпіричною залежністю (8.11):

$$\sigma_j(E_p) = \frac{1,3 \cdot 10^{-13} b \cdot c(E_p)}{BE_j^2}. \quad (8.11)$$

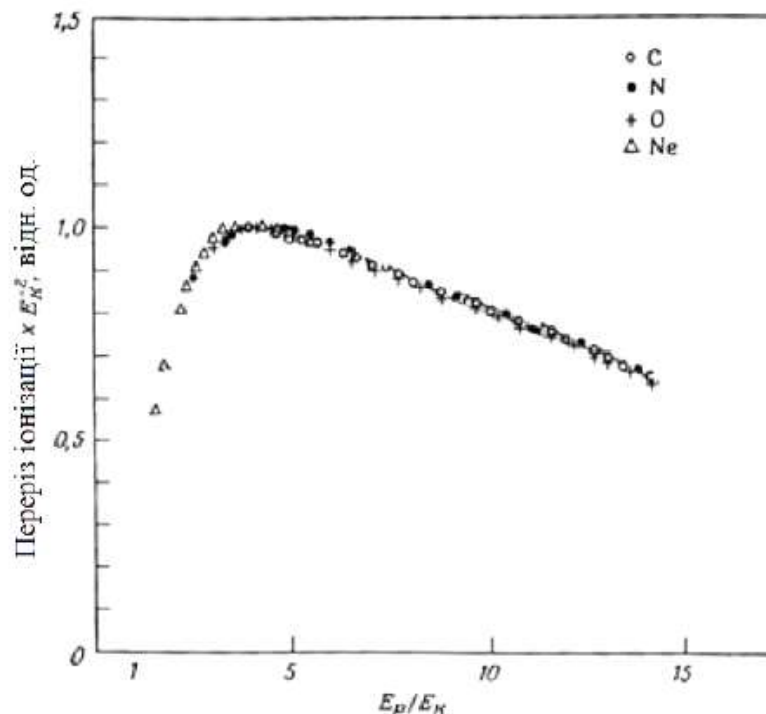


Рисунок 8.7 – Експериментальна залежність перерізу іонізації K -оболонки σ від енергії первинних електронів E_p , побудована в зведених координатах $\sigma \cdot BE_K^2$ (E_p / BE_K), для C, N, O і Ne (BE_K – енергія зв’язку K -оболонки)

Тут переріз виражений у квадратних сантиметрах, BE_j – енергія зв'язку іонізованого рівня (в електронвольтах), b – константа, що залежить від електронної оболонки ($b = 0,25$ для K -оболонки, $b = 0,35$ для L -оболонки), а $c(E_p)$ – універсальна функція, вигляд якої якісно збігається із залежністю $\sigma \sim c(E_p)$, представленою на рисунку 8.7. Максимум перерізу іонізації оболонки з енергією зв'язку BE_j відповідає значенню енергії первинних електронів $E_p \sim (3 \div 4)BE_j$.

Зазвичай в ОЕС аналізуються спектри оже-електронів, породжених у результаті оже-переходів за участю основного іонізованого рівня з енергією зв'язку $BE_j \leq 1,0 \div 1,5$ кеВ. Згідно рисунка 8.7, для цього бажано використовувати первинний пучок електронів з енергією $E_p \leq 3 \div 5$ кеВ. При фіксованій енергії первинного електронного пучка з найбільшою ймовірністю будуть збуджуватися тільки певні електронні оболонки. Так, при $E_p = 10$ кеВ максимальним перерізом іонізації характеризуються оболонки: K – для елементів від Li до Si (відзначимо, що KLL оже-перехід в Li з електронною конфігурацією $1s^2 2s^1$ енергетично можливий тільки для металевого літію й неможливий для Li в атомарному стані); L_3 – для елементів від Mg до Rb ; M_5 – для елементів від Ga до Os .

Таким чином, у кожній частині періодичної таблиці існують свої найбільш помітні оже-серії. Наприклад, для $3d$ металів спостерігається LMM триплет з найбільш інтенсивними лініями оже-переходів $L_3M_{45}M_{45}$, $L_3M_{23}M_{45}$ і $L_3M_{23}M_{23}$. Зі зростанням порядкового номера в цих металах інтенсивність лінії $L_3M_{45}M_{45}$ збільшується внаслідок збільшення ступеня заповнення валентної d -зони електронами.

Скористаємося співвідношенням (8.11) для оцінки струму оже-електронів, збуджуваних електронним пучком з інтенсивністю $I_p = 10$ мкА в одному моно-шарі атомів ($n = 10^{15}$ ат./см²). Покладемо $b = 0,3$, $c = 0,5$ і $BE_j = 500$ еВ. Тоді для цих значень порядок величини перерізу іонізації становить:

$$\sigma = 1,3 \cdot 10^{-13} \cdot 0,3 \cdot 0,5 / 500^2 \sim 10^{-19} \text{ см}^2.$$

Струм емісії оже-електронів, згідно (9.9) при $T = D = 1$ становить

$$I = I_p \sigma n \sim 10^{-9} \text{ А}.$$

Для одержання цього співвідношення ми скористалися малістю аналізованої товщини зразка (один моношар) у порівнянні з довжиною вільного пробігу. Таким чином, ефективність виходу оже-електронів становить

$$I/I_p \sim 10^{-9} \text{ А} / 10^{-5} = 0,01 \%,$$

тобто досить низка.

Крім іонізації електронних оболонок первинними електронами, можливе додаткове збільшення перерізу іонізації за рахунок вторинних і зворотно розсіяних електронів. На рисунку 8.8 схематично представлені різні області поширення електронів у зразку при його опроміненні первинним пучком.

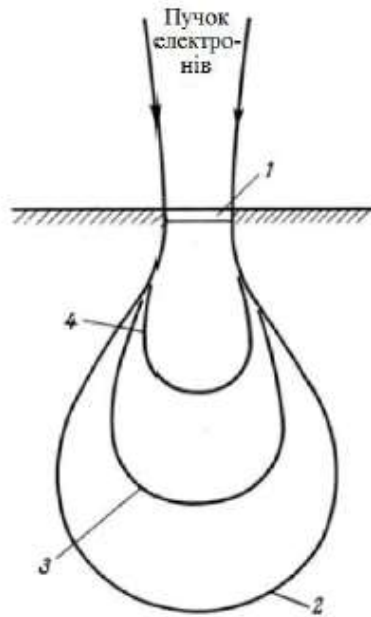


Рисунок 8.8 – Схема поширення електронів у приповерхній області зразка при дослідженні методом ОЕС: 1 – оже-електрони, які можуть бути емітовані зі зразка; 2 – електрони високих енергій; 3 – іонізовані атоми; 4 – зворотно розсіяні первинні електрони

Область 4 відповідає проникненню в зразок первинних електронів високої енергії з можливим каналюванням і становить $\sim 1 \div 2$ мкм. Далі йде область іонізованих атомів 3 і область зворотно розсіяних електронів 2 з енергією E_p . Найменшою глибиною $\lambda \sim 10 \text{ \AA}$ характеризується область виходу оже-електронів (аналізуєма товщина зразка). Нехай $f(E)$ – енергетичний спектр зворотно розсіяних електронів. Тоді загальний переріз іонізації електронної оболонки можна записати у вигляді (8.12):

$$\tilde{\sigma}_j(E_p) = \sigma_j(E_p) + \int_{BE_j}^{E_p} f(E) \sigma_j(E) dE = \sigma_j(E_p) \cdot [1 + r(E_p, BE_j)] \quad (8.12)$$

У цьому співвідношенні перший член представляє власне переріз іонізації j -ї оболонки первинними електронами з енергією E_p , а другий – добавку за рахунок іонізації зворотно розсіяними електронами зі спектром енергій від E_p до BE_j .

Відзначимо також, що додатковий внесок в інтенсивність оже-електронної лінії можуть давати оже-переходи Костера-Кроніга, а ефект дифракції електронів призводить до кутових залежностей інтенсивності оже-сигналу.

8.7 Кількісний аналіз оже-електронних спектрів

Кількісний аналіз методом ОЕС заснований на залежності інтенсивності оже-електронних ліній від концентрації елемента в поверхневому шарі зразка

(див. співвідношення (8.9)) і багато в чому аналогічний кількісному аналізу в методі РФЕС. Для визначення відносної атомної концентрації елементів у багатокомпонентному зразку використовують інтенсивності оже-електронних ліній і відомі з довідкової літератури значення факторів чутливості, що враховують відмінність перерізів іонізації для різних електронних оболонок і їх залежність від енергії первинних електронів. У загальному випадку відношення концентрацій двох елементів в аналізованому шарі зразка можна представити у вигляді (8.13):

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{I_A}{I_B} \cdot F(\sigma_A, \sigma_B, E_p), \quad (8.13)$$

де F – функція перерізів іонізації й енергії первинних електронів (у найпростішому випадку являє собою відношення факторів чутливості для елементів А та В).

8.7.1 Порівняння характеристик ОЕС і РФЕС

У багатьох рисах методи рентгенівської фотоелектронної й оже-електронної спектроскопії є близькими, однак існує кілька відмінностей, що дозволяють віддавати перевагу тому або іншому методу залежно від поставленого завдання. Порівняння основних характеристик двох методик дослідження поверхні наведено в таблиці 8.2.

Таблиця 8.2 – Порівняння характеристик методів РФЕС і ОЕС

Характеристика	РФЕС	ОЕС
Відносна чутливість	$\leq 1 \text{ ML}$, не відчуває Н та Не	$\leq 1 \text{ ML}$, не відчуває Н, Не й атомарний Li
Глибина аналізованого шару	310 нм	310 нм
Просторова роздільна здатність	Стандартний РФЕС $\sim 1 \text{ мм}$; «наноЕСХА»: $\sim 100 \text{ нм}$	$< 12 \text{ нм}$
Кількісний аналіз тонкої структури спектрів	+	+/-
Якісний аналіз	+	+

Відносна чутливість, обумовлена відношенням інтенсивностей спектральних ліній, для обох методів становить частки моношару, однак існують принципові обмеження по реєстрації ряду елементів.

Абсолютна чутливість, обумовлена інтенсивністю спектральних ліній, більше в методі ОЕС, оскільки при однакових перерізах іонізації набагато простіше збільшити інтенсивність первинних електронів, ніж рентгенівського випромінювання.

Краща просторова роздільна здатність також досягається в методі ОЕС, що обумовлене простотою фокусування електронного пучка в порівнянні з рентгенівським випромінюванням. Просторова роздільна здатність методу ОЕС ($\sim 10 \text{ нм}$) значно перевищує роздільну здатність стандартних РФЕ спектрометрів ($\sim 1 \text{ мм}$), і на порядок перевищує найкращу досягнуту на

сьогоднішній день просторову роздільну здатність РФЕС (~100 нм, «наноЕСХА»). Кількісний аналіз тонкої структури спектрів, що дає інформацію про електронні властивості зразка (таких як густина станів на рівні Фермі), в ОЕС набагато більш складний, ніж у РФЕС, у силу участі в оже-переході трьох електронних рівнів. Якісний аналіз, у тому числі інформація про хімічний стан елемента в зразку, для РФЕС і ОЕС приблизно однаковий.

Таким чином, виходячи з наведених характеристик, можна сказати, що використання методу ОЕС виправдане для проведення експрес-аналізу елементного й хімічного складу зразка, а також одержання карти розподілу елементів по поверхні зразка. У той же час метод РФЕС більш підходить для проведення дослідження тонких електронних ефектів, таких як плазмонні та одноелектронні збудження.

8.8 Апаратура для ОЕС

Апаратура для ОЕС багато в чому подібна до апаратури для РФЕС, що докладно розглядалася в попередній темі. У випадку спектрометрів, призначених тільки для досліджень методом ОЕС, зазвичай використовують енергоаналізатори типу циліндричного дзеркала через їх більшу чутливість порівняно з аналізаторами типу сферичного конденсатора. У тому випадку, коли спектрометр являє собою комбайн, оснащений кількома аналітичними методиками, такими як РФЕС, ОЕС, СРПІ, для всіх методик використовується один енергоаналізатор (як правило, типу сферичного конденсатора).

Контрольні питання

1. Які процеси лежать в основі методики оже-електронної спектроскопії?
2. Що являють собою оже-електронні переходи?
3. Поясніть залежність енергії оже-електронів від атомного номера.
4. Від чого залежить кінетична енергія оже-електронів, що виникає в результаті внутрішніх переходів в атомі?
5. Як можна за допомогою оже-спектрів безпосередньо ідентифікувати хімічні елементи?
6. Опишіть експериментальну техніку, потрібну для використання в оже-спектроскопії. Які переваги дає падаючий на зразок під ковзаючим кутом первинний потік електронів?
7. Для чого потрібен диференціальний режим роботи спектрометра і як він працює? В чому полягає перевага цього режиму роботи?
8. Що таке тонка структура оже-спектрів і які чинники її визначають?

ТЕМА 9

СПЕКТРОСКОПІЯ РОЗСІЮВАННЯ ПОВІЛЬНИХ ІОНІВ

План

- 9.1 Методи іонної спектроскопії.
- 9.2 Фізичні основи спектроскопії розсіювання повільних іонів.
- 9.3 Загальний вигляд оглядового спектра розсіювання повільних іонів.
- 9.4 Інтенсивність спектральних ліній. Переріз розсіювання.
- 9.5 Ефект нейтралізації іонів.
- 9.6 Структурні ефекти в спектроскопії розсіювання повільних іонів.
- 9.7 Застосування методу спектроскопії розсіювання повільних іонів для визначення ступеня покриття поверхні.
- 9.8 Апаратура спектроскопії розсіювання повільних іонів.

9.1 Методи іонної спектроскопії

Методи іонної спектроскопії засновані на використанні в якості «зонда» прискореного пучка іонів з енергією E_0 і реєстрації енергетичного спектра розсіяних первинних іонів. В залежності від енергії застосованого іонного пучка розрізняють:

- спектроскопію розсіювання повільних іонів (СРПІ, або LEIS - Low Energy Ion Scattering spectroscopy) з енергіями $E_0 = 0,1 \div 10$ кеВ;
- спектроскопію розсіювання швидких іонів (СРШІ, або HEIS – High Energy Ion Scattering spectroscopy) з енергіями $E_0 = 0,01 \div 2$ МеВ;
- спектроскопію зворотного резерфордівського розсіювання (ЗРР або RBS – Rutherford Backscattering Spectroscopy) з енергіями $E_0 > 2$ МеВ.

Іноді в окремий метод виділяють спектроскопію розсіювання іонів середніх енергій (MEIS – Medium Energy Ion Scattering spectroscopy) як проміжну між СРПІ й СРШІ.

У тому випадку, коли реєструється спектр вторинних іонів, вибитих первинним пучком з поверхні зразка, говорять про вторинну іонну мас-спектрометрію (ВІМС).

Основний принцип аналізу поверхні методом СРПІ полягає в реєстрації енергетичного спектра іонів, розсіяних під певним кутом поверхневими атомами зразка при його опроміненні моноенергетичним сколімованим пучком первинних іонів з енергіями $E_0 = 0,1 \div 10$ кеВ під певним кутом.

Одержувана інформація:

- елементний склад поверхні зразка (одержуваний у результаті аналізу положення спектральних ліній, енергія яких визначається масою поверхневого атома, на кому відбувається розсіювання);
- відносна концентрація поверхневих атомів (аналіз інтенсивності спектральних ліній);
- інформація про структуру поверхневої решітки, адсорбованих атомів і

дефектів (аналіз кутових залежностей інтенсивності спектральних ліній з ефектами затінення й багаторазового розсіювання);

– у деяких випадках тонка структура спектральних ліній дозволяє одержати інформацію про хімічний стан поверхневих атомів (наприклад, відрізнити метал від оксиду) внаслідок прояву ефектів непружних втрат енергії іонів на електронні збудження.

Особливості методу СРПІ: відмінною рисою методу СРПІ, від інших поверхневих методик, є його винятково висока поверхнева чутливість. Глибина зондування в методі СРПІ становить усього один-два атомні шари поверхні, у той час як у методах РФЕС і ОЕС вона досягає десятків ангстрем. Ця особливість обумовлена двома факторами:

– сильне ослаблення інтенсивності іонного пучка при його проникненні вглиб зразка внаслідок великого перерізу розсіювання;

– збільшення ймовірності нейтралізації іонів, розсіяних на глибоких поверхневих шарах.

Ці фактори призводять до того, що реєструємий сигнал у значній мірі визначається іонами, розсіяними атомами першого поверхневого шару.

9.2 Фізичні основи спектроскопії розсіювання повільних іонів

Процес розсіювання повільних іонів атомами поверхні твердого тіла досить точно описується кінематикою парного зіткнення пружних куль. Для опису тонкої структури спектрів необхідно враховувати вплив навколишніх атомів і періодичність поверхневої кристалічної решітки.

Енергія розсіяного іона E_1 повністю визначається масою атома-розсіювача M , масою m і енергією E_0 іона, що розсіюється, і кутом розсіювання θ . Використовуючи закон збереження енергії $E_0 = E_1 + E_2$ і закон збереження імпульсу $m\vec{v}_0 = m\vec{v}_1 + M\vec{v}_2$, де індекси 0, 1 і 2 відповідають налітаючому іону, розсіяному іону, та атому поверхні під дією віддачі, неважко одержати так зване кінематичне співвідношення (9.1):

$$E_1 = kE_0, \quad (9.1)$$

де коефіцієнт k називається кінематичним фактором і визначається співвідношенням (9.2):

$$k = \frac{1}{(1 + \mu)} \left[\cos \theta \pm (\mu^2 - \sin^2 \theta)^{1/2} \right]^2, \quad (9.2)$$

де $\mu = M/m$ – відношення мас атома розсіювача та іона, знак «+» вибирається для випадку $\mu > 1$ (розсіювання на важкому атомі), і знак «–» для $\mu < 1$ (розсіювання на легкому атомі). Схематично геометрія розсіювання представлена на рисунку 9.1.

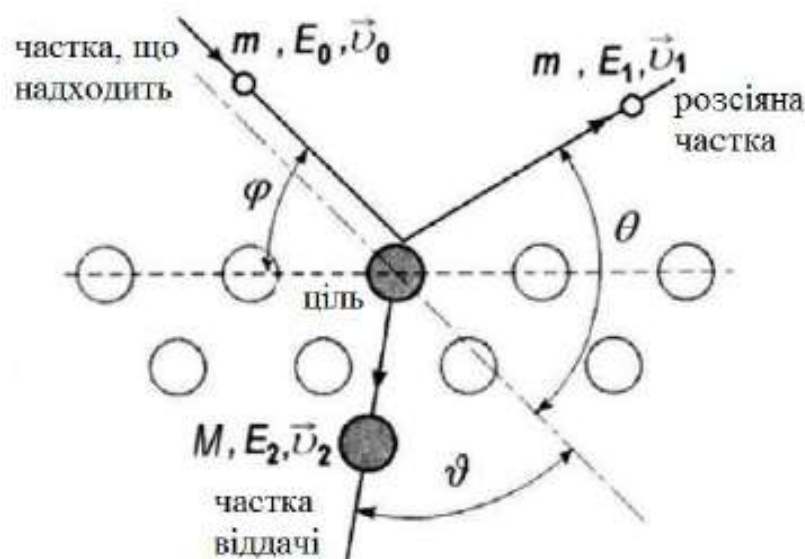


Рисунок 9.1 – Схематична діаграма пружного двохчасткового зіткнення налітаючого іона, з масою m , кінетичною енергією E_0 і швидкістю v_0 і атома поверхні з масою M , кінетичною енергією віддачі E_2 і швидкістю v_2

Енергія віддачі, якої набуває поверхневий атом, також пропорційна енергії падаючого іона й становить:

$$E_2 = \frac{4\mu}{(1+\mu)} \cos^2 \theta \cdot E_0. \quad (9.3)$$

Таким чином, знаючи кут розсіювання, що задається геометрією установки (кутом між іонною гарматою й аналізатором) і масу іона, по енергії піка розсіяних іонів можна однозначно визначити масу поверхневих атомів, на яких відбулося розсіювання.

Для кожного конкретного спектрометра значення кута θ або фіксоване (так, для спектрометра XSAM800 фірми Kratos він становить $\theta = 125^\circ$), або може варіюватися. Поворот самого зразка відносно спектрометра призводить до зміни кута ковзання ϕ , що не впливає на кут розсіювання θ і положення спектральних ліній. Однак варіювання кута ковзання може використовуватися для зміни умов каналювання й багаторазового розсіювання, що важливо при визначенні структури поверхні в методі СРП.

Крім акту пружного розсіювання іона на атомі поверхні, можливі додаткові непружні втрати енергії на збудження електронів і іонізацію поверхневих атомів, які приводять до зсуву спектральної лінії й можуть бути враховані введенням фактора непружних втрат енергії Q , від якої тепер залежить коефіцієнт k в (9.4):

$$k = \frac{1}{(1+\mu)} \left[\cos \theta \pm \left(\mu^2 - \sin^2 \theta - \mu(1+\mu) \frac{Q}{E_0} \right)^{1/2} \right]^2. \quad (9.4)$$

Зазвичай при енергії падаючих іонів $E_0 \sim 1$ кеВ величина непружних втрат становить одиниці електронвольт ($Q \ll E_0$) і не заважає проведенню аналізу елементного складу поверхні зразка. Непружні втрати енергії також можуть призводити до асиметрії спектральних ліній і в ряді випадків до появи сателітів, по наявності яких можна судити про хімічний стан поверхневих атомів.

9.3 Загальний вигляд оглядового спектра розсіювання повільних іонів

Типовий вигляд спектра розсіювання повільних іонів He^+ з енергією 1 кеВ на поверхні сплаву Al, Cu Pb, отриманий для кута розсіювання $\theta = 90^\circ$, представлений на рисунку 9.2.

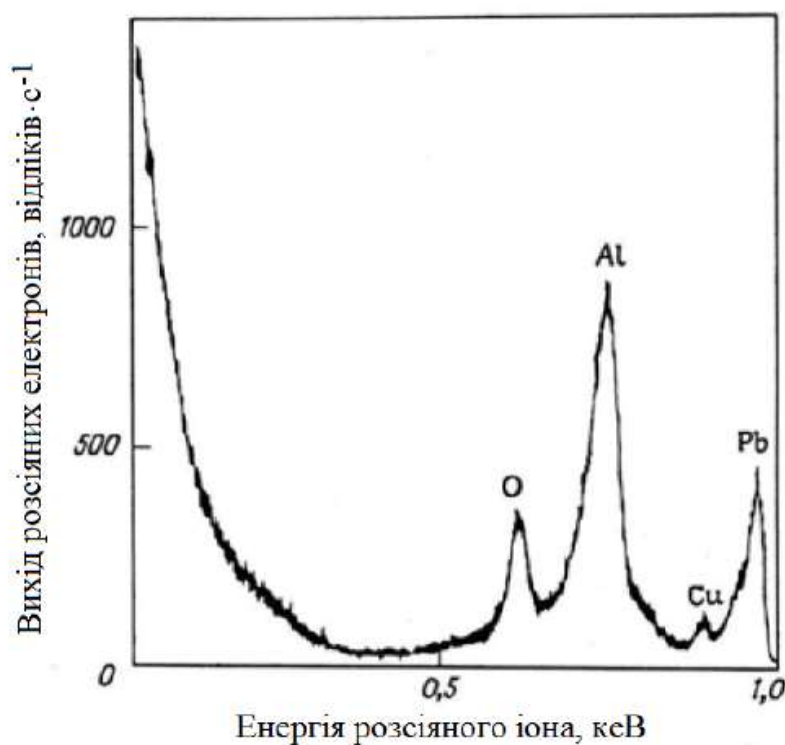


Рисунок 9.2 – Типовий оглядовий спектр розсіювання повільних іонів He^+ з енергією $E_0 = 1$ кеВ на забрудненій поверхні сплаву

Спектр складається із широкого фону, що плавно змінюється з енергією та обумовлений непружнорозсіяними іонами, і окремих ліній, що відповідають пружному розсіюванню іонів He^+ ($m \approx 4$ а.о.м.) на атомах O ($M \approx 16$ а.о.м.), Al ($M \approx 27$ а.о.м.), Cu ($M \approx 64$ а.о.м.) і Pb ($M \approx 207$ а.о.м.) з кінематичним фактором $k_O = 0,447$, $k_{Al} = 0,625$, $k_{Cu} = 0,820$ і $k_{Pb} = 0,941$. Розсіювання на більш важких атомах супроводжується меншими втратами енергії, тому пік O в спектрі має найменшу, а пік Pb – найбільшу енергію.

Ширина піків розсіювання визначається наступними факторами:

- розподілом по енергії в первинному пучку іонів (ступенем монохроматичності);

- розходимістю первинного пучка (внаслідок взаємного відштовхування іонів неможливо створити строго паралельний іонний пучок);
- кутом збору розсіяних іонів і роздільною здатністю енергоаналізатора;
- кінетичною енергією розсіяних іонів.

Зі збільшенням енергії ширина піків розсіювання зростає. Так, наприклад, ширина спектральної лінії розсіювання іонів He^+ на поверхні кобальту при $E_0 = 0,5$ кеВ становить $W = 12$ еВ, при $E_0 = 1,0$ кеВ – $W = 20$ еВ, а при $E_0 = 1,5$ кеВ – $W = 28$ еВ.

Основною характеристикою будь-якого спектрометра є роздільна здатність. Для методу СРП роздільна здатність по енергії R_E і по масі R_M , визначаються наступним співвідношенням (9.5):

$$R_M = \frac{M}{\Delta M} = \frac{E}{\Delta E} = \frac{2\mu}{1 + \mu} \left(\frac{\mu^2 + \sin^2 \theta - \cos \theta \cdot (\mu^2 - \sin^2 \theta)^{1/2}}{\mu^2 - \sin^2 \theta + \cos \theta \cdot (\mu^2 - \sin^2 \theta)^{1/2}} \right)^2. \quad (9.5)$$

Тут ΔM і ΔE – мінімальна різниця мас атомів розсіювачів і енергій розсіяних іонів, для яких дві лінії в спектрі ще можуть бути розрізнені. На рисунку 10.3 наведена залежність роздільної здатності по масі R_M від кута розсіювання θ для іонів He^+ , що взаємодіють з поверхнею золота ($\mu = 49,3$), молибдену ($\mu = 24$) і міді ($\mu = 15,9$).

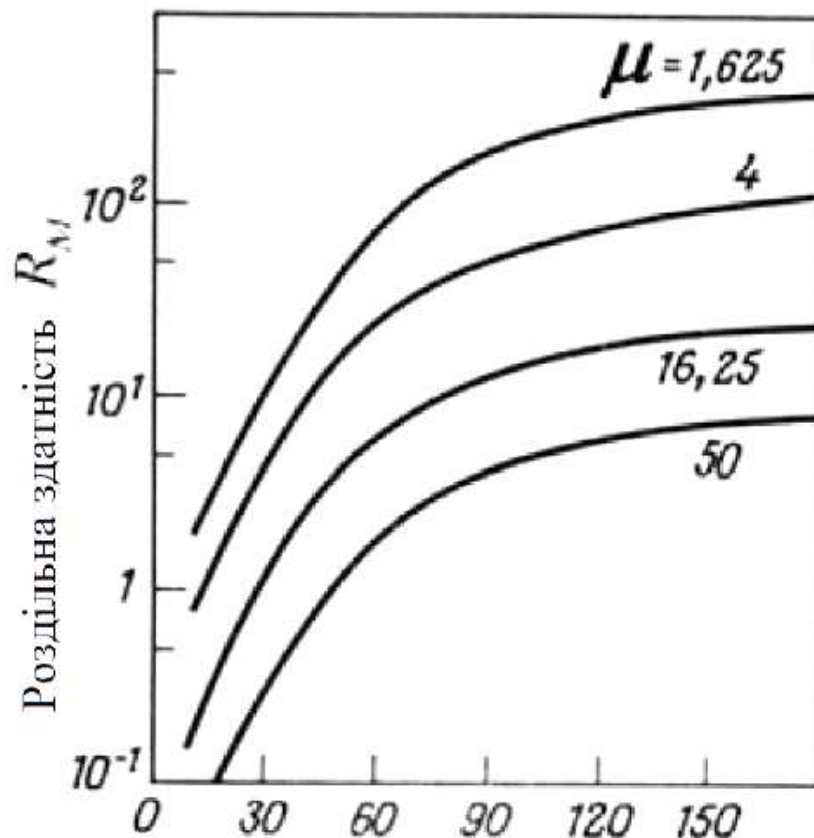


Рисунок 9.3 – Теоретична залежність роздільної здатності по масі R_M від кута розсіювання θ для різних значень μ

З рисунку 9.3 видно, що:

1) Значення R_M мале для малих кутів розсіювання, тому що при цьому втрати енергії малі й усі піки збираються поблизу E_0 . Дійсно, при $\theta \rightarrow 0$ одержуємо $\cos\theta \rightarrow 1$, $\sin\theta \rightarrow 0$ і, згідно (9.4):

$$k \rightarrow \frac{(1 \pm \mu)^2}{(1 + \mu)^2} \rightarrow 1 \text{ при } \mu > 1.$$

2) Значення R_M зростає при зменшенні величини μ . Таким чином, для кращої роздільної здатності необхідно використовувати більш важкі іони. Однак зі збільшенням маси іона, що розсіюється, починається більш активне розпилення ними поверхні зразка, тобто метод стає руйнуючим, що є небажаним, оскільки інформація збирається з перших атомних шарів поверхні.

3) Зі зменшенням μ також скорочується область можливих кутів розсіювання. Так, уже при $\theta = 90^\circ$ величина $k = (\mu - 1)/(\mu + 1)$, тобто розсіювання на цей кут неможливо на атомах, маса яких менше маси іона, що розсіюється ($\mu < 1$, кінематичний фактор не може приймати негативні значення). Це означає, що при таких кутах розсіювання метод виявляється нечутливим до елементів легше первинного іона. Отже, із цієї позиції вигідніше використовувати найлегші іони.

Таким чином, виявляється неможливим одночасно досягти максимальної інтенсивності й найбільшого діапазону реєструємих елементів.

9.4 Інтенсивність спектральних ліній. Переріз розсіювання

Інтенсивність спектральної лінії розсіяних іонів визначається наступним співвідношенням (9.6):

$$I = I_0 N \frac{d\sigma}{d\Omega} \Omega_0 P_i, \quad (9.6)$$

де I_0 – інтенсивність первинного пучка іонів;

N – число поверхневих атомів-розсіювачів;

$d\sigma/d\Omega$ – диференціальний переріз розсіювання;

Ω_0 – тілесний кут збору розсіяних іонів аналізатором;

P_i – ймовірність того, що після розсіювання зарядовий стан іона не зміниться (тобто не відбудеться його нейтралізація).

Переріз розсіювання визначається потенціалом взаємодії іона й атома-розсіювача $V(r)$.

На практиці в якості таких потенціалів використовуються наступні:

1) кулоновський потенціал, що описує взаємне відштовхування ядер із зарядами Z_1 і Z_2

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r}. \quad (9.6)$$

Такий вид потенціалу взаємодії, однак, не враховує електрони, що екранують відштовхування ядер. Урахування електронного екранування здійснюється в наступних модельних потенціалах:

2) боровський екранований потенціал:

$$V_B(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} e^{-r/a_B}. \quad (9.7)$$

де радіус екранування $a = a_B (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}$, $a_B = \hbar^2 / m e^2 \approx 0,53 \text{ \AA}$ – боровський радіус;

3) потенціал з функцією екранування Томаса-Фермі $\phi(r/b)$

$$V_{TF}(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \phi(r/b), \quad (9.8)$$

де $\phi(y) = 0,35y + 0,55y^4 + 0,10y^{20}$, $y = e^{-0,3r/b}$,

$b = 0,89a_B (Z_1^{1/2} + Z_2^{1/2})^{-1/3} \sim 0,891$;

4) потенціал Борна-Майера:

$$V_{BM} = A e^{-Br}. \quad (9.9)$$

Оскільки потенціал Борна-Майера, на відміну від усіх інших наведених потенціалів, не містить кулоновської частини, то він може бути застосований для опису «м'якого» розсіювання, тобто розсіювання при більших значеннях прицільного параметра й малих кутах розсіювання.

Характерне значення перерізу розсіювання для енергії первинних іонів $E_0 = 10 \text{ кеВ}$ для іонів He^+ , що розсіюються на атомах Au , становить $3,3 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$, а для іонів Ar^+ – $2,2 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$.

9.5 Ефект нейтралізації іонів

Процес взаємодії іона й атома-розсіювача за певних умов може супроводжуватися електронним обміном, що призводить до зміни зарядового стану іона, що розсіюється: його нейтралізації, а також, можливо, наступної іонізації. Процес нейтралізації впливає на інтенсивність спектральних ліній, оскільки нейтральні частки не реєструються енергоаналізатором. У той же час нейтралізація є однією з головних причин виняткової поверхневої чутливості методу СРП.

Існує кілька механізмів нейтралізації іона в поверхні твердого тіла, показаних на рисунку 9.4.

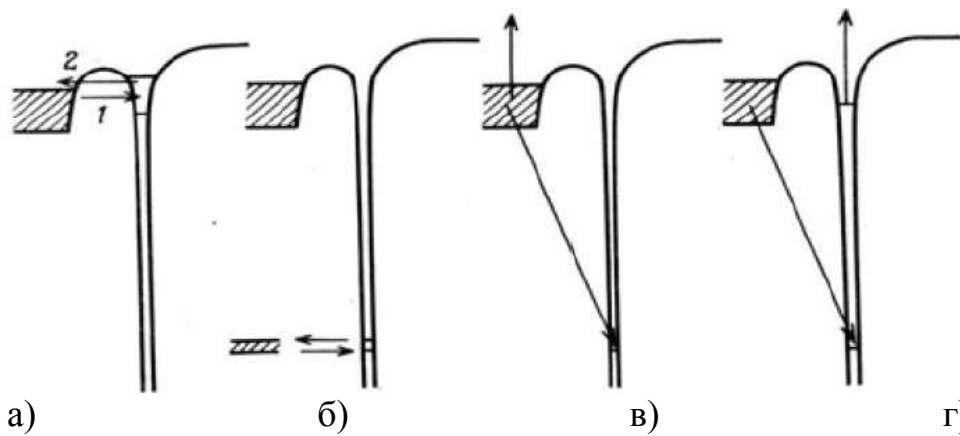


Рисунок 9.4 – Процеси резонансної (а), квазірезонансної (б) і оже-нейтралізації (в,г) іона в поверхні твердого тіла

Резонансна нейтралізація іона схематично представлена на рисунку 9.4, (а) у вигляді енергетичної діаграми. Нейтралізація має місце коли енергії іонізованого валентного рівня іона E^+ і заповнених рівнів валентної зони поверхні EVB співпадають. Оскільки у валентній зоні заповнені електронні рівні утворюють безперервний спектр аж до енергії Фермі E_F , умову резонансної нейтралізації можна записати як $E^+ \leq E_F$. На рисунку показаний випадок розсіювання іона на поверхні металу з валентною зоною, заповненою до рівня Фермі. У цьому випадку при зближенні іона й поверхневого атома відбувається тунелювання електрона з валентної зони поверхні у вільний стан іона через потенціальний бар'єр, висота якого становить величину порядку роботи виходу зразка, а ширина дорівнює мінімальній відстані, на яку зближається іон і атом-розсіювач. Після нейтралізації можливий зворотний перехід електрона в зону провідності зразка, тобто повторна іонізація частки, що розсіюється.

Квазірезонансна нейтралізація (див. рис. 9.4, (б)), на відміну від резонансної, має місце при близьких значеннях енергії вільного рівня іона й окремого зв'язаного рівня поверхневого атома E_1 , що не утворює валентну зону. Оскільки точне співпадіння енергій рівнів E^+ і E_1 у цьому випадку майже неможливо, тунелювання відбувається не резонансним, а квазірезонансним чином, тобто з невеликою зміною енергії в міру відмінності величин E^+ і E_1 .

Оже-нейтралізація, яка здійснюється за допомогою електронного оже-переходу між незаповненим рівнем іона, заповненим рівнем поверхневого атома з емісією оже-електрона або з валентної зони поверхні зразка (див. рис. 9.4, (в)), або з вище розташованого, але заповненого рівня іона (див. рис. 9.4, (г)). У першому випадку кінцевим станом є основний, а в другому – збуджений стан нейтрального атома.

Зазвичай вільні рівні іона є розширеними. Це розширення Γ пов'язане з кінцевим часом життя іонізованого стану, який дорівнює часу нейтралізації валентного рівня $\tau_n \sim \hbar/\Gamma$. Валентні рівні також можуть бути розширені внаслідок перекриття їх хвильових функцій із хвильовими функціями електронів поверхні зразка.

Величина, зворотна часу нейтралізації $R_n = 1/\tau_n$, називається швидкістю нейтралізації, тобто числом актів нейтралізації в одиницю часу. Швидкість нейтралізації залежить від ширини тунельного бар'єра s і на більших відстанях, коли тунелювання визначається перекриттям хвостів хвильових функцій, може бути представлена у вигляді (9.10):

$$R_n = A \cdot e^{-as}, \quad (9.10)$$

де A і a – константи, типові значення яких становлять $A \approx 3 \cdot 10^{17} \text{ с}^{-1}$ і $a \approx 3 \text{ Å}^{-1}$. Більш точне співвідношення для швидкості нейтралізації іона повинне враховувати матричний елемент електронного переходу.

Повна ймовірність «виживання» іона при розсіюванні на поверхні може бути записана у вигляді (9.11):

$$P_i = \exp \left[A \int_{r_{\min}}^{\infty} \frac{e^{-as}}{v_{\perp}} ds \right], \quad (9.11)$$

де $r_{\min}$ – мінімальна відстань траєкторії руху іона від поверхні;

v – нормальна до поверхні складова швидкості іона.

Для іонів з досить великою кінетичною енергією можна вважати $r_{\min} \approx 0$. При цьому одержуємо $P_i = \exp(-A/av_{\perp}) \equiv \exp(-v_0/v_{\perp})$, де $v_0 = A/a$ – константа з розмірністю швидкості. Ця величина виявляється досить малою та для іонів He^+ з енергією 1 кеВ становить $P_i \leq 0,01$, що означає, що з 100 падаючих на поверхню іонів гелію 99 нейтралізуються й лише один не змінює свого зарядового стану. Зі співвідношення (9.11) випливає, що будь-який процес, що втримує іон поблизу поверхні (тобто зменшує нормальну складову швидкості іона) призводить до збільшення ймовірності нейтралізації й зменшення величини P_i . Із цієї причини при проникненні іона в глиб поверхневих атомних шарів зразка ймовірність нейтралізації суттєво зростає і розсіяні частки не дають внеску у вимірюваний спектр. Цей ефект пояснює чутливість СРПІ до першого атомного шару поверхні.

Ймовірність нейтралізації, поряд з перерізом розсіювання, визначають залежність інтенсивності спектральної лінії розсіяних іонів від енергії первинного пучка $I(E_0)$. Ця залежність має немонотонний вигляд і схематично представлена на рисунку 9.5. Зростання інтенсивності при малих енергіях іонів обумовлено збільшенням зі зростанням E_0 нормальної складової швидкості іона поблизу поверхні (і, отже, зростанням P_i), а зменшення інтенсивності при більших енергіях – зменшенням перерізу розсіювання. Крім цього, для деяких матеріалів (наприклад, In, Sn, Sb на рисунку 9.5) спостерігаються осциляції інтенсивності, пов'язані із квазірезонансним обміном зарядом між іоном, що розсіюється і поверхнею у випадку заповнених електронних рівнів, близьких по енергії до вільного (іонізованого) рівня іона, що розсіюється.

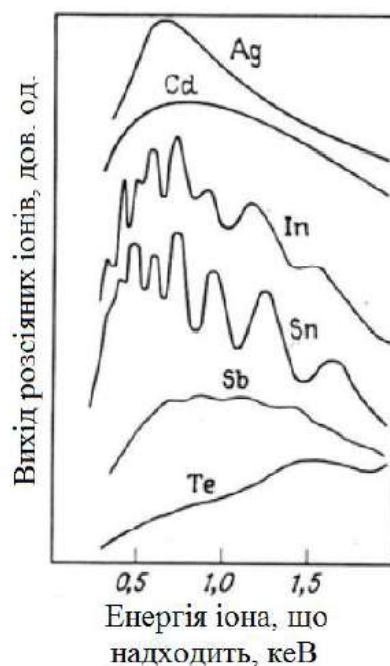


Рисунок 9.5 – Залежність інтенсивності спектральної лінії РПІ від енергії первинних іонів для ряду елементів

Експериментальним результатом, що наочно демонструє ефект нейтралізації, є порівняння спектра розсіяних іонів, зареєстрованого енергоаналізатором і спектра як іонів, так і нейтральних часток, отриманого за допомогою мас-спектрометра при опроміненні того самого зразка пучком іонів (рис. 9.6).

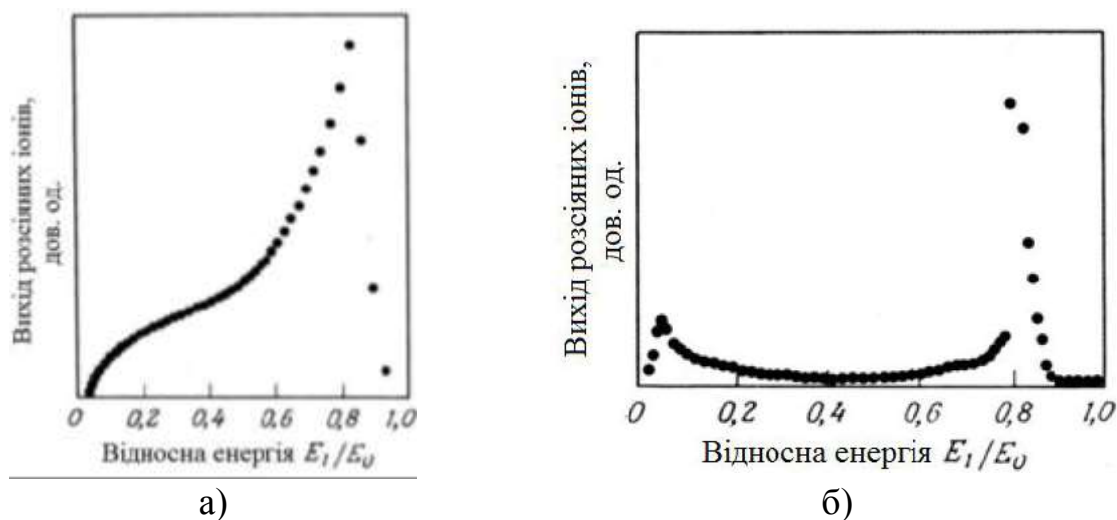
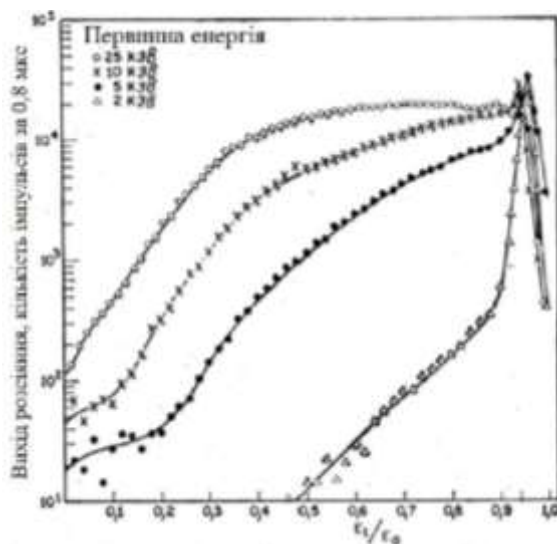


Рисунок 9.6 – Порівняння спектрів розсіювання іонів Ne⁺ з енергією 5 кеВ на Au на кут 90° при детектуванні іонів і нейтральних часток (а) і одних тільки іонів (б), виміряних за допомогою часопрольотного (а) і електростатичного відхиляючого аналізатора (б)

Як видно з рисунка, нейтралізовані іони дають помітний внесок у загальний спектр розсіяних часток, формуючи затягнутий хвіст із боку менших енергій піка пружного розсіювання, обумовлений втратами енергії

при багаторазовому розсіюванні й непружних зіткненнях у глибоких шарах зразка.

Зі збільшенням енергії первинного пучка у спектрі розсіяних іонів спостерігається розширення піка пружних втрат і поява затягнутого хвоста з боку менших енергій, обумовленого непружними втратами при проникненні в більш глибокі поверхневі шари зразка. Так, на рисунку 9.7 представлені спектри розсіювання іонів He^+ на поверхні золота при енергіях первинного пучка іонів $E_0 = 2, 5, 10$ і 25 кеВ.



Рисунки 9.7 – Спектри розсіювання повільних, середніх і швидких іонів He^+ на поверхні Au

Відсутність зазначеного хвоста в спектрі розсіювання повільних іонів свідчить про те, що в цьому випадку розсіювання без зміни зарядового стану іонів відбувається, головним чином, на атомах першого поверхневого шару, а розсіювання на більш глибоких атомних шарах супроводжується нейтралізацією.

9.6 Структурні ефекти в спектроскопії розсіювання повільних іонів

Як уже згадувалося у вступі, за допомогою методу СРПІ можна не тільки ідентифікувати елементний склад поверхні твердого тіла, але й одержувати інформацію про її атомну структуру. Ця можливість пов'язана з рядом ефектів, які й будуть розглянуті в даному розділі.

9.6.1 Ефект затінення

Ефект затінення полягає в екрануванні атомами першого атомного шару поверхні наступних атомних шарів. Ця особливість пов'язана з існуванням так званого конуса затінення, тобто «невидимої» для іонів, що розсіюються, області другого й більш глибоких атомних шарів поверхні. Наявність такої області пояснюється залежністю кута розсіювання іона від прицільного параметра, схематично проілюстрованою на рисунку 9.8.

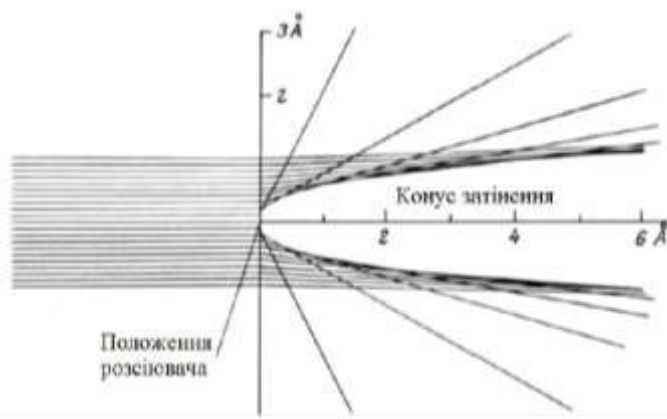


Рисунок 9.8 – Траєкторії розсіювання іонів на поверхневому атомі, розташованому на початку координат, що ілюструють утворення «конуса затінення»

Чим більше значення прицільного параметра, тим менший кут розсіювання. Набір траєкторій руху іонів, що розсіюються з різними значеннями прицільного параметра не захоплює деяку область (конус затінення) безпосередньо за атомом розсіювачем, який як би відкидає тінь на атоми більш глибоких шарів, роблячи їх «невидимими» для іонів. Як наслідок, розсіювання відбувається переважно на атомах першого атомного шару, що також є однією із причин поверхневої чутливості методики СРП.

Орієнтація конуса затінення залежить від кута падіння іонів (рис. 9.9), що дозволяє досліджувати атомну структуру поверхні за кутовими залежностями інтенсивності спектральної лінії розсіювання повільних іонів $I(\varphi, \psi)$, де φ – кут ковзання, ψ – азимутальний кут.

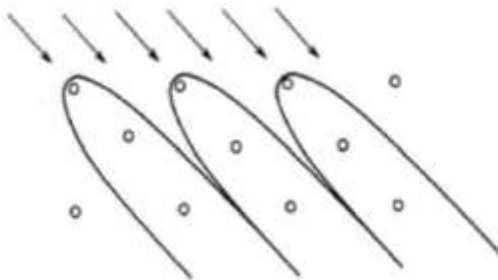


Рисунок 9.9 – Конуси затінення для іонів He^+ з енергією 1 кеВ від атомів верхніх шарів поверхні $\text{Ni}(100)$, спроектовані на більш глибоко розташовані атоми, що й роблять їх «невидимими» для іонів, що розсіюються

Залежність інтенсивності лінії від кута ковзання $I(\varphi)$ дозволяє судити про взаємне розташування атомів різних елементів в атомних площинах, паралельних поверхні. Змінюючи кут падіння, можна змінити положення конуса затінення щодо інших атомів-розсіювачів, розташованих на різній глибині щодо першого атомного шару (рис. 9.10). Таким чином, наприклад, можна встановити, де перебувають адсорбовані на поверхні атоми – зверху першого атомного шару поверхні або під ним.

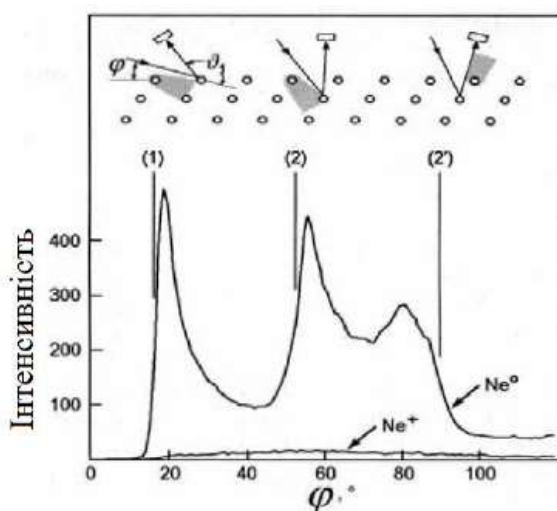


Рисунок 9.10 – Залежність інтенсивності спектральної лінії розсіювання нейтральних атомів Ne і іонів Ne^+ з енергією 2 кеВ на поверхні $\text{Pt}(111)$ від кута ковзання φ при фіксованому куті розсіювання $\vartheta = 165^\circ$. Низька інтенсивність спектра розсіювання іонів обумовлена високою ймовірністю нейтралізації в процесі розсіювання, а спостережувані максимуми залежності інтенсивності від кута падіння для розсіювання нейтральних часток пов'язані із впливом ефекту затінення

Залежність інтенсивності лінії від азимутального кута $I(\psi)$ дозволяє судити про взаємне розташування атомів у площині поверхні. Для ілюстрації розглянемо структуру поверхневої кристалічної решітки, утвореної атомами кисню на поверхні $\text{Ni}(100)$, представлену на рисунку 9.11.

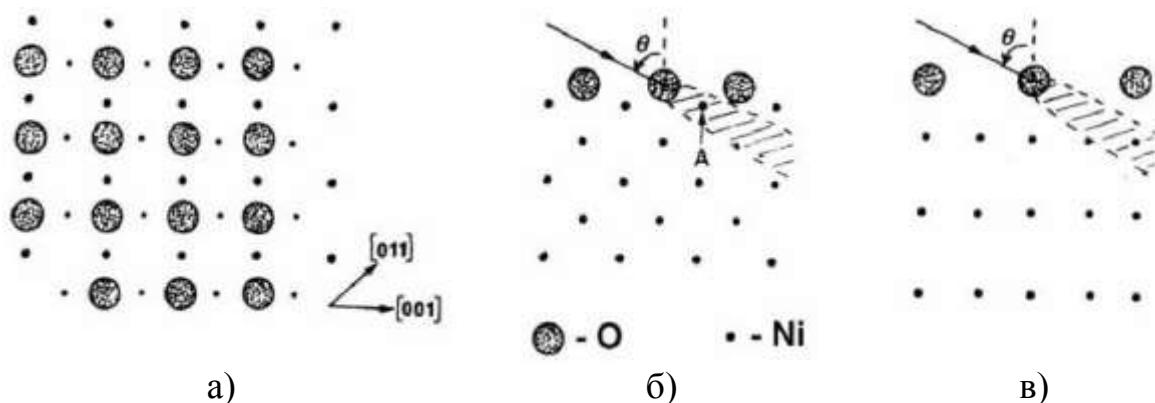


Рисунок 9.11 – Ефект затінення, створюваний поверхневими атомами при розсіюванні повільних іонів. Даний приклад наведений для випадку розсіювання іонів Ar^+ з енергією 1 кеВ на поверхні $\text{Ni}(100)$ з адсорбованими атомами кисню, що утворюють поверхневу решітку $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ R 45o - O: (а) – вид зверху на поверхню; (б) – переріз уздовж напрямку $[001]$, у якому має місце затінення атомів Ni, що є найближчими сусідами до атомів кисню (позначені стрілкою А); (в) – переріз уздовж напрямку $[011]$, у якому затінення зазначених атомів Ni відсутнє

При малих кутах падіння залежно від азимутального кута усередині конуса затінення від атомів кисню можуть виявлятися або не виявлятися атоми Ni. Так, при азимутальному куті, що відповідає напрямку $[001]$ (рис. 9.11, б) усередині конуса затінення виявляються найближчі до кисню атоми першого атомного шару Ni, у той час як при розсіюванні уздовж напрямку $[011]$ затінення найближчих до кисню атомів Ni не відбувається. Загальний вигляд кутової залежності $I(\phi, \psi)$ може мати вигляд, представлений на рисунку 9.12.

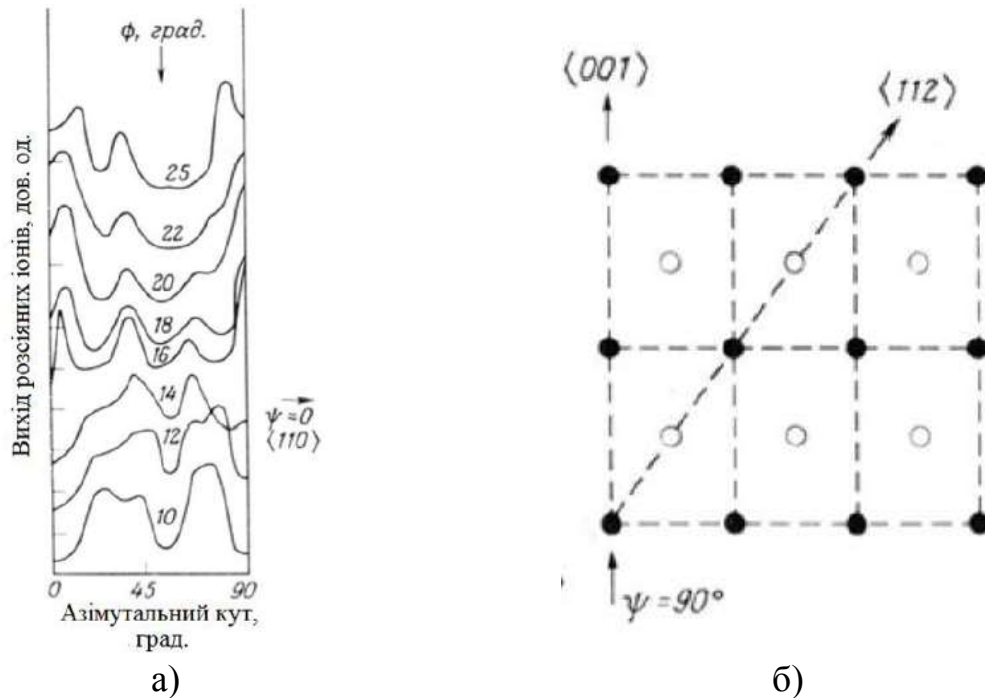


Рисунок 9.12 – Типовий вигляд кутової залежності інтенсивності лінії СРПІ: а) вихід розсіювання іонів Ne^+ з енергією 5 кеВ уздовж нормалі до поверхні $\text{Cu}(100)$ залежно від азимута падіння іонного пучка для різних кутів ковзання; б) вид зверху на поверхню (світлими кружками зображені атоми другого шару) де вказані деякі напрямки з найменшими міжатомними відстанями в ланцюжку

9.6.2 Ефект багаторазового розсіювання

Багаторазове розсіювання має місце в тому випадку коли атом, що розсіюється, взаємодіє не з одним, а з декількома атомами поверхні. Цей ефект найбільш яскраво буває виражений при ковзному падінні іона, коли однократне розсіювання мало ймовірне. Багаторазове розсіювання має місце коли іон, що падає, націлений на точку між сусідніми атомами поверхні, розсіювання відбувається на них обох.

Кінематичне співвідношення при багаторазовому розсіюванні для n -парних зіткнень на сумарний кут розсіювання θ має такий вигляд (9.12):

$$k_n = \frac{1}{(1 + \mu)^{2n}} \left[\cos(\theta/n) \pm (\mu^2 - \sin^2(\theta/n)^{1/2}) \right]^{2n}. \quad (9.12)$$

Так для дворазового розсіювання послідовно на кути θ_1 і θ_2 втрати енергії становлять $\Delta E(\theta_1) = E_0 - E_1 = (1 - k(\theta_1))E_0$ і $\Delta E(\theta_2) = E_1 - E_2 = (1 - k(\theta_2))k(\theta_1)E_0$, причому загальна втрата енергії при дворазовому розсіюванні на сумарний кут $\theta = \theta_1 + \theta_2$ виявляється меншою, ніж втрата енергії при однократному розсіюванні на той же кут θ : $\Delta E(\theta_1) + \Delta E(\theta_2) < \Delta E(\theta_1 + \theta_2)$, оскільки кінематичний фактор монотонно зменшується при збільшенні кута розсіювання (рис. 9.13). Так, при $\theta_1 = \theta_2 = 30^\circ$ і $\mu = 10$, згідно (9.1) одержуємо $k(\theta_1) = k(\theta_2) = 0,97$, $k(\theta_1 + \theta_2) = 0,90$ і $\Delta E(\theta_1) + \Delta E(\theta_2) \approx 0,03 < \Delta E(\theta_1 + \theta_2) = 10$. В силу цього в спектрі СРПІ пік дворазового розсіювання завжди розташовується з боку більших енергій щодо піка однократного розсіювання (загальний кут розсіювання задається геометрією установки й однаковий як для однократного, так і для дворазового розсіювання).

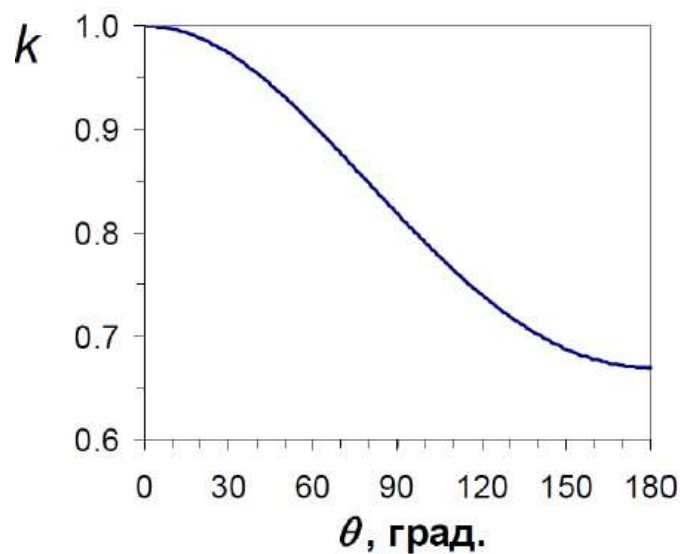


Рисунок 9.13 – Теоретична залежність кінематичного фактора k від кута розсіювання θ для $\mu = 10$

Як приклад на рисунку 9.14 наведений спектр розсіювання іонів He^+ з енергією 1 кеВ на поверхні ZnS, у якому спостерігається пік однократного й дворазового розсіювання. Інтенсивність піку дворазового розсіювання менше інтенсивності піку однократного розсіювання внаслідок збільшення ймовірності нейтралізації (зростає час перебування іона поблизу поверхні).

У випадку, коли площа падіння-відбиття іонів збігається з атомними рядами на поверхні зразка, можливо багаторазове розсіювання на ланцюжку атомів. У цьому випадку можливі дві комбінації актів парного розсіювання на ланцюжку атомів, що призводять до того самого сумарного кута розсіювання, але різними втратами енергії. Це призводить до появи так званої петлі розсіювання в залежності енергії розсіяного іона від кута розсіювання (рис. 9.15). Нижня частина петлі розсіювання відповідає псевдобінарним актам розсіювання, втрати енергії для яких близькі до втрат енергії при однократному розсіюванні, у той час як верхня частина петлі пов'язана із дворазовим зіткненням.

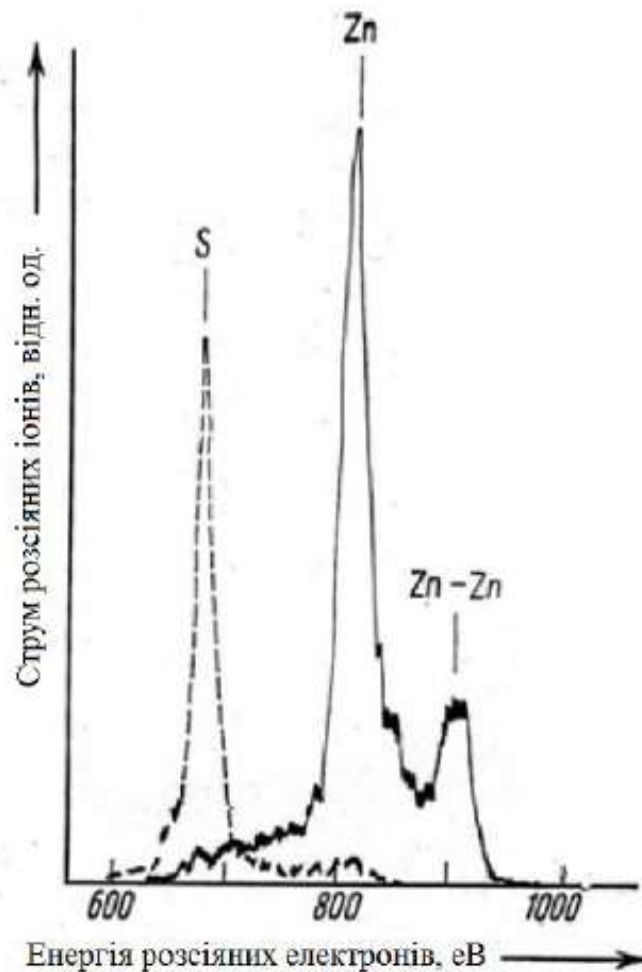


Рисунок 9.14 – Спектр розсіювання іонів Ne^+ з енергією 1 кеВ на поверхні монокристала ZnS (кут розсіювання дорівнює 45°), що складається з піків однократного (Zn) і дворазового (ZnZn) розсіювання

У випадку, коли площина падіння-відбиття іонів збігається з атомними рядами на поверхні зразка, можливо багаторазове розсіювання на ланцюжку атомів. У цьому випадку можливі дві комбінації актів парного розсіювання на ланцюжку атомів, що призводять до того самого сумарного кута розсіювання, але різним втратам енергії. Це призводить до появи так званої петлі розсіювання в залежності енергії розсіяного іона від кута розсіювання (рис. 9.15). Нижня частина петлі розсіювання відповідає псевдобінарним актам розсіювання, втрати енергії для яких близькі до втрат енергії при однократному розсіюванні, у той час як верхня частина петлі пов'язана із дворазовим зіткненням.

Особливістю залежності, представленої на рисунку 9.15, є також наявність мінімального й максимального кутів розсіювання при малих кутах ковзання. Наявність мінімального кута розсіювання обумовлена існуванням мінімально можливого кута ковзного виходу при багаторазовому розсіюванні, а наявність максимального кута розсіювання – неможливістю лобового удару при ковзному падінні, який міг би призвести до великого кута розсіювання. Зі збільшенням кута ковзання обмеження на кут розсіювання зверху зникає.

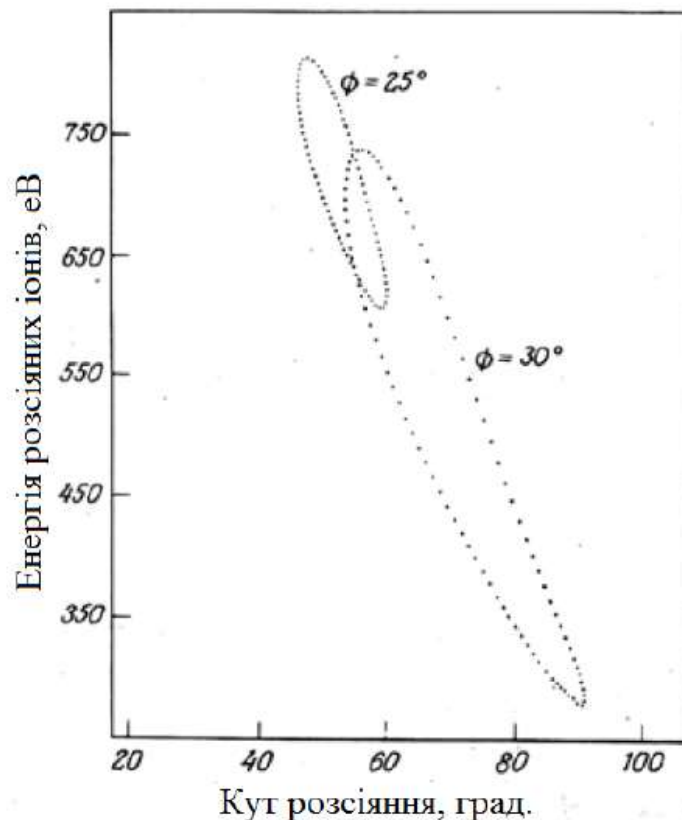


Рисунок 9.15 – «Петлі» розсіювання в кутовій залежності енергії розсіяних іонів від кута розсіювання для іонів Ag^+ з енергією 1 кеВ, розсіяних на регулярному лінійному ланцюжку атомів Cu . Результати розрахунків відносяться до кутів ковзання 25 і 30°

9.7 Застосування методу спектроскопії розсіювання повільних іонів для визначення ступеня покриття поверхні

Через чутливість спектроскопії розсіювання повільних іонів до елементного складу верхнього атомного шару поверхні даний метод може успішно використовуватися для визначення ступеня покриття поверхні підкладки адсорбованими або осадженими атомами.

При постійному струмі падаючих іонів ступінь покриття θ виражається як відношення інтенсивності лінії розсіювання іонів на адсорбованих/осаджених атомах $I(\theta)$ до інтенсивності спектральної лінії розсіювання на суцільній плівці тієї ж речовини (тобто при моношаровому покритті) I^∞ :

$$\theta = I(\theta) / I^\infty \quad (9.13)$$

Швидкість зростання інтенсивності спектральної лінії адсорбату/конденсату при осадженні й швидкість затінення лінії підкладки дозволяє також визначити характер росту конденсату. Як відомо, залежно від співвідношення вільних поверхневих енергій границь конденсат-вакуум, підкладка-вакуум і конденсат-підкладка (або, що еквівалентно, від співвідношення енергій взаємодії між атомами конденсату один з одним E_{c-c} і

з атомами підкладки E_{c-s}), існує три механізми росту тонких плівок: острівкове зростання (механізм Фолмера–Вебера), що реалізується при $E_{c-c} > E_{c-s}$; пошаровоострівкове зростання (механізм Франка – Ван-дер-Мерве), коли спочатку йде утворення одного або декількох суцільних шарів конденсату, на поверхні яких потім відбувається острівкове зростання, і пошарове зростання (механізм Странського–Крастанова) при $E_{c-c} < E_{c-s}$.

При пошаровому зростанні залежність інтенсивності спектральних ліній адсорбату/конденсату й підкладки від ступеня заповнення поверхні є лінійною, і при досягненні $\theta = 1$ лінія від атомів підкладки повністю зникає. При острівковому зростанні затінення сигналу підкладки відбувається значно повільніше.

На рисунку 9.16 представлені результати дослідження методом СРПІ росту плівок ряду металів (Cu, Fe, Cr і Hf) на поверхні оксиду титану $\text{TiO}_2(110)$. У випадку гафнію інтенсивність спектральної лінії підкладки (Ti), нормована на інтенсивність сигналу від чистої підкладки, лінійно убиває зі збільшенням ступеня покриття. Це свідчить про пошарове зростання Hf на поверхні TiO_2 , що обумовлено сильною взаємодією Hf з киснем підкладки. У той же час для плівки Cu спостерігається острівкове зростання.

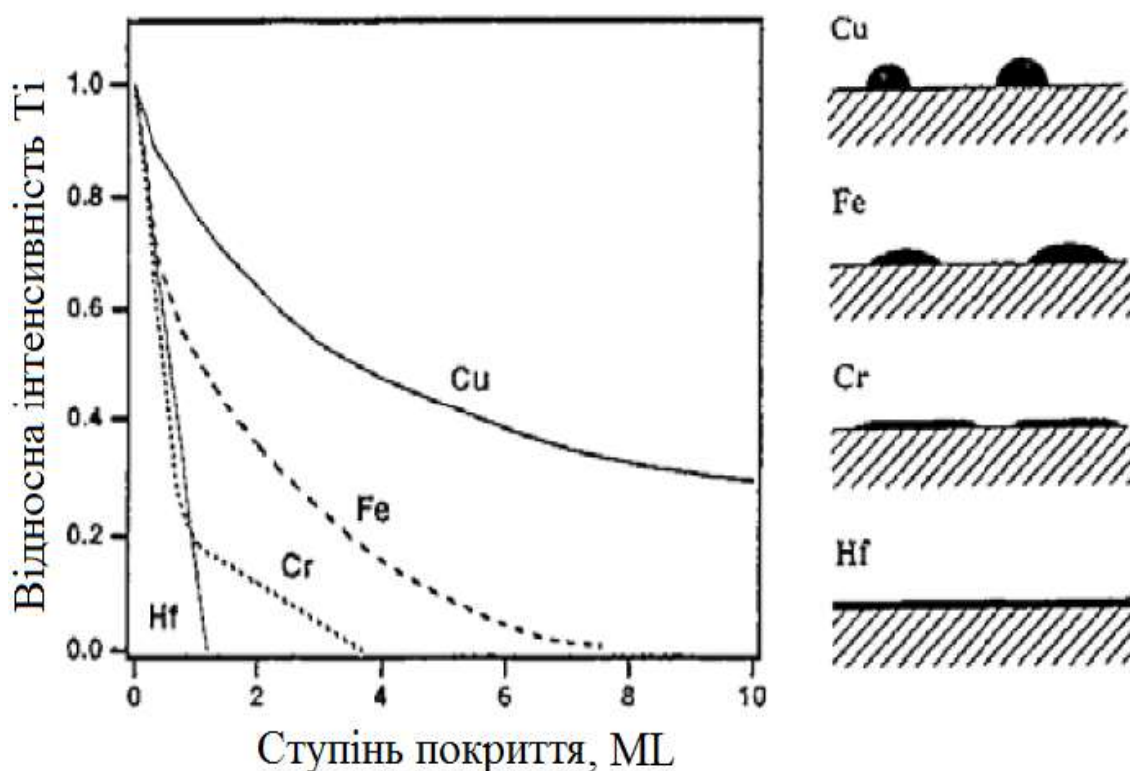


Рисунок 9.16 – Залежності нормованої на сигнал від чистої підкладки інтенсивності ліній Ti від ступеня покриття підкладки плівкою металу для систем Cu, Fe, Cr і Hf на поверхні $\text{TiO}_2(110)$, що ілюструють, різні механізми зростання острівкових плівок. Праворуч схематично представлені моделі росту плівок для досліджених металів

Якість поверхні твердого тіла впливає на вид спектральних ліній РПІ. На полікристалічних і аморфних зразках піки розсіювання іонів звичайно ширші, ніж на монокристалічних поверхнях з малою кількістю дефектів, оскільки в першому випадку атоми поверхні розупорядковані й можуть мати різну енергію зв'язку, що призводить до відмінності в кінематиці зіткнення.

Фон непружних втрат у спектрах РПІ також несе певну інформацію про стан поверхні.

9.8 Апаратура спектроскопії розсіювання повільних іонів

9.8.1 Джерело іонів (іонна гармата)

У якості іонів у методі СРПІ зазвичай використовують іони легких інертних газів He^+ і Ne^+ . Характерне значення іонного струму в пучку становить $I \sim 1$ мкА при діаметрі пучка $1 \div 2$ мм і енергії іонів $E_0 = 0,2 \div 2,0$ кеВ. Розкид по енергії іонів у пучку звичайно становить $5 \div 10$ еВ, а його розходимість (розкид по кутах) порядку одного градуса. Важливою вимогою до іонного пучка є відсутність у ньому іонів різного заряду й різної маси (ізоотопів), які можуть призвести до розширення й появи додаткових ліній у спектрі.

9.8.2 Вакуумна система

З урахуванням своєї виняткової поверхневої чутливості метод СРПІ накладає більш високі вимоги до вакууму, ніж описані раніше методи електронної спектроскопії. Бажаний вакуум у камері аналізатора СРПІ повинен бути не гірше 10^{-9} Торр.

9.8.3 Енергоаналізатор іонів

У якості енергоаналізаторів використовують електростатичні аналізатори, наприклад, типу сферичного конденсатора, що працює на пропускання по відношенню енергії до заряду. У комплексній установці для дослідження поверхні, що оснащена рядом аналітичних методик, може використовуватися той самий аналізатор, як для електронної, так і для іонної спектроскопії з можливістю зміни полярності.

Для методів СРПІ також важлива наявність прецизійного маніпулятора зразка, що дає можливість одержувати кутові залежності інтенсивності ліній РМІ.

9.8.4 Порівняння можливостей методів СРПІ й СРШІ

Відмінність аналітичних можливостей і областей застосування методів СРПІ й СРШІ засноване на залежності спектрів розсіювання від енергії іонів. Так, при переході до іонів He^+ з енергіями від декількох сотень кілоелектронвольт до мегаелектронвольт переріз розсіювання стає малим, конус затінення – вузьким і нейтралізація перестає відігравати істотну роль. Оскільки ефективна нейтралізація й більша ширина конусів затінення є основними причинами поверхневої чутливості методу СРПІ, то метод СРШІ являє собою об'ємний метод дослідження й в основному використовується для аналізу приповерхніх областей твердого тіла.

Однак ряд ефектів, що проявляються в спектрах РШІ, дозволяє також використовувати його для дослідження поверхневих шарів. До таких ефектів відноситься ефект «каналювання» при надходженні іонів у напрямку кристалічних осей кристалу, що супроводжується появою гострого піку розсіювання іонів на атомах першого атомного шару при затіненні атомів усіх нижче розташованих шарів.

Це дозволяє використовувати метод СРШІ для дослідження поверхневої релаксації, а також структури приповерхневих шарів зразка (аморфна або кристалічна). Метод СРШІ з енергіями іонів порядку мегаелектронвольт називають ще методом зворотного резерфордівського розсіювання (ЗРР) і широко використовують для аналізу товщини тонких плівок і розподілу концентрації елементів за глибиною. Цей метод також може використовуватися для визначення поверхневої концентрації атомів у нанокластерах на поверхні підкладки, однак у цьому випадку одержувана інформація являє собою інтегральну величину й може бути представлена у вигляді так званої номінальної товщини, тобто товщини суцільної плівки, що виходить при рівномірному «розмазуванні» атомів кластерів по поверхні підкладки. Основні характеристики методів СРПІ й СРШІ наведені в таблиці 9.1.

Таблиця 9.1 – Порівняння основних характеристик методів СРПІ й СРШІ

Характеристика	СРПІ	СРШІ
Енергія первинних іонів	0,2 ÷ 2,0 кеВ	0,1 ÷ 2,0 МеВ
Глибина аналізованого шару	1÷2 ML: аналіз першого атомного шару	Сотні нанометрів: аналіз товщини тонких плівок, профілі концентрації
Ширина ліній	10 ÷ 50 еВ, пружно розсіяні іони	Сотні еВ, істотний внесок непружного розсіювання
Ефект нейтралізації	До 99% первинного пучка	Практично відсутній
Чутливість	$10^{-4} \div 10^{-3}$ ML	$10^{-2} \div 10^{-1}$ ML
Одержувана інформація	Елементний склад; структура поверхневої кристалічної решітки; характер росту конденсату; у ряді випадків – хімічний склад	Товщина тонких плівок; профіль концентрації по глибині; структура (аморфн./крист.)

Контрольні питання

1. Вкажіть основні фізичні параметри, що характеризують метод спектроскопії розсіювання повільних іонів.
2. Як визначається коефіцієнт вторинної іонної емісії і які процеси його утворюють?
3. Як здійснюється емісія вторинних іонів, які частинки переважають у мас-спектрах вторинних частинок і чому?
4. Назвіть характеристики первинного потоку, що можуть прямо чи побічно впливати на вторинну іонну емісію.
5. Опишіть фізичні моделі, що існують для кількісного опису ймовірності іонізації.
6. Чому відсутня строга загальна теоретична модель для опису усіх явищ, що супроводжують появу вторинних іонів у разі взаємодії досліджуваного зразка з потоком частинок високих енергій?
7. Назвіть основні вузли апаратури для проведення спектроскопії розсіювання повільних іонів та їх характерні особливості і параметри під час проведення аналізу.

ТЕМА 10

ДИФРАКЦІЯ ПОВІЛЬНИХ ЕЛЕКТРОНІВ

План

- 10.1 Кристалографія поверхні. Тривимірні кристалічні решітки.
- 10.2 Двовимірні кристалічні решітки.
- 10.3 Індеси Міллера для атомних площин.
- 10.4 Дифракція на кристалічній решітці.
- 10.5 Апаратура, геометрія й структурні ефекти в дифракції повільних електронів.
- 10.6 Вплив дефектів, доменної структури й кластерів на поверхні.
- 10.7 Урахування теплових коливань атомів решітки.

Метод дифракції повільних електронів (ДПЕ) надає інформацію про структуру поверхневої кристалічної решітки. Однак на відміну від мікроскопічних методів (СЗМ, РЕМ), дифракційні методи не дозволяють безпосередньо спостерігати атоми поверхні. У всіх методах дослідження структури поверхні, заснованих на явищі дифракції, вимірюється інтенсивність дифрагованої хвилі, у той час як її фаза залишається невідомою. Для визначення положення атомів у комірці кристалічної решітки необхідний розрахунок, заснований на певній моделі. Оскільки розв'язання такого зворотного завдання може бути не єдиним, немає повної впевненості в тому, що обрана модель щонайкраще описує досліджуваний об'єкт. У силу цього розвиток скануючої зондової мікроскопії відсунув дифракційні методи дослідження поверхні на другий план.

Перш ніж перейти до опису методу ДПЕ, нагадаємо основні положення кристалографії поверхні, що використовуються в дифракційних методах.

10.1 Кристалографія поверхні. Тривимірні кристалічні решітки

Об'ємні періодичні структури (кристалічні решітки твердих тіл) описуються в термінах елементарних комірок (14 решіток Браве), які визначають трансляційну симетрію кристала.

Решітка Браве – це нескінченна періодична структура, утворена дискретними точками, що має однаковий просторовий порядок і орієнтацію незалежно від того, яку її точку ми прийняли за вихідну. Решітка Браве утворена всіма точками з радіусами-векторами

$$\vec{R} = \alpha \vec{a} + \beta \vec{b} + \gamma \vec{c}, \quad (10.1)$$

де $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ будь-які вектори, що не належать до однієї площини, а α , β і γ цілі числа. Вектор $\vec{R}$ називають вектором трансляції, а вектори $\vec{a}$, $\vec{b}$, і $\vec{c}$

основними векторами решітки Браве. Для прикладу на рисунку 10.1 (а) наведена структура об'ємно-центрованої кубічної (о.ц.к.) решітки Браве.

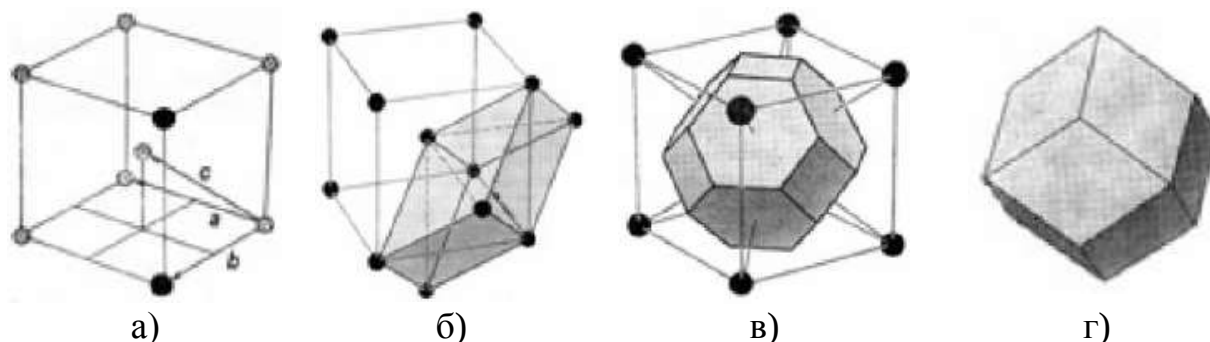


Рисунок 10.1 – Структура об'ємно-центрованої кубічної (о.ц.к.) решітки Браве із трійкою основних векторів $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ (а); примітивна (темна) і умовна кубічна комірка (б), гніздо Вігнера-Зейтса (в) і перша зона Брілюена для о.ц.к. решітки Браве

Об'єм примітивної комірки дорівнює половині об'єму умовного кубічного комірки. Комірка Вігнера-Зейтса являє собою «усічений октаедр», шестикутні грані якого розсікають навпіл відрізки прямих, що з'єднують центральну точку з вершинами куба умовної о.ц.к. комірки. Квадратні грані октаедру розсікають навпіл відрізки прямих, що з'єднують центральну точку із центральними точками кожної із шести сусідніх кубічних комірок.

Відзначимо, що елементарна комірка містить тільки одну точку решітки Браве, тому об'єм будь-якої елементарної комірки незалежно від її визначення дорівнює зворотній густині точок у решітці

$$V_0 = 1/n.$$

Умовна елементарна комірка – область, яка заповнює весь простір без перекриття, будучи піддана трансляціям, що належать деякій підмножині всіх трансляцій, що утворюють решітку Браве. Таким чином, умовна комірка може не збігатися з елементарною й не обов'язково містить одну точку решітки. Звичайно умовну комірку вибирають більше елементарної таким чином, щоб вона мала необхідну симетрію. Так, для о.ц.к. решітки умовною коміркою є кубічна, у той час як елементарна комірка має більш складну структуру (див. рис. 10.1 (б)). У той же час для простої кубічної решітки елементарна й умовна комірки збігаються.

Величина, що визначає характерний розмір умовної комірки, називається сталою решітки. Таким чином, стала решітки може бути більше, ніж мінімальна відстань між атомами в кристалічній решітці.

Комірка Вігнера-Зейтса – це елементарна комірка із центром у деякій точці решітки, що займає область простору яка лежить ближче до даної точки, ніж до інших. Для о.ц.к. решітки Браве комірка Вігнера-Зейтса являє собою «усічений октаедр», вписаний у куб умовної комірки (див. рис. 10.1(в)).

Для кожної решітки Браве можна побудувати зворотну решітку, утворену множиною точок з радіусами-векторами (векторами трансляції зворотної решітки):

$$\vec{g} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*, \quad (10.2)$$

де основні вектори зворотної решітки визначаються співвідношеннями

$$\vec{a}^* = \frac{2\pi}{V} \vec{b} \times \vec{c}, \quad (10.3)$$

$$\vec{b}^* = \frac{2\pi}{V} \vec{c} \times \vec{a}, \quad (10.4)$$

$$\vec{c}^* = \frac{2\pi}{V} \vec{a} \times \vec{b}, \quad (10.5)$$

$$V = (\vec{a} \times \vec{b}) \cdot \vec{c}. \quad (10.6)$$

Вектор трансляції зворотної решітки має розмірність хвильового вектора й описує плоску хвилю $\exp(i\vec{g}\vec{r})$, що володіє періодичністю прямої решітки Браве. З умови періодичності

$$\exp(i\vec{g}\vec{r}) = \exp(i\vec{g}(\vec{r} + \vec{R}))$$

випливає, що $\exp(i\vec{g}\vec{R}) = 1$ та

$$\vec{g}\vec{R} = 2\pi m, \quad (10.7)$$

де m – ціле число.

Тоді зі співвідношень (10.1) і (10.2) одержуємо

$$2\pi(h\alpha + k\beta + l\gamma) = 2\pi m.$$

Отже, сума добутків $h\alpha + k\beta + l\gamma$ є цілим числом. Оскільки числа α, β і γ можуть бути будь-якими цілими числами, то й h, k і l також є цілими числами.

Елементарне гніздо Вигнера-Зейтса для зворотної решітки називається першою зоною Брілюена. Як приклад на рисунку 10.1 (г) показана перша зона Брілюена для о.ц.к. решітки Браве.

10.2 Двовимірні кристалічні решітки

Поверхня являє собою розрив тривимірної періодичності кристала в одному з напрямків. За аналогією із тривимірним випадком кристалічну

решітку поверхні характеризують двовимірним вектором трансляції

$$\vec{R}_s = \alpha \vec{a}_s + \beta \vec{b}_s, \quad (10.8)$$

де вектори $\vec{a}_s$ і $\vec{b}_s$ називаються основними векторами поверхневої решітки. Аналіз властивостей симетрії двовимірних систем призводить до п'яти різних типів поверхневих решіток Браве:

- квадратна (з віссю обертання четвертого порядку), для якої основні вектори є рівними по модулю ($a_s = b_s$), а кут між ними становить $\varphi = 90^\circ$;
- прямокутна ($a_s \neq b_s, \varphi = 90^\circ$);
- прямокутна центрована ($a_s \neq b_s, \varphi = 90^\circ$);
- гексагональна (з віссю обертання шостого порядку, $a_s = b_s, \varphi = 120^\circ$);
- косокутна ($a_s \neq b_s, \varphi \neq 90^\circ$).

Зображення комірок даних решіток наведено на рисунку 10.2. Аналогічно випадку тривимірної кристалічної решітки, для двовимірної (поверхневої) решітки також можна ввести поняття примітивної або елементарної комірки, умовної елементарної комірки, комірки Вігнера-Зейтса й зони Брілюєна. У якості ілюстрації на рисунку 10.3 показано чотири варіанти вибору примітивної комірки, а на рисунку 10.4 – комірка Вігнера-Зейтса для косокутної поверхневої решітки Браве.

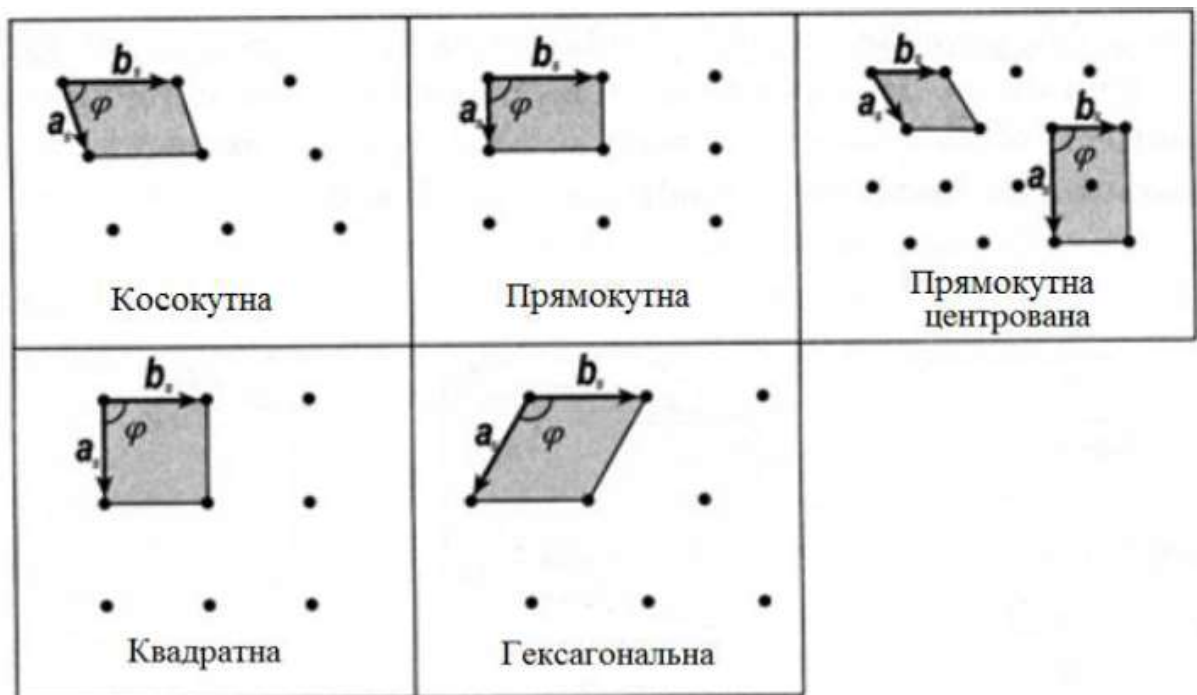


Рисунок 10.2 – П'ять типів поверхневих решіток Браве. Вектори $\vec{a}_s$ і $\vec{b}_s$ – основні вектори решітки Браве, φ – кут між ними. Елементарні поверхневі комірки зафарбовані

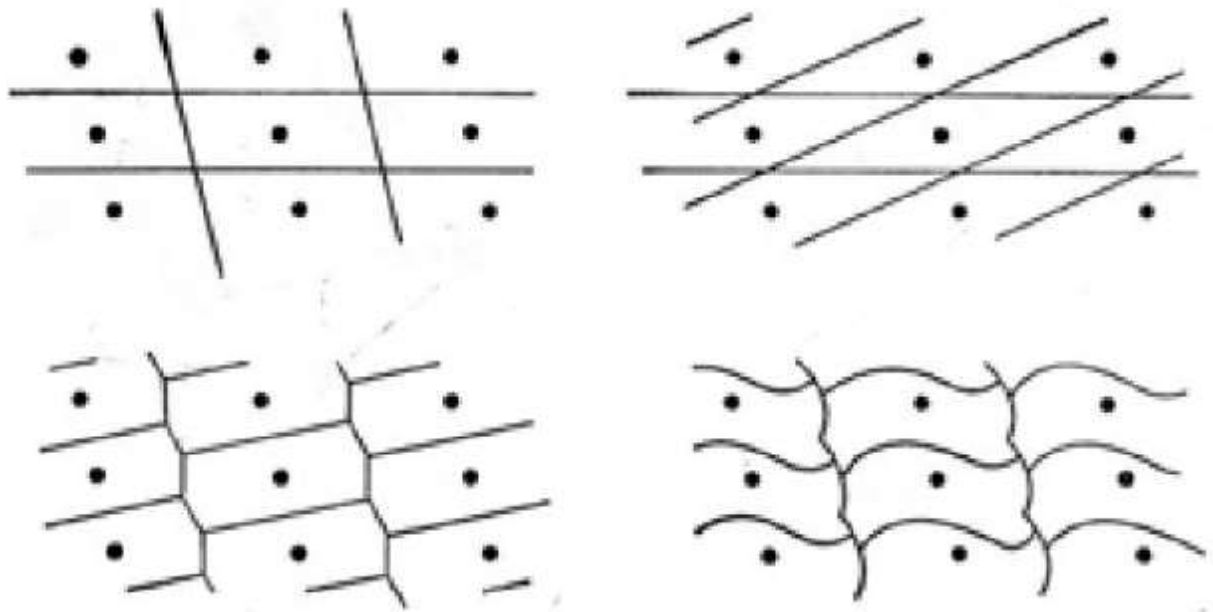


Рисунок 10.3 – Деякі можливі способи вибору примітивної комірки для двовимірної (поверхневої) решітки Браве

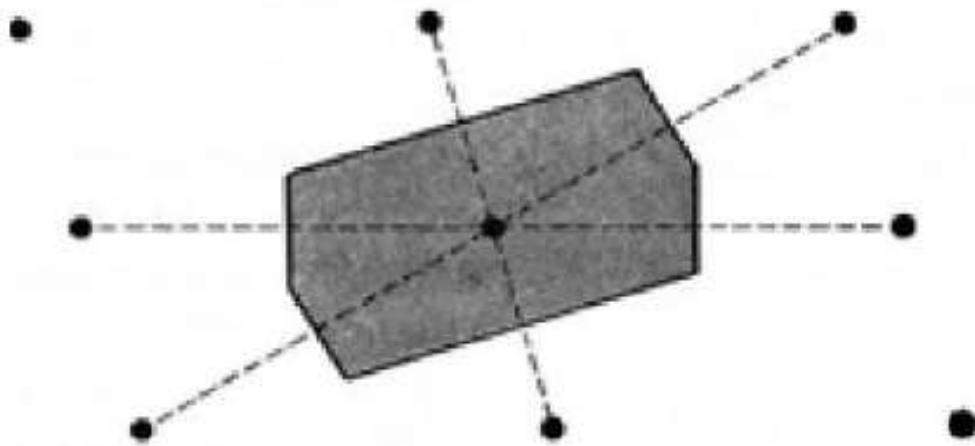


Рисунок 10.4 – Комірка Вігнера-Зейтса для двовимірної (поверхневої) решітки Браве. Шість сторін комірки розсікають навпіл відрізки прямих, що з'єднують центральну точку із шістьма сусідніми (ці відрізки показані пунктиром)

10.3 Індеси Міллера для атомних площин

Орієнтація будь-якої площини може бути задана вказівкою вектора її нормалі. Оскільки для кожного сімейства паралельних атомних площин тривимірного кристала відповідні їм вектори зворотної решітки нормальні, то їх використовують для позначення атомних площин. Наприклад, для площини основних векторів прямої решітки $(\vec{a}, \vec{b})$ вектор зворотної решітки $\vec{c}^* \sim \vec{a} \times \vec{b} \perp (\vec{a}, \vec{b})$

Індекссами Міллера для атомної площини називаються координати найменшого вектора зворотної решітки, перпендикулярного до даної площини, у системі координат, що задана основними векторами зворотної решітки. Так, атомна площина з індекссами Міллера (hkl) – це площина, перпендикулярна до вектора зворотної решітки $h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$.

Індекси Міллера мають просту геометричну інтерпретацію: вони обернено пропорційні відрізкам, що відтинаються даної атомною площиною на координатних осях прямої решітки кристала, що задаються її основними векторами. Так, площина (100) відтинає одиничний відрізок від осі, що задається вектором $\vec{a}$, і паралельна осям, що задаються векторами $\vec{b}$ і $\vec{c}$, а площина (111) відтинає відрізки одиничної довжини від усіх трьох координатних осей (рис. 10.5).

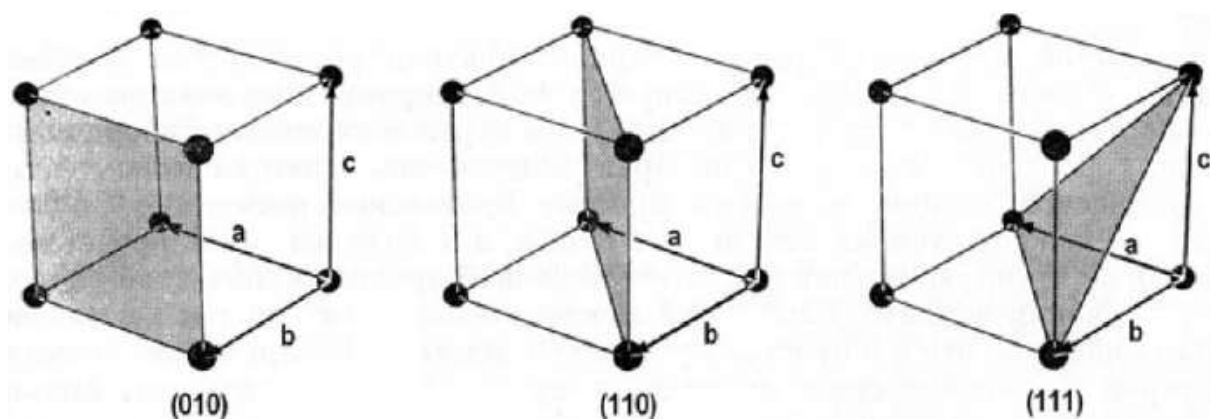
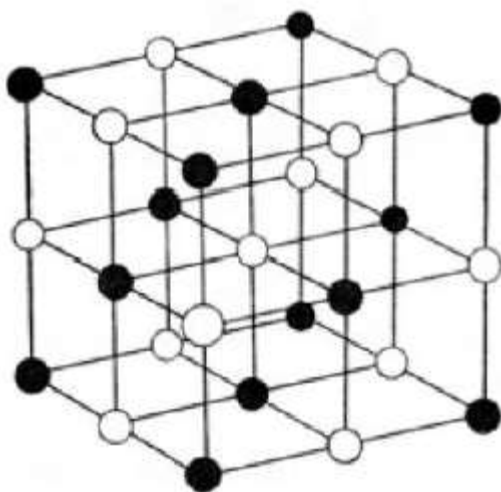


Рисунок 10.5 – Три атомні площини і їх індекси Міллера для простої кубічної решітки Браве. $\vec{a}$, $\vec{b}$ і $\vec{c}$, – основні вектори решітки Браве

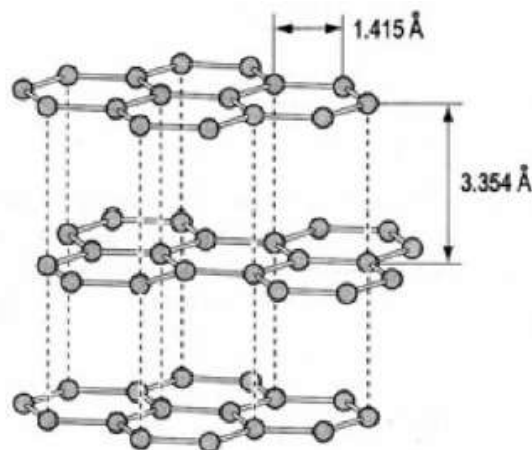
Для позначення площини в прямій решітці використовують індекси Міллера в круглих дужках (hkl) . Якщо позначають не конкретну площину, а сімейство еквівалентних для даного кристала площин, то індекси Міллера беруть у фігурні дужки $\{hkl\}$. Для кубічної решітки еквівалентними площинами є площини (100) , (010) і (001) , які можуть бути позначені як $\{100\}$. Для позначення напрямку в прямій решітці (тобто вектора нормалі до певної площини) використовують індекси Міллера у квадратних дужках $[hkl]$.

Сімейство еквівалентних напрямків позначають індекссами Міллера в кутових дужках $\langle hkl \rangle$. Риска над індексом Міллера позначає знак «мінус».

Оскільки поверхня монокристала збігається з однією з його атомних площин, для її позначення також використовують індекси Міллера. Наприклад, поверхня кристала кам'яної солі з кубічною решіткою може бути задана як $\text{NaCl } (100)$. Іноді для зручності в позначенні індексів Міллера використовують надлишковий векторний базис, тобто систему координат, що задається більш ніж трьома векторами. Типовим прикладом є позначення площини гексагональної решітки високоорієнтованого піролітичного графіту ВОПГ (0001) (рис. 10.6, б).



а)



б)

Рисунок 10.6 – Кристалічна решітка NaCl. Чорні й білі кулі позначають іони Na^+ і Cl^- . Окремо чорні й білі кулі утворюють дві вставлені одна в одну г.ц.к. решітки (а); кристалічна решітка високоорієнтованого піролітичного графіту (ВОПГ), що складається з паралельних атомних шарів з гексагональною атомною структурою (б)

У загальному випадку, внаслідок явища реконструкції поверхнева кристалічна решітка може відрізнятися від двовимірної решітки відповідної атомної площини в об'ємі тривимірного кристала. Співвідношення між векторами трансляції поверхневої й об'ємної решіток задається матрицею перетворення M :

$$\vec{R}_s = M \vec{R} \quad (10.9)$$

або

$$\begin{pmatrix} \vec{a}_s \\ \vec{b}_s \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \end{pmatrix}.$$

Для позначення реконструйованої поверхні, а також двовимірної решітки, утвореної на поверхні кристала адсорбованими атомами, використовують систему позначень Вуда. Згідно із цією системою, якщо співвідношення модулів векторів поверхневої й об'ємної решіток становить $a_s = Na$ і $b_s = Lb$, поверхнева решітка повернена на кут φ щодо об'ємної, то позначення площини поверхні (hkl) матеріалу X має вигляд: $X(hkl)(N \times L)R \cdot \varphi^\circ$. Решітка адсорбованих атомів речовини A на поверхні X позначається як $X(hkl)(N \times L)R \cdot \varphi^\circ - A$. Наприклад, адсорбція кисню на поверхні нікелю $\text{Ni}(110)$ призводить до утворення поверхневої решітки $\text{Ni}(110)c(2 \times 2) - \text{O}$, де символ c позначає центровану решітку (рис. 10.7).

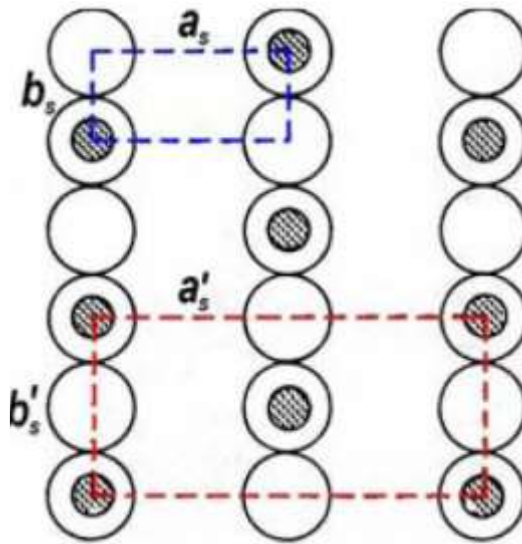


Рисунок 10.7 – Структура поверхневої центрованої прямокутної решітки Ni(110) (2×2) – O, утвореної атомами кисню, адсорбованими на поверхні нікелю Ni(110). Тут a_s і b_s – основні вектори поверхневої решітки Ni; $\vec{a}'_s = 2\vec{a}_s$ і $\vec{b}'_s = 2\vec{b}_s$ – основні вектори поверхневої решітки, утвореної атомами кисню

10.4 Дифракція на кристалічній решітці

10.4.1 Дифракція на тривимірній решітці

Явище дифракції на решітці спостерігається в тому випадку, коли період решітки d є порівняним з довжиною хвилі λ падаючого випромінювання. Умова спостереження дифракції при дзеркальному відбитті від паралельних атомних площин (розсіюванні на кут 2θ) – умова дифракції Вульфа-Брегга, – має вигляд (10.10):

$$m\lambda = 2d \cdot \sin \theta, \quad (10.10)$$

де m – ціле число;

θ – кут Брегга (рис. 10.8).

Альтернативним описом дифракції є опис Лауе. Нехай на кристал падає плоска хвиля із хвильовим вектором $\vec{k} = 2\pi/\lambda \cdot \vec{n}$ ($\vec{n}$ – одиничний вектор, що задає напрямок поширення хвилі), яка після розсіювання має хвильовий вектор $\vec{k}' = 2\pi/\lambda \cdot \vec{n}'$.

Позначимо через $\vec{d}$ вектор, що з'єднує дві паралельні атомні площини, від яких відбувається відбиття, і спрямований по нормалі до даних площин.

Тоді, як видно з рисунку 10.9, різницю ходу хвиль, відбитих від двох атомних площин, можна представити у вигляді (10.11):

$$d \cos \theta' + d \cos \theta = \vec{d}\vec{n}' - \vec{d}\vec{n} = \vec{d}(\vec{n}' - \vec{n}) \quad (10.11)$$

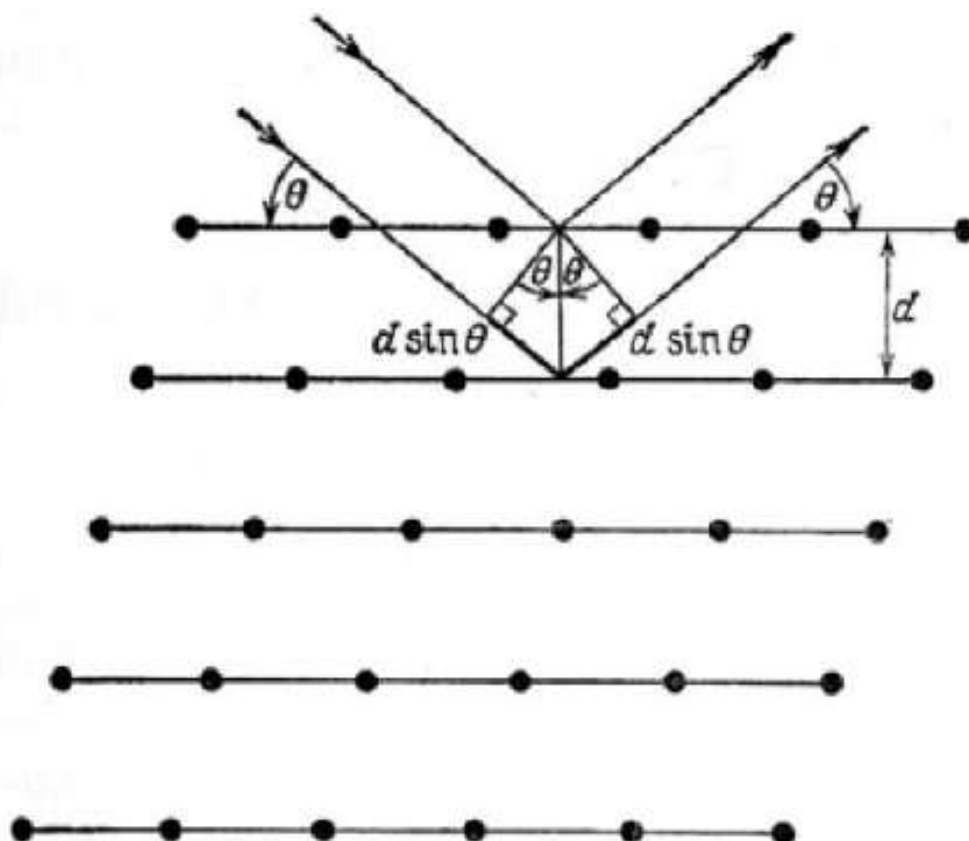


Рисунок 10.8 – Схема дифракції Вульфа-Брегга на атомних площинах кристала з міжплощинною відстанню d . Показані падаючий і відбитий промені для двох сусідніх площин. Різниця ходу дорівнює $2d \cdot \sin \theta$

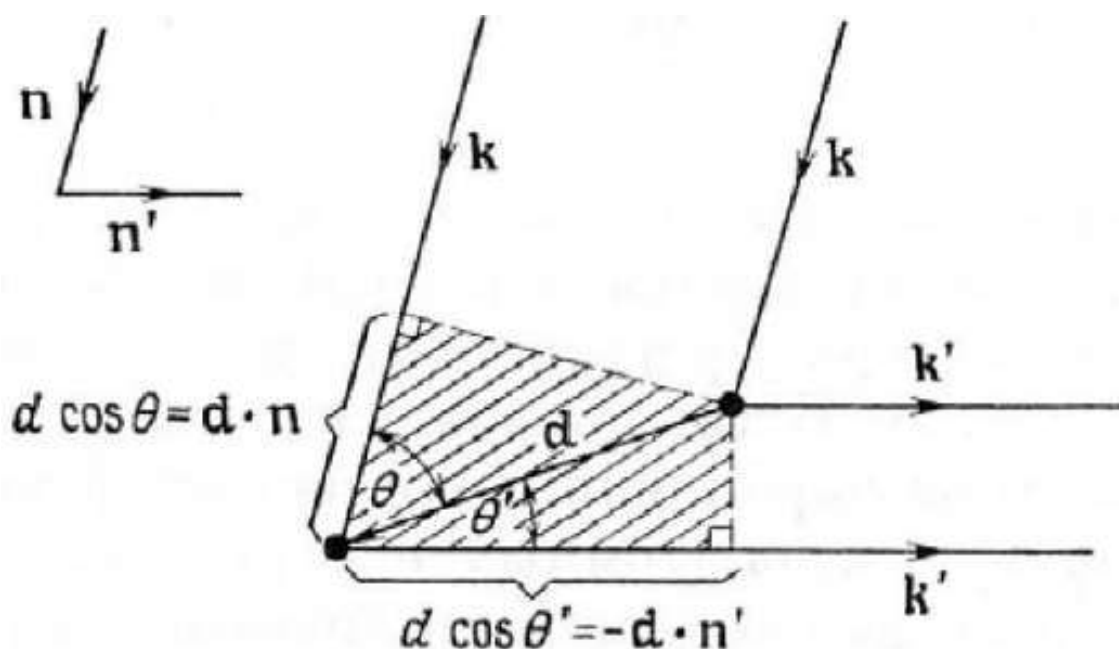


Рисунок 10.9 – Ілюстрація до опису дифракції Лауе. Показані падаючий і відбитий промені із хвильовими векторами $\vec{k} = 2\pi/\lambda \cdot \vec{n}$ і $\vec{k}' = 2\pi/\lambda \cdot \vec{n}'$ відповідно. Різниця ходу променів, розсіяних на двох точках, що відстають один від одного на відстані d , становить $\vec{d}(\vec{n}' - \vec{n})$

Відповідно до умови Вульфа- Брегга (10.10) зі співвідношення (10.11) випливає

$$\vec{d}(\vec{n}' - \vec{n}) = m\lambda. \quad (10.12)$$

Оскільки вектор $\vec{d}$ збігається з вектором трансляції прямої решітки $\vec{R}$, то співвідношення (10.12) можна переписати у вигляді (10.13):

$$\vec{R}(\vec{k}' - \vec{k}) = 2\pi m. \quad (10.13)$$

Порівнюючи співвідношення (10.13) і (10.9) бачимо, що різниця хвильових векторів падаючої й відбитої хвилі збігається з вектором трансляції зворотної решітки кристала

$$\vec{k}' - \vec{k} = \vec{g}_{hkl}. \quad (10.14)$$

Співвідношення (10.13) відображає закон збереження імпульсу при пружному розсіюванні $\vec{k}' - \vec{k} = \vec{g}_{hkl}$. Закон збереження енергії при цьому записується як $k'^2 = k^2$.

Графічне представлення про дифракцію в описі Лауе засноване на побудові сфери Евальда (рис. 10.10).

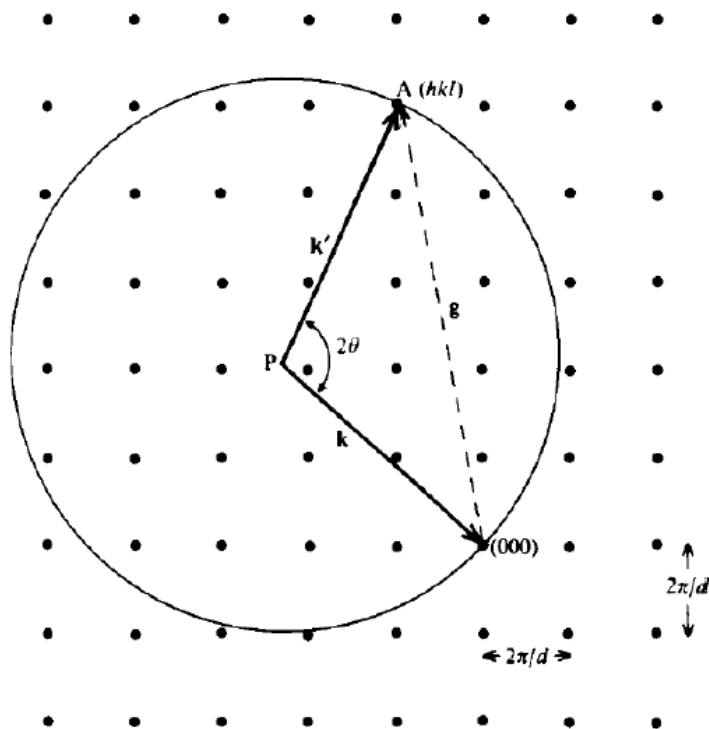


Рисунок 10.10 – Побудова сфери Евальда для дифракції на кристалі із простою кубічною решіткою й міжатомною відстанню d

У просторі зворотної решітки будуються хвильові вектори падаючої й відбитої хвилі, причому кінець хвильового вектора падаючої хвилі розміщають у початку координат зворотної решітки (тобто в точці, для якої вектор трансляції зворотної решітки $\vec{g} \equiv \vec{g}_{hkl} = \vec{g}_{000}$). Хвильовий вектор падаючого променя $\vec{k}_0$ показаний у тому ж масштабі, що й схема зворотної решітки. Кінець вектора $\vec{k}_0$ розміщується у початку координат (000) зворотної решітки. Сфера з радіусом k_0 і центром на початку координат називається сферою Евальда. Якщо яка-небудь точка зворотної решітки лежить на сфері Евальда, то тим самим задовольняється дифракційна умова Вульфа-Брегга. При цьому хвильовий вектор дифрагованого електронного променя дорівнює $\vec{k}'$. У показаному прикладі умова дифракції виконується лише для одного єдиного променя. Тут 2θ кут розсіювання, $\vec{g}$ вектор зворотної решітки, (hkl) – індекси Міллера даної точки на сфері Евальда

Оскільки напрямок падаючої хвилі відомий, то така побудова однозначно задає точку P , у якій розташовується початок векторів $\vec{k}$ і $\vec{k}'$.

На рисунку 10.10 представлена зворотна решітка для прямої кубічної решітки з міжатомною відстанню (сталою решітки) d . Період зворотної решітки становить при цьому $2\pi/d$. Сферою Евальда називається сфера радіуса k із центром у точці P .

Тоді якщо яка-небудь точка зворотної решітки A з координатами (hkl) потрапляє на сферу Евальда, то для неї автоматично виконується умова дифракції Вульфа-Брегга в записі Лауе (11.13). Кожній такій точці можна співставити дифрагований промінь, який утворює точковий рефлекс на дифракційній картині. Як видно, цій умові задовольняє досить мале число точок зворотної решітки.

10.4.2 Дифракція на двовимірній решітці

При розгляді задачі дифракції на двовимірній періодичній структурі також скористаємося процедурою побудови сфери Евальда. Зворотна решітка для двовимірного кристала буде являти собою набір паралельних стержнів. Це пояснюється тим, що при утворенні поверхні періодичність у напрямку, перпендикулярному до поверхні, порушується, тобто відстань $d \rightarrow \infty$. При цьому відстань між точками зворотної решітки $d^* = 2\pi/d \rightarrow 0$, тобто набір точок вироджується в пряму. На рисунку 10.11 представлена сфера Евальда й зворотна решітка для двовимірної квадратної решітки. На відміну від двовимірного рисунка, де сфера представлена окружністю, у дійсності картина є тривимірною.

За аналогією з міркуваннями, наведеними для тривимірного випадку, бачимо, що дифракційну картину будуть давати лише ті промені (позначувані хвильовими векторами $\vec{k}_i$), які проходять крізь точки перетину сфери Евальда зі стержнями зворотної решітки. На рисунку 10.11 таких променів буде сім, однак у дійсності їх набагато більше, оскільки ми зобразили лише ті промені, які лежать у площині падаючого променя. Із семи зображених променів три

будуть розсіяні вперед усередину кристала, а чотири розсіюються назад і дадуть дифракційну картину (рис. 10.12).

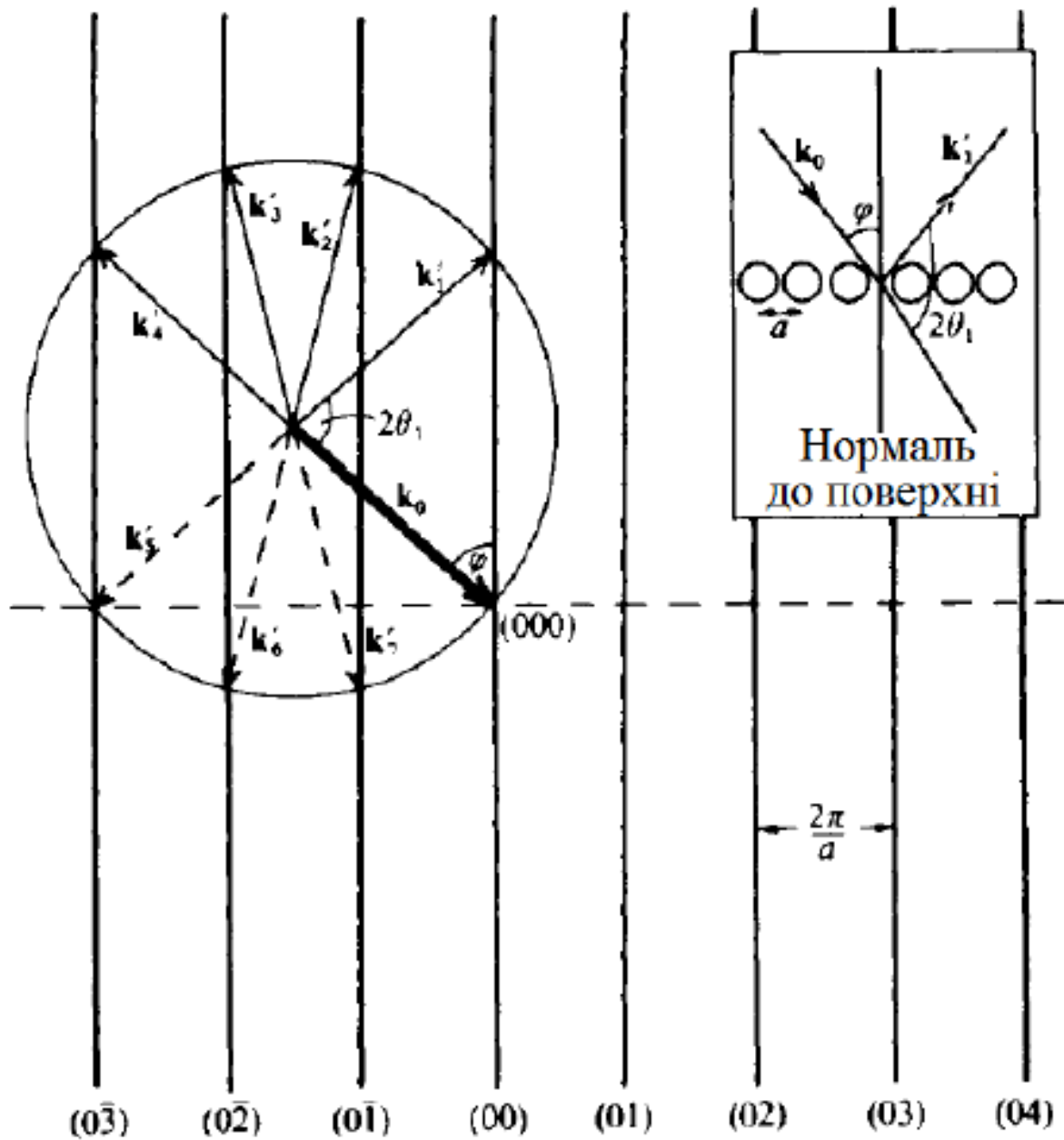


Рисунок 10.11 – Застосування побудови сфери Евальда для розв’язання задачі дифракції електронного променя на двовимірній квадратній решітці атомів зі стороною a . У даному прикладі можуть виникнути сім пружнорозсіяних дифрагованих променів, якщо падаючий пучок має хвильовий вектор $\vec{k}_0$ і падає під кутом φ до поверхневої нормалі. Чотири промені розсіюються назад від поверхні кристала, а три промені входять усередину кристала. Насправді число променів буде більше семи, оскільки на рисунку показані тільки промені, що лежать у площині падаючого пучка. На вставці наведена схема розсіювання в реальному просторі

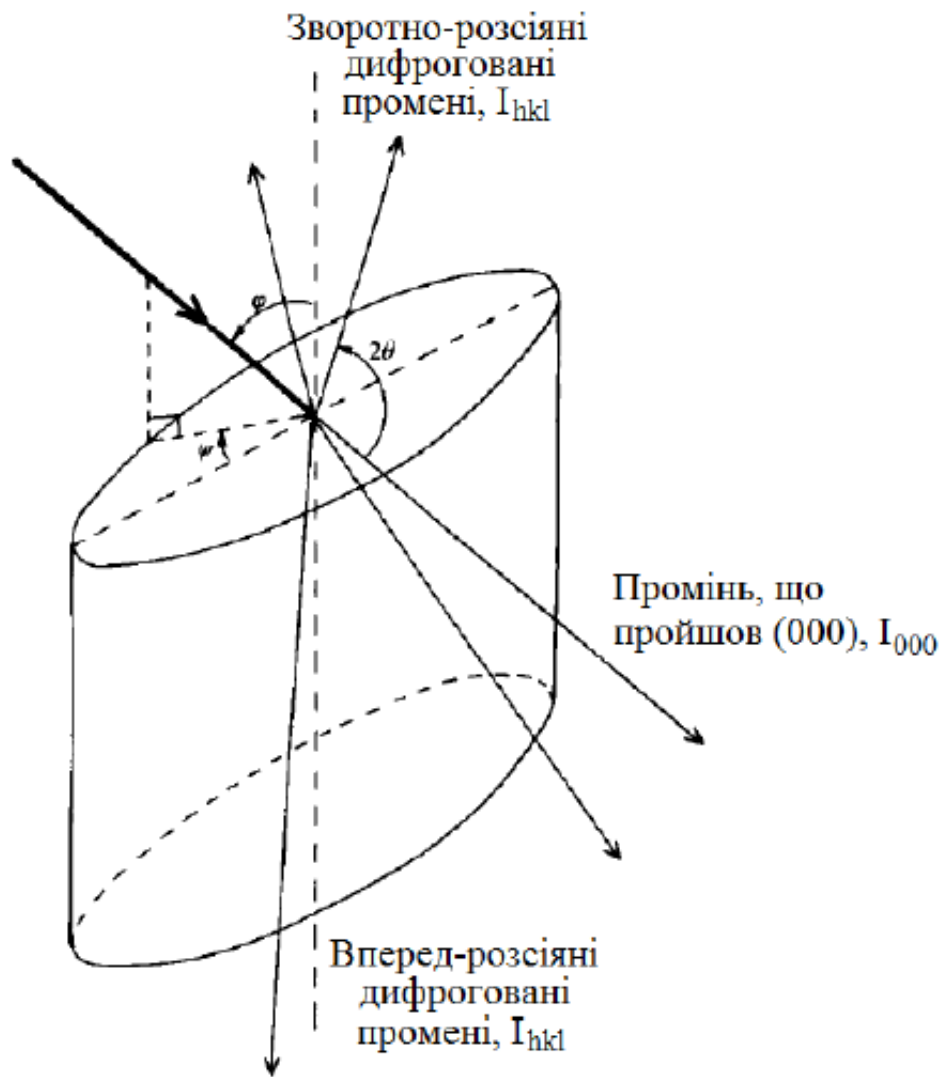


Рисунок 10.12 – Дифракційна геометрія для розсіювання на поверхневій решітці кристала при куті падіння φ , азимутальному куті ψ і куті розсіювання 2θ . Показані падаючий промінь, два дифрагованих променя, розсіяних назад від поверхні кристала, два дифрагованих променя, розсіяних усередину кристала та промінь, що пройшов усередину кристала

В силу втрати періодичності поверхневої решітки уздовж нормалі до поверхні закони збереження імпульсу й енергії у випадку дифракції на двовимірній решітці мають вигляд

$$\vec{k}'_{\parallel} = \vec{k}_{\parallel} + \vec{g}_{hk}$$

та

$$k'^2 = k^2. \quad (10.14)$$

Тут символом $\parallel$ позначена складова хвильового вектора, паралельна поверхні, а $\vec{g}_{hk} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^*$ – вектор трансляції зворотної поверхневої решітки з основними векторами $\vec{a}^* = 2\pi/S \cdot \vec{b} \times \vec{n}$ і $\vec{b}^* = 2\pi/S \cdot \vec{n} \times \vec{a}$ ($S = \vec{a} \times \vec{b}$).

Нормальна до поверхні складова хвильового вектора падаючого випромінювання при такому розсіюванні не зберігається. З урахуванням того, що $k_{\parallel} = 2\pi/\lambda \cdot \sin\varphi$, $k'_{\parallel} = k \cdot \sin(\pi - \varphi - 2\theta) = 2\pi/\lambda \cdot \sin(2\theta + \varphi)$, а $g_{hk}(\sqrt{h^2 + k^2})$ закон збереження імпульсу набуває вигляду (10.15):

$$2\pi/\lambda \cdot \sin(2\theta + \varphi) = 2\pi/\lambda \cdot \sin\varphi + 2\pi/d \cdot \sin\sqrt{h^2 + k^2}.$$

Звідси легко одержати співвідношення для міжатомної відстані d

$$d = \frac{\lambda\sqrt{h^2 + k^2}}{\sin(2\theta + \varphi) - \sin\varphi}. \quad (10.15)$$

Для нормального падіння ($\varphi = 0$) маємо

$$d = \frac{\lambda\sqrt{h^2 + k^2}}{\sin 2\theta}. \quad (10.16)$$

Таким чином, вимірюючи бреггівський кут, обумовлений розташуванням рефлексів на одержуваній дифракційній картині, і знаючи довжину хвилі падаючого випромінювання, можна знайти міжатомну відстань.

У загальному випадку вибір використовуваного випромінювання ґрунтується на виконанні умови дифракції, тобто порівнянності довжини хвилі випромінювання з міжатомною відстанню в кристалі $d \sim 3 \text{ \AA}$.

Для електромагнітного випромінювання даній умові задовольняють рентгенівські кванти з енергією $1 \div 10 \text{ кеВ}$

$$E_{h\nu} = h\nu = hc/\lambda \sim hc/d \sim 4,15 \cdot 10^{-15} \text{ еВ} \cdot \text{с} \cdot 3 \cdot 10^{10} \text{ см/с} / 3 \cdot 10^{-8} \text{ см} \sim 4 \text{ кеВ}.$$

Рентгенівське випромінювання використовується в методі рентгеноструктурного аналізу об'ємних кристалів.

Для пучка електронів енергія повинна становити $10 \div 200 \text{ еВ}$:

$$E_e = p^2/2m_e = h^2/2m_e\lambda^2 \sim h^2/2m_ed^2 \sim \\ \sim 6,622 \cdot 10^{-68} \text{ Дж}^2 \cdot \text{с}^2 \cdot 1,62 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} / 2 \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ кг} \cdot 9 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2 \sim 20 \text{ еВ}.$$

На цьому принципі засновані методи дифракції повільних і швидких електронів.

У якості випромінювання можна також використовувати пучок «теплових» нейтронів з енергіями $0,1 \div 0,01 \text{ еВ}$:

$$E_n \sim 2m_nd^2 \sim 6,622 \cdot 10^{-68} \text{ Дж}^2 \cdot \text{с}^2 \cdot 1,62 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} / 2 \cdot 1,7 \cdot 10^{-27} \text{ кг} \cdot 9 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2 \sim 0,01 \text{ еВ}.$$

Переваги використання для дослідження структури поверхні електронного пучка перед нейтронним і рентгенівським випромінюванням полягають в простоті його фокусування, великому перерізі розсіювання (рис. 10.13) і малій глибині проникнення електронів з даними енергіями в зразок (довжина вільного пробігу $\sim 5\text{-}10 \text{ \AA}$).

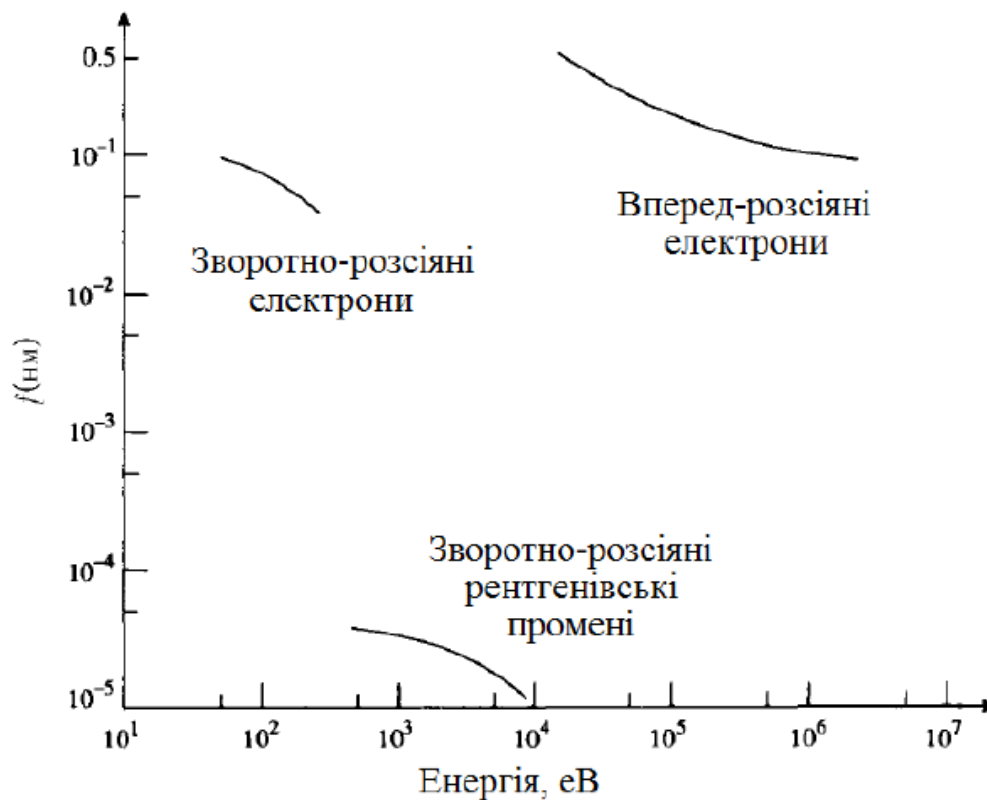


Рисунок 10.13 – Приблизні залежності амплітуд атомного розсіювання від енергії електронів і рентгенівських квантів для випадку алюмінію. Із зростанням амплітуди розсіювання електронів середня глибина аналізованого шару зменшується

10.5 Апаратура, геометрія й структурні ефекти в дифракції повільних електронів

Схема експериментальної установки для дифракції повільних електронів представлена на рисунку 10.14. У даній геометрії використовується нормальне падіння електронів на поверхню зразка ($\varphi = 0$) при енергії електронів $E_0 = 10 \div 500$ еВ і струмі в падаючому електронному пучку $1 \div 2$ мкА з діаметром пучка $0,1 \div 1$ мм. На нитку розжарення електронної гармати подається негативна напруга $-V_p$, а між заземленим зразком і напівсферичним флуоресцентним екраном, що візуалізує дифраговані електронні пучки, встановлюються три затримуючі сітки, з яких внутрішня заземлена, а дві зовнішні перебувають під потенціалом, небагато меншим потенціалу нитки розжарення $-V_p + \Delta V$ ($\Delta V \ll V_p$). У просторі між зразком і першою сіткою відбувається вільний розліт розсіяних електронів, між першою та другою сітками відбувається їхнє вповільнення й відсів непружнорозсіяних електронів з енергіями $E \ll E_0 = eV_p$, між другою і третьою – вільний розліт пружно розсіяних електронів, що залишилися, а між третьою й екраном – їх прискорення. Розподіл потенціалу між екраном і зразком показано на рисунку 10.15.

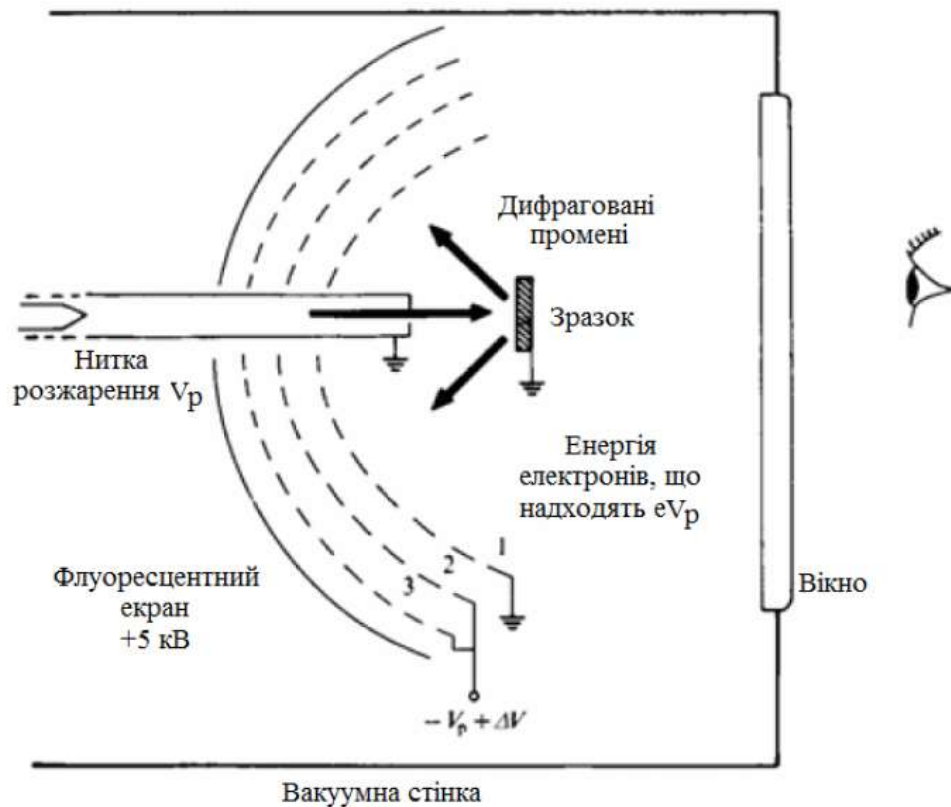


Рисунок 10.14 – Схема установки для ДПЕ. Електронний пучок падає по нормалі до поверхні зразка, а дифраговані під різними кутами електрони проходять крізь систему затримуючих сіток 1 – 3 і потрапляють на флуоресцентний екран, формуючи дифракційне зображення у вигляді світних рефлексів. Екран і сітки являють собою сферичні секції, загальний центр яких перебуває на поверхні зразка в тій точці, куди падає первинний електронний пучок. Нитка розжарення електронної гармати перебуває під негативним потенціалом $-V_p$, що визначає кінетичну енергію первинного електронного пучка $KE = eV_p$. В області між заземленим зразком і сіткою 1 електрони рухаються вільно. На затримуючі сітки 2 і 3 подається негативний потенціал $-V_p + \Delta V$, що створює бар'єр, для непружно розсіяних електронів з енергіями $KE < eV_p$, а на флуоресцентний екран – прискорююча позитивна напруга +5 кВ (рис. 11.15)

У представленій геометрії спостереження дифракційних рефлексів на екрані проводиться крізь прозоре вікно, встановлене за зразком. Тому розміри зразка й електронної гармати повинні бути досить малі, щоб не заслоняти від спостерігача всієї дифракційної картини. Дифракційна картина, що спостерігається на флуоресцентному екрані являє собою набір точкових рефлексів (рис. 10.16). Знаючи геометрію установки для кожного рефлексу можна визначити величину брегівського кута θ . Якщо L – відстань від зразка до екрана, а $h \ll L$ – відстань від центральної плями екрана до одного з рефлексів (див. рис. 11.16), то кут розсіювання 2θ визначається зі співвідношення (10.17):

$$\sin 2\theta = h/L. \quad (10.17)$$

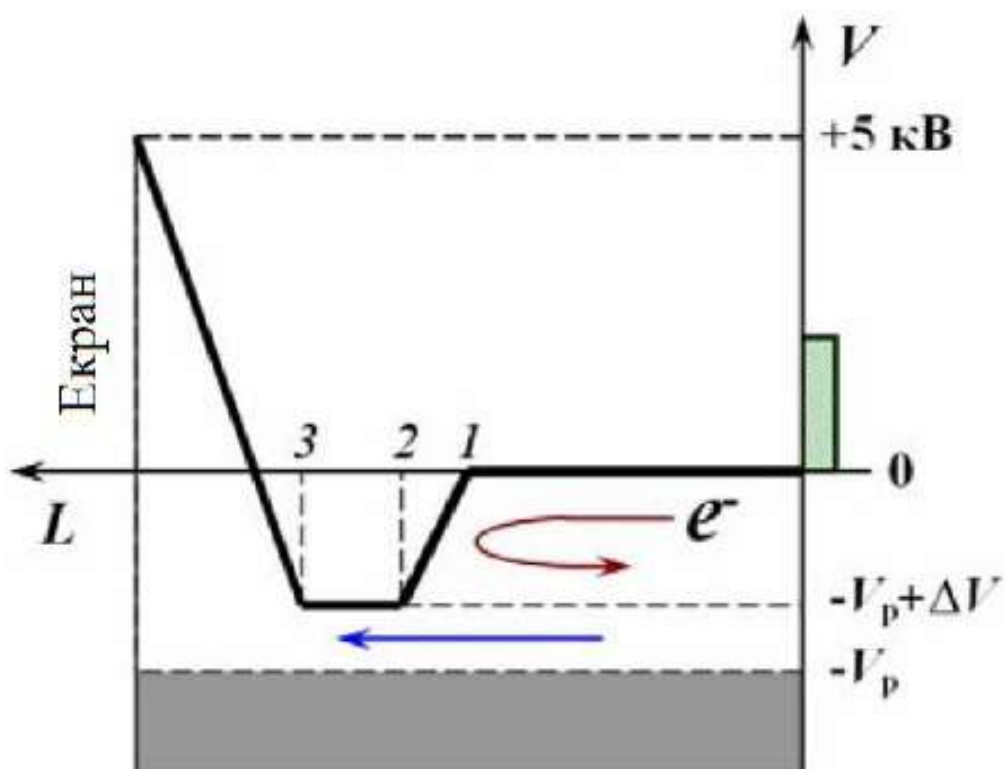


Рисунок 10.15 – Розподіл потенціалу між зразком, затримуючими сітками (1, 2 і 3) та флюоресцентним екраном в установці ДПЕ. Пружнорозсіяні електрони з кінетичною енергією eV_p , обумовленою напругою V_p на нитці розжарення електронної гармати, проходять крізь затримуючі сітки, у той час як електрони, що зазнали непружних втрат і мають менші кінетичні енергії затримуються потенційним бар'єром, створюваним сітками 2 і 3, на які подається напруга $-V_p + \Delta V$, де $\Delta V \ll V_p$. Це дозволяє одержувати більш контрастну дифракційну картину на екрані

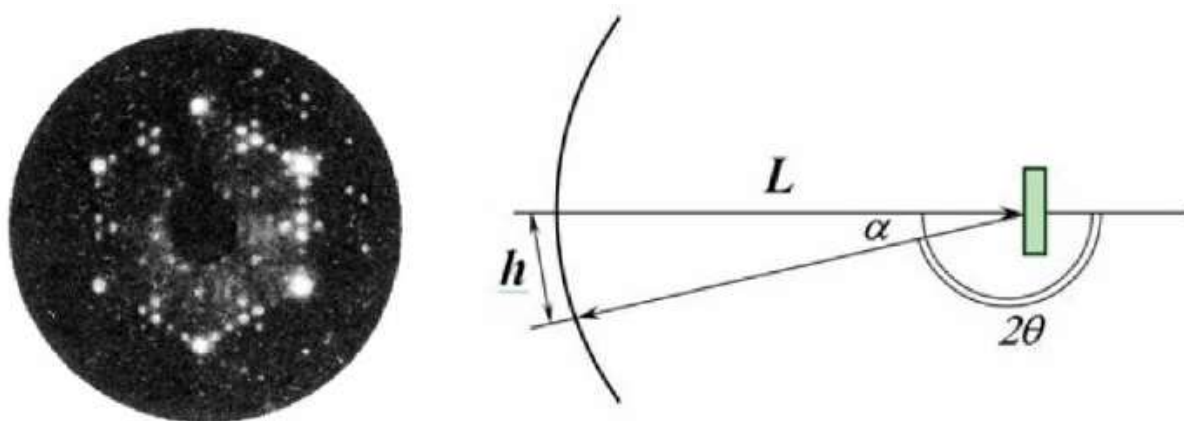


Рисунок 10.16 – Дифракційна картина від поверхні Si(111)7×7 (центральна темна пляма являє собою тінь від зразка на екрані установки ДПЕ) і схематичне зображення геометрії в методі ДПЕ: L – відстань від зразка до флюоресцентного екрана, α – кут відбиття, 2θ – кут розсіювання електронного пучка, h – відстань від центральної плями на екрані («тінь» від електронної гармати) до одного з рефлексів, утворених відбитими електронами

Таким чином, для розглянутої геометрії дифракції ($\varphi = 0$) зі співвідношень (10.15) і (10.17) можна визначити міжплощинну відстань

$$d = m\lambda L/h, \quad (10.18)$$

де $m = \sqrt{h^2 + k^2}$ – ціле число.

На практиці дифракційна картина не завжди має такий простий вигляд, як показано на рисунку 10.16. Ускладнення дифракційної картини може бути обумовлене наступними факторами:

- ефекти багаторазового розсіювання електронів;
- недосконалість кристалічної решітки;
- некогерентність електронного пучка й доменна структура поверхні;
- теплові коливання поверхневих атомів.

10.6 Вплив дефектів, доменної структури й кластерів на поверхні

Ідеальне періодичне розташування атомів поверхні породжує дифракційну картину рефлексів у ДПЕ. Періодичність і різкість рефлексів (плям) визначається трансляційною симетрією решітки поверхні й інструментальним фактором (роздільною здатністю електроннооптичної системи приладу й параметрами електронного пучка). Наявність будь-яких дефектів на поверхні зразка призведе до викривлення дифракційної картини. Тому, у загальному випадку, ступінь її відмінності від дифракційної картини для ідеального кристала може слугувати показником недосконалості поверхні. Прикладом недосконалостей є протяжні й точкові дефекти, статичне або динамічне розупорядкування атомів, атомні уступи та домени або сформовані на поверхні кластери з різною кристалічною орієнтацією.

Так, періодичність у розташуванні певного дефекту (наприклад, атомних уступів) на поверхні призводить до розщеплення рефлексів, причому відстань між розщепленими плямами буде дорівнювати відношенню періодів атомної решітки поверхні й структури дефектів. Якщо в періодичній структурі є певний розкид по відстанях, то він призведе до розмивання (розширення) дифракційних плям, тим більшому, ніж більше цей розкид. Однією із причин розширення дифракційних плям також є теплові коливання атомів решітки.

Важливим параметром електронного пучка, що впливають на характер дифракційної картини, є його когерентність. Розмір зони когерентності ΔX первинного електронного пучка визначається енергетичним розкидом ΔE , кутом розкиду 2β і енергією E (або залежною від енергії довжиною хвилі λ):

$$\Delta X \sim \frac{\lambda}{2\beta\sqrt{1 + (\Delta E/E)^2}}, \quad (10.19)$$

і для типових значень $\Delta E = 0,5$ еВ, $2\beta = 0,01$ рад і $E = 100$ еВ становить

$\Delta X \sim 10$ нм. Нехай поверхня досліджуваного зразка не є монокристалічною, а являє собою набір доменів або кластерів з характерним розміром a . Тоді при $\Delta X < a$ загальна дифракційна картина буде визначатися некогерентним додаванням дифракційних картин від окремих доменів/кластерів, і для полікристалічного зразка або набору кластерів з різною кристалічною орієнтацією точкові рефлекси від окремих доменів/кластерів будуть «розмазані» з утворенням дифракційних кілець. Якщо ж кластери на поверхні мають однакову кристалічну орієнтацію, то дифракційна картина від них не буде відрізнятися від дифракції на суцільній монокристалічній плівці. У випадку $\Delta X > a$ когерентність променів, дифрагованих на доменах/кластерах з різною кристалічною орієнтацією, призведе до їхньої інтерференції й, таким чином, значно ускладнить загальну дифракційну картину.

10.7 Урахування теплових коливань атомів решітки

Залежність інтенсивності дифраговного електронного пучка від амплітуди відхилення атомів визначається співвідношенням:

$$I = I_0 \exp(-M),$$

$$\text{де } M = \frac{1}{3} \langle u^2 \rangle (\Delta k)^2;$$

$$\text{фактор Дебая–Валлера } \Delta k = |\vec{k}' - \vec{k}| = g_{hk}.$$

Тут

$$\langle u^2 \rangle = \frac{3\hbar^2 T}{M_0 k \Theta_D^2} \left[\phi\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) + \Theta_D/4T \right], \quad (10.19)$$

де M_0 – маса атома;

T – температура;

k – стала Больцмана;

Θ_D – дебаєвська температура, обумовлена співвідношенням $\hbar \omega = k \Theta_D$ (ω – найбільша можлива частота фонона у твердому тілі);

$$\phi(X) = \frac{1}{X} \int_0^X \frac{y dy}{e^y - 1} - \text{функція Дебая.}$$

Теоретична залежність середньоквадратичної амплітуди теплових коливань атомів кристалічної решітки $\langle u^2 \rangle$ від температури T (суцільна крива) представлена на рисунку 10.17.

Таким чином, зі збільшенням температури й амплітуди коливання атомів поверхні інтенсивність дифракційної плями буде експоненційно зменшуватися.

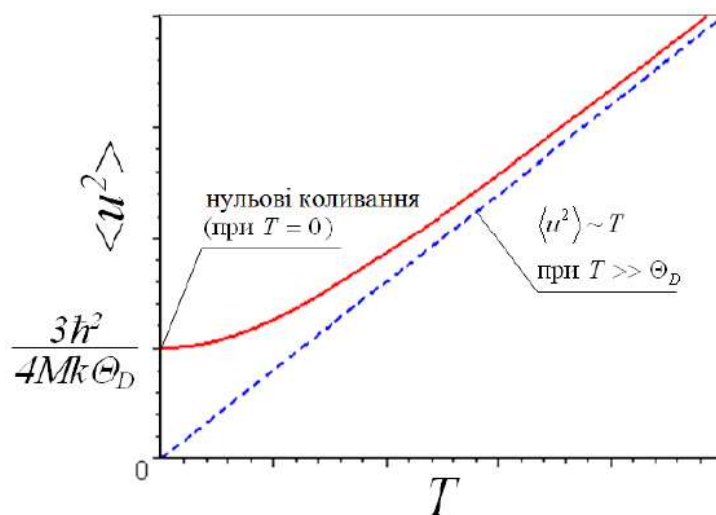


Рисунок 10.17 – Теоретична залежність середньоквадратичної амплітуди теплових коливань атомів кристалічної решітки $\langle u^2 \rangle$ від температури T (суцільна крива) і її асимптотичний вигляд при температурах $T \gg \Theta_D$ (пунктирна крива). При нульовій температурі існують так звані «нульові коливання», середньоквадратична амплітуда яких становить $3\hbar^2 / 4Mk\Theta_D$

Контрольні питання

1. Що таке розсіяння повільних електронів? Чому їх називають повільними? У якому випадку для вивчення зразків застосовують такі електрони?
2. Назвіть елементи симетрії двовимірних решіток.
3. Скільки типів кристалічних решіток Браве можливі в двовимірних решітках?
4. Скільки існує двовимірних кристалографічних точкових і просторових груп?
5. Як відрізняються двовимірна електронографія від тривимірної?
6. Який процес називають релаксацією поверхні?
7. Чим відрізняється матричний опис приповерхневої структури від позначень Вуда? Коли застосовують той чи інший спосіб опису?
8. Чому поверхнева решітка може відрізнитися від об'ємної?
9. Чи існує у двовимірному випадку обернена решітка? Яким чином її вводять? Який вигляд має двовимірна обернена решітка?
10. Як виглядають умови інтерференції в двовимірному випадку та їх графічна побудова сферою відображення Евальда? Як відрізняється побудова сфери Евальда для дво- та тривимірної кристалічної решітки?

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Зайцев Р.В., Кіріченко М.В., Зайцева Л.В. Методи дослідження структури тонких плівок: підручник. URL: <https://surl.li/bknrua> (дата звернення 10.09.2026).
2. Поп М. М., Біланич В. С. Фізика та технології наноструктур: навч. посіб. Ужгород: ДВНЗ «УжНУ», 2024. 104 с.
3. Іванушкіна Н. Г., Іванько К. О. Біоелектронні мікро- та наносистеми: навч. посіб. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022. 204 с.
4. Мачулянський О. В. Технологічні основи електроніки. Лабораторний практикум: навч. посіб. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2023. 204 с.
5. Загородній В.В. Локальні методи досліджень. URL: <https://surl.li/cghhqy> (дата звернення 11.09.2026).
6. Обробка та аналіз зображень у скануючій зондовій мікроскопії: ключові аспекти та рецепти. URL: <https://surl.li/vcbuse> (дата звернення 12.09.2026).
7. Interface design for NT-MDT scanning probe microscope control software. Multidisciplinary Design Studio | Graphic Design Firm | Art. Lebedev Studio. URL: <https://www.artlebedev.com/nt-mdt/nova/> (дата звернення 13.09.2026).
8. ACADEMIA – NT-MDT. NT-MDT. URL: <https://surl.li/ggkmqm> (дата звернення 14.09.2026).
9. Лобур М., Мельник М. Основи мікросистемних пристроїв. URL: <https://surl.li/vxnaid> (дата звернення 20.09.2029).
10. Семенець В. В., Невлюдов І. Ш., Палагін В. А. Введення в мікросистемну техніку та нанотехнології. URL: <https://surli.cc/igndmf> (дата звернення 20.09.2026).
11. Денисюк В.Ю. Аналіз сучасних технологій контролю виробів адитивного виробництва. *«Перспективні технології та прилади»*: зб. статей. Луцьк, 2025. Вип. 26. С. 57-65.
12. Пилипець М. І., Денисюк В. Ю. Моделювання динамічних характеристик двокоординатних п'єзоприводних сканерів. *«Перспективні технології та прилади»*: зб. статей. Луцьк, 2025. Вип. 27. С. 148-156.
13. Марчук В. І., Денисюк В. Ю., Пилипець М. І. Проектування і дослідження пружних елементів куполоподібного типу для мікроелектромеханічних пристроїв. *«Перспективні технології та прилади»*: зб. статей. Луцьк, 2025. Вип. 27. С. 116-125.
14. Денисюк В. Ю. Модуль точних мікропереміщень двокоординатного столика мікроскопа на базі біморфних п'єзоактюаторів та алгоритм його керування. *Технологічні комплекси*: наук. журнал. Одеса: «Гельветика», 2025. Т. 17. № 2. С. 4-16.
15. Денисюк В. Ю. Методика розрахунку і проектування актюаторів дискретної дії. *«Перспективні технології та прилади»*: зб. статей. Луцьк, 2024. Вип. 25. С. 53-58.

Технічні системи контролю мікро- та наносистемної техніки : конспект лекцій для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти освітньої програми «Мікро- та наносистемна техніка» галузі знань 17 Електроніка, автоматизація та електронні комунікації спеціальності 176 Мікро- та наносистемна техніка денної та заочної форм навчання / уклад. В.Ю. Денисюк. Луцьк: ЛНТУ, 2026. 192 с.

Комп'ютерний набір та верстка:

В. Ю. Денисюк.

Редактор: в авторській редакції.

Підп. до друку «__» _____ 2026 р.
Формат 60x84/16. Папір офс. Гарн. Таймс.
Ум. друк. арк. 12,0. Обл. – вид. арк. 12,0.
Тираж 50 прим. Зам. _____.

Відділ іміджу та промоцій
Луцького національного технічного університету
43018 м. Луцьк, вул. Львівська, 75