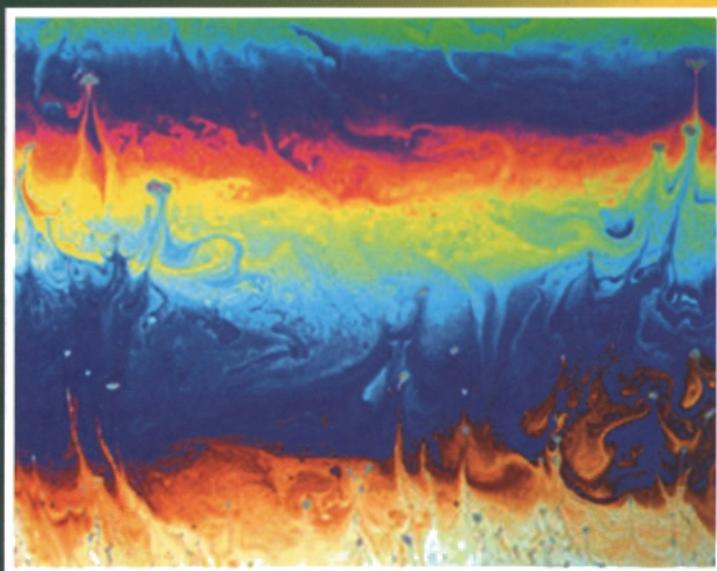


**ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ НАНОТЕХНОЛОГИЙ**

# **Фундаментальные основы анализа нанопленок**



**Терри Л. Алфорд  
Леонард К. Фельдман  
Джеймс В. Майер**

**ЛУЧШИЕ ЗАРУБЕЖНЫЕ УЧЕБНИКИ**



научно-образовательный центр  
по нанотехнологиям  
МГУ имени М.В. Ломоносова

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА  
НАУЧНО-ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫЙ ЦЕНТР ПО НАНОТЕХНОЛОГИЯМ

---

## ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ НАНОТЕХНОЛОГИЙ лучшие зарубежные учебники



**РОСНАНО**

ФОНД ИНФРАСТРУКТУРНЫХ  
И ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ПРОГРАММ

Издание осуществлено при поддержке  
Фонда инфраструктурных и образовательных программ

# FUNDAMENTALS OF NANOSCALE FILM ANALYSIS

**Terry L. Alford**

Arizona State University  
Tempe, AZ, USA

**Leonard C. Feldman**

Vanderbilt University  
Nashville, TN, USA

**James W. Mayer**

Arizona State University  
Tempe, AZ, USA

# ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ АНАЛИЗА НАНОПЛЕНОК

Терри Л. Альфорд  
Аризонский университет  
Темпе, Аризона, США

Леонард К. Фельдман  
Университет Вандербильта  
Нэшвилл, Теннесси, США

Джеймс В. Майер  
Аризонский университет  
Темпе, Аризона, США

Перевод с английского  
А.Н. Образцов, М.А. Долганов

Научное редактирование русского издания  
доктор физ.-мат. наук, профессор А.Н. Образцов



НАУЧНЫЙ МИР  
2012

УДК 082.1; 539.216.2

ББК 94.3; 22.37

A56

*Серия: Фундаментальные основы нанотехнологий: лучшие зарубежные учебники*

Главный редактор серии: академик А.Р. Хохлов

Ответственный редактор: канд. физ.-мат. наук А.В. Чертович

Редакционная коллегия:

Антипов Евгений Викторович, профессор химического факультета МГУ;

Гудилин Евгений Алексеевич, профессор факультета наук о материалах МГУ;

Клячко Наталья Львовна, профессор химического факультета МГУ;

Образцов Александр Николаевич, профессор физического факультета МГУ.

**Альфорд Терри Л., Фельдман Леонард К., Майер Джеймс В.**

A56 **Фундаментальные основы анализа нанопленок / Пер. с англ. Образцов А.Н., Долганов М.А., науч. ред. Образцов А.Н. – М.: Научный мир, 2012. – 392 с.: ил. – (Фундаментальные основы нанотехнологий: лучшие зарубежные учебники).**

**ISBN 978-5-91522-225-9**

Книга посвящена рассмотрению проблем фундаментальной физики, лежащих в основе методов, используемых для изучения поверхностей и приповерхностных слоев материалов. Появление и развитие таких аналитических методик, основанных на явлениях взаимодействия частиц и излучения с веществом, обусловлено, прежде всего, ростом технологических потребностей. Ионная имплантация, электронные пучки и лазеры используются также и для модификации состава и структуры материалов. Осаждение потоков частиц, получаемых с помощью различных источников, позволяет получать пленочные материалы. Так, эпитаксиальные слои могут быть получены с использованием молекулярных пучков, а также с помощью физического и химического газофазного осаждения. Методики, основанные на изучении взаимодействия с частицами, позволяют, например, обеспечить контролируемые условия окислительных и каталитических реакций. Ключом к успешному использованию данных методик является широкая доступность аналитических технологий, чувствительных к составу и структуре твердых тел на нанометровом масштабе.

Книга предназначена для специалистов в области материаловедения и инженеров, интересующихся использованием различных видов спектроскопии и/или спектрометрии. Для людей, занимающихся анализом материалов, которым необходима информация о технике, имеющейся за пределами и лабораторий; и особенно для студентов старших курсов и выпускников, собирающихся использовать это новое поколение аналитических методов в своей научной работе.

Translation from the English language edition:

Fundamentals of Nanoscale Film Analysis by Terry L. Alford, Leonard C. Feldman,

James W. Mayer Copyright © 2007 Springer Science-Business Media, Inc.

All Rights Reserved

**ISBN 978-5-91522-225-9**

© Образцов А.Н., Долганов М.А.,  
перевод на русский язык, 2012

© Научный мир, издание на русском языке,  
оформление, 2012

## Оглавление

<b>Предисловие .....</b>	<b>10</b>
<b>Глава 1. Основные понятия, единицы измерения, атом Бора.....</b>	<b>13</b>
1.1. Введение .....	13
1.2. Терминология .....	14
1.3. Характерные энергии, единицы измерения и разновидности частиц ..	19
1.4. Корпускулярно-волновой дуализм и периодичность кристаллической решетки.....	22
1.5 Модель Бора .....	23
Задачи.....	25
Литература.....	26
<b>Глава 2. Атомные столкновения и спектрометрия     обратного рассеяния.....</b>	<b>27</b>
2.1. Введение .....	27
2.2. Кинематика упругих столкновений.....	28
2.3. Спектрометрия резерфордского обратного рассеяния .....	32
2.4. Поперечное сечение рассеяния и прицельный параметр.....	32
2.5. Рассеяние в центральном поле .....	35
2.6. Поперечное сечение рассеяния: задача двух тел .....	38
2.7. Отклонения от законов резерфордского рассеяния при низких и высоких энергиях частиц .....	40
2.8. Рассеяние ионов низких энергий .....	43
2.9. Спектрометрия атомов отдачи, вылетающих вперед .....	45
2.10. Преобразования при переходе от системы отсчета, связанной с центром масс, к лабораторной системе отсчета.....	47
Задачи.....	51
Литература.....	52
<b>Глава 3. Получение распределений по глубине с помощью     обратного рассеяния с использованием измерений     потери энергии легких ионов.....</b>	<b>53</b>
3.1. Введение .....	53

3.2. Общие закономерности и единицы измерения для потерь энергии .....	53
3.3. Потери энергии легких ионов высоких энергий в твердых телах .....	55
3.4. Потери энергии в химических соединениях и правило Брэгга .....	61
3.5. Ширина энергетического спектра в обратном рассеянии .....	62
3.6. Форма спектра обратного рассеяния .....	65
3.7. Получение распределений по глубине с помощью резерфордовского рассеяния .....	66
3.8. Разрешение по глубине и флуктуации потерь энергии .....	68
3.9. Анализ распределения водорода и дейтерия по глубине .....	73
3.10. Пробеги ионов водорода и гелия .....	75
3.11. Распыление и пределы чувствительности .....	77
3.12. Перечень формул и соотношений рассеяния .....	79
Задачи .....	79
Литература .....	81

#### **Глава 4. Профили распыления и масс-спектроскопия**

<b>вторичных ионов .....</b>	<b>83</b>
4.1. Введение .....	83
4.2. Общие понятия о процессе распыления ионной бомбардировкой .....	85
4.3. Ядерные потери энергии .....	87
4.4. Выход распыления .....	93
4.5. Масс-спектроскопия вторичных ионов (ВИМС-SIMS) .....	95
4.6. Масс-спектроскопия вторичных нейтральных частиц (ВНМС-SNMS) .....	102
4.7. Избирательное распыление и анализ распределения по глубине .....	103
4.8. Уширение внутренней границы раздела и ионное перемешивание .....	106
4.9. Статистическая модель атома Томаса – Ферми .....	108
Задачи .....	110
Литература .....	111

#### **Глава 5. Каналирование ионов .....**

5.1. Введение .....	113
5.2. Каналирование в монокристаллах .....	113
5.3. Определение расположения примесей в кристаллической решетке .....	118
5.4. Распределение потока каналированных частиц .....	119
5.5. Поверхностное взаимодействие в двухатомной модели .....	123
5.6. Поверхностный пик .....	127
5.7. Затенение подложки Ag (111) эпитаксиальным Au .....	130
5.8. Эпитаксиальный рост .....	133
5.9. Анализ тонких пленок .....	134
Задачи .....	135
Литература .....	137

<b>Глава 6. Электрон-электронные взаимодействия и чувствительность анализа с помощью электронной спектроскопии к глубине.....</b>	<b>138</b>
6.1. Введение .....	138
6.2. Анализ энергии с помощью методов электронной спектроскопии .....	138
6.3. Глубина выхода электронов и объем исследуемой области вещества..	140
6.4. Неупругие электрон-электронные столкновения .....	142
6.5. Поперечное сечение ударной электронной ионизации .....	144
6.6. Плазмоны .....	146
6.7. Средняя длина свободного пробега электрона .....	147
6.8. Влияние морфологии тонких пленок на уменьшение выхода электронов .....	149
6.9. Пробег электронов в твердых телах .....	154
6.10. Спектроскопия энергетических потерь электронов (СЭПЭ-EELS)....	157
6.11. Тормозное излучение .....	161
Задачи .....	164
Литература .....	165
<b>Глава 7. Дифракция рентгеновских лучей.....</b>	<b>166</b>
7.1. Введение .....	166
7.2. Закон Брэгга в вещественном пространстве .....	167
7.3. Измерение коэффициента теплового расширения.....	171
7.4. Определение текстуры в тонких поликристаллических пленках .....	174
7.5. Измерение деформаций в эпитаксиальных слоях.....	176
7.6. Кристаллическая структура .....	181
7.7. Разрешенные отражения и относительные интенсивности.....	183
Задачи .....	191
Литература .....	193
<b>Глава 8. Дифракция электронов .....</b>	<b>194</b>
8.1. Введение .....	194
8.2. Обратное пространство .....	195
8.3. Уравнения Лауэ .....	200
8.4. Закон Брэгга.....	201
8.5. Построение сферы Эвальда .....	203
8.6. Электронный микроскоп.....	204
8.7. Расшифровка дифрактограмм.....	211
Задачи .....	217
Литература .....	219
<b>Глава 9. Поглощение фотонов в твердых телах и расширенная рентгеновская спектроскопия поглощения тонкой структуры (РРСПТС-EXAFS) .....</b>	<b>220</b>
9.1. Введение .....	220

9.2. Уравнение Шредингера .....	221
9.3. Волновые функции .....	223
9.4. Квантовые числа, электронные конфигурации и обозначения .....	226
9.5. Вероятность переходов.....	228
9.6. Фотоэлектрический эффект в приближении прямоугольной ямы .....	229
9.7. Вероятность фотоэлектронного перехода для водородоподобного атома .....	231
9.8. Поглощение рентгеновского излучения .....	233
9.9. Расширенная рентгеновская спектроскопия поглощения тонкой структуры (PPСПТС-EXAFS) .....	238
9.10. Нестационарная теория возмущений.....	241
Задачи.....	247
Литература.....	248
<b>Глава 10. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФС-XPS) ...</b>	<b>249</b>
10.1. Введение .....	249
10.2. Экспериментальные методики .....	250
10.3. Кинетическая энергия фотоэлектронов .....	254
10.4. Энергетический спектр фотоэлектронов.....	256
10.5. Энергия связи и влияние конечных состояний .....	258
10.6. Сдвиги энергии связи – химические сдвиги .....	260
10.7. Количественный анализ .....	262
Задачи.....	264
Литература.....	265
<b>Глава 11. Излучательные переходы и электронный микроанализ .....</b>	<b>267</b>
11.1. Введение .....	267
11.2. Обозначения в рентгеновской спектроскопии .....	268
11.3. Дипольные правила отбора .....	269
11.4. Электронный микроанализ .....	270
11.5. Скорости переходов для спонтанного излучения .....	273
11.6. Скорость перехода для $K\alpha$ излучения никеля .....	274
11.7. Электронный микроанализ: количественные данные .....	276
11.8. Рентгеновская эмиссия, возбуждаемая частицами (РЭВЧ-PIXE).....	280
11.9. Вывод формулы вероятности излучательных переходов.....	283
11.10. Вычисление отношения $K_{\beta}/K_{\alpha}$ .....	285
Задачи.....	287
Литература.....	288
<b>Глава 12. Безызлучательные переходы     и Оже-электронная спектроскопия.....</b>	<b>290</b>
12.1. Введение .....	290
12.2. Оже-переходы.....	291

12.3. Выход Оже-электронов и выход флуоресценции .....	299
12.4. Ширина атомных уровней и времена жизни .....	301
12.5. Оже-электронная спектроскопия .....	302
12.6. Количественный анализ .....	306
12.7. Получение профилей распределения концентрации по глубине с помощью Оже-спектроскопии .....	308
Задачи .....	311
Литература .....	313
<b>Глава 13. Ядерные методики: активационный анализ и мгновенный анализ наведенной радиоактивности .....</b>	<b>314</b>
13.1. Введение .....	316
13.2. Значения Q и кинетические энергии .....	318
13.3. Радиоактивный распад .....	322
13.4. Закон радиоактивного распада .....	325
13.5. Получение радионуклидов .....	326
13.6. Активационный анализ .....	327
13.7. Мгновенный анализ наведенной радиации .....	329
Задачи .....	336
Литература .....	337
<b>Глава 14. Сканирующая зондовая микроскопия .....</b>	<b>339</b>
14.1. Введение .....	339
14.2. Сканирующая туннельная микроскопия .....	342
14.3. Атомно-силовая микроскопия .....	348
Литература .....	355
Приложения .....	356

*Нашим женам и детям  
Катерине и Дилан, Бетти, Грегу и Дане,  
и Бетти, Джиму, Джону, Франку, Хелен и Биллу.*

## **Предисловие**

Важной особенностью развития современных технологий является учет влияния поверхностей и приповерхностных слоев на различные свойства материалов. Это особенно важно для объектов с характерными размерами нанометрового масштаба. Данная книга посвящена рассмотрению проблем фундаментальной физики, лежащих в основе методов, используемых для изучения поверхностей и приповерхностных слоев материалов. Появление и развитие таких аналитических методик, основанных на явлениях взаимодействия частиц и излучения с веществом, обусловлено, прежде всего, ростом технологических потребностей. Ионная имплантация, электронные пучки и лазеры используются также и для модификации состава и структуры материалов. Осаждение потоков частиц, получаемых с помощью различных источников, позволяет получать пленочные материалы. Так, эпитаксиальные слои могут быть получены с использованием молекулярных пучков, а также с помощью физического и химического газофазного осаждения. Методики, основанные на изучении взаимодействия с частицами, позволяют, например, обеспечить контролируемые условия окислительных и каталитических реакций. Ключом к успешному использованию данных методик является широкая доступность аналитических технологий, чувствительных к составу и структуре твердых тел на нанометровом масштабе.

Данная книга ориентирована на изложение физики, лежащей в основе анализа поверхности материалов. Также в ней излагаются фундаментальные принципы такого анализа. Возможность использования того или иного способа анализа материала напрямую следует из понимания процессов, определяющих конкретные значения энергий и интенсивностей испускаемых частиц и/или фотонов.

Современные методы анализа материалов основываются на использовании явлений взаимодействия твердого тела с потоками частиц или электромагнитными волнами. Эти взаимодействия и появляющиеся в результате него излучение/частицы подчиняются фундаментальным физическим законам. Определение параметров излучения и частиц, появляющихся в результате взаимодействия, дает информацию о составе и структуре твердого тела. Анализ элементного состава основывается на анализе энергий испущенных частиц или излучения; определение концентрации атомов основано на измерении интенсивности излучения. В

книге обсуждаются детали соответствующих методов, позволяющих выявить эту информацию. Фундаментальными основами анализа материалов являются кулоновское рассеяние на атомах вещества (спектрометрия резерфордовского обратного рассеивания), образование внутренних вакансий в электронной структуре (Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия), переходы между энергетическими уровнями (электронная и Оже спектроскопии) и когерентное рассеяние (Рентгеновская и электронная дифрактометрия). Профили изменения состава получают, используя распыление анализируемого материала тяжелыми ионами в комбинации с методами анализа поверхностей (электронная спектроскопия и масс-спектрометрия вторичных ионов). Определение изменений в составе приповерхностной области также получают при помощи анализа энергетических потерь ионов легких атомов (резерфордовское обратное рассеяние и соответствующий элементный анализ). Структура поверхностных слоев может быть определена при помощи дифракции (дифракция рентгеновских лучей, дифракция электронов и низкоэнергетических электронов), упругого рассеяния (туннелирование ионов) и зондовой микроскопии (туннельная и атомно-силовая микроскопия).

Поскольку данная книга ориентирована на изложение фундаментальных основ современного анализа поверхности на наномасштабе, в ней приводится вывод формул для определения основополагающих параметров – энергии и поперечного сечения или вероятности перехода. Структура изложения материала в книге организована таким образом, что сначала излагаются классические концепции, применяемые для описания столкновений атомов, которые играют важную роль в Резерфордовском рассеянии (Глава 2), спектроскопии энергетических потерь (Глава 3), распыления (Глава 4), каналирования (Глава 5) и взаимодействии электронов (Глава 6). Приводится обзор дифракционных методов, используемых для структурного анализа как в терминах реального пространства (дифракция рентгеновских лучей, Глава 7), так и для обратной кристаллической решетки (дифракция электронов, Глава 8). Описание поперечного сечения фотоэлектрических явлений и квантового выхода флюоресценции требует понимания волновой механики. В связи с этим в Главе 9 приводится анализ волнового уравнения и теория возмущений. Эти понятия используются также при обсуждении фотоэлектронной спектроскопии (Глава 10), излучательных переходов (Глава 11) и безызлучательных переходов (Глава 12). Глава 13 посвящена использованию методик ядерной физики для анализа тонких пленок. И наконец, в Главе 14 представлено обсуждение методов сканирующей зондовой микроскопии.

Данная книга представляет собой существенное расширение предыдущего издания “Фундаментальные основы анализа тонких пленок” Фельдмана и Майера (“Fundamentals of Thin Films Analysis, by Feldman and Mayer”). Были добавлены несколько новых разделов, отражающих прогресс в технике анализа ультратонких пленок и наноструктур.

Все авторы книги активно участвуют в исследовательских программах, посвященных анализу материалов и осознают потребность во всестороннем рассмотрении аналитических технологий, использующихся в анализе поверхностей

наноматериалов и сверхтонких пленок. Понимание фундаментальных основ таких процессов является важным в области, подверженной быстрым изменениям. Несмотря на изменения в приборах и оборудовании, фундаментальные основы процессов остаются неизменными.

Книга предназначена для специалистов в области материаловедения и инженеров, интересующихся использованием различных видов спектроскопии и/или спектрометрии для анализа образцов; для людей, занимающихся анализом материалов, которым необходима информация о технике, имеющейся за пределами их лабораторий; и особенно для студентов старших курсов и выпускников, собирающихся использовать это новое поколение аналитических методов в своей научной работе.

Книга написана с использованием материалов курсов, читавшихся для студентов старших курсов университета Корнельский (Cornell University), Университета Вандербилт (Vanderbilt University) и Аризонского университета (Arizona State University), а также материалов кратких курсов для научных сотрудников и инженеров, работающих на промышленных предприятиях в различных странах. Авторы выражают благодарность доктору Дэвиду Теодоре (Dr. N. David Theodore) за его обзор в Главах 7 и 8. Мы также благодарны Тимоти Пенникоку (Timothy Pennycook) за редакционную работу по рукописи этой книги. Мы признательны Джейн Йоргенсен (Jane Jorgensen) и Али Авкисой (Ali Avcisoy) за подготовку иллюстраций.

# ГЛАВА 1

## Основные понятия, единицы измерения, атом Бора

### 1.1. Введение

Наши представления о структуре атомов и атомного ядра основаны на результатах экспериментов по рассеянию частиц. В таких экспериментах определяется взаимодействие пучка элементарных частиц – фотонов, электронов, нейтронов, ионов и т. д. – с атомами или ядрами атомов известного химического элемента. (В данном контексте под потоком частиц подразумевается любое падающее излучение, в том числе фотоны.) В качестве классического примера можно привести Резерфордское рассеяние, в котором рассеяние падающих на тонкую фольгу альфа-частиц подтвердило предположение о том, что атом состоит из положительно заряженного ядра малого размера, окруженного электронами, двигающимися по замкнутым круговым орбитам. Установление природы такого взаимодействия привело к осознанию научным сообществом важности обратного процесса – а именно необходимости исследования взаимодействия излучения с атомами неизвестных химических элементов с целью установления их атомного состава. Исследования такого рода называют *анализом материалов*. Например, надежно установлены детали и различия процессов рассеяния альфа-частиц на ядрах разных атомов. Измерение интенсивностей и энергий рассеянных частиц обеспечивает непосредственное определение элементного состава вещества. В данной книге особое внимание уделяется двум обстоятельствам: (1) установлению количественных характеристик тех фундаментальных взаимодействий, которые используются в современных методах анализа материалов, и (2) иллюстрации использования этих знаний при практическом решении проблем, связанных с анализом материалов.

В современных исследованиях в области анализа материалов основной акцент делается на изучении структуры поверхности материала и его приповерхностных слоев, толщиной от нескольких десятков до сотен нанометров. Это обстоятельство вытекает из понимания того, что поверхность и приповерхностные слои определяют многие из механических и химических свойств твердых тел:

коррозию, трение, износ, адгезию и твердость. Информация о составе и структуре приповерхностных слоев материалов может быть также получена с помощью лазерного излучения, пучков электронов и ионов, а также используя такие традиционные методики, как окисление и диффузия.

В современном анализе материалов имеют дело с: исходным пучком излучения (также называемого *падающим пучком*, *зондирующим пучком* или *первичным пучком*); пучком частиц – фотонов, электронов, нейтронов или ионов; поперечным сечением взаимодействия; излучением, возникающим в результате взаимодействия; и системой детектирования. Основное внимание в данной книге уделяется анализу взаимодействия указанных пучков с исследуемым материалом, причем акцент делается на анализе интенсивности и энергии излучения, возникающего в результате взаимодействия и выходящего за пределы исследуемого материала (т. е. испущенного). Как будет показано ниже, энергия испущенных частиц дает нам информацию о наличии или типе атомов, а интенсивность испущенных частиц позволяет оценить количество атомов (т. е. определить состав исследуемого образца). Источники излучения и системы детектирования также являются важными предметами для обсуждения; тем не менее, основной акцент данной книги делается на способности проводить количественный анализ материалов, который основывается на изучении процессов взаимодействиях внутри материала мишени.

## 1.2. Терминология

Анализ материалов включает количественное описание параметров структуры, состава, количества и распределения вещества по глубине, получаемых с использованием имеющих достаточную энергию пучков частиц (например, ионов, нейтронов, альфа-частиц, протонов и электронов) и фотонов (например, инфракрасное излучение, видимый свет, ультрафиолетовое излучение, рентгеновское излучение и гамма-излучение). Схематично методики анализа материалов могут быть представлены следующим образом. Падающий поток фотонов или частиц, имеющих определенную энергию, направляется на поверхность исследуемого материала. Падающее излучение взаимодействует с веществом различными способами; это взаимодействие ( $R_x$ ) вызывает эмиссию имеющих определенную энергию частиц или фотонов, которые регистрируются с помощью соответствующих детекторов (*детектируемые или регистрируемые пучки*) (см. рис. 1). Таким образом, основная цель данной книги состоит в анализе твердых тел, используя информацию о взаимодействии (между исходным пучком и твердым телом), энергиях и интенсивностях вторичных (детектируемых) пучков. Поскольку в ходе такого анализа измеряется энергия частиц/фотонов, то в названии различных измерительных методов присутствует приставка СПЕКТРО-, означающая *измерение энергии*. Остальная часть названия указывает на взаимосвязь между тем или иным падающим на образец пучком частиц/фотонов и регистрируемым пучком.



**Рис. 1.1.** Схематичное представление фундаментальных принципов анализа материалов. Зондирующий пучок частиц или фотонов взаимодействует с образцом. Падающая частица или фотон взаимодействует с материалом образца ( $R_x$ ) и вызывает испускание разнообразных фотонов или частиц, формирующих регистрируемый пучок

Например, в случае если регистрируемый пучок состоит из тех же частиц, что и падающий на образец пучок, такой метод называется СПЕКТРОМЕТРИЯ: спектрометрия резерфордовского обратного рассеяния и дифрактометрия рентгеновских лучей. В случае если частицы, составляющие падающий и регистрируемый пучки, имеют различную природу, применяется термин СПЕКТРОСКОПИЯ: Оже-спектроскопия и фотоэлектронная рентгеновская спектроскопия.

Существует большое количество методик, которые могут использоваться для анализа твердых тел. Рис. 1.2 дает представление о возможных вариантах.

В некоторых случаях один и тот же тип излучения используется и как падающее и как регистрируемое (мы будем использовать общие термины *излучение* и *частицы* применительно к фотонам, электронам, ионам и т. д.). Ниже приведены примеры таких методик и обычно используемых для их обозначения аббревиатур (в скобках).

Падающее излучение – первичные электроны; регистрируемое излучение – Оже-электроны: Оже-электронная спектроскопия (ОЭС- AES).

Падающее излучение – альфа-частицы; регистрируемое излучение – альфа-частицы: спектрометрия резерфордовского обратного рассеяния (CPOP-RBS).

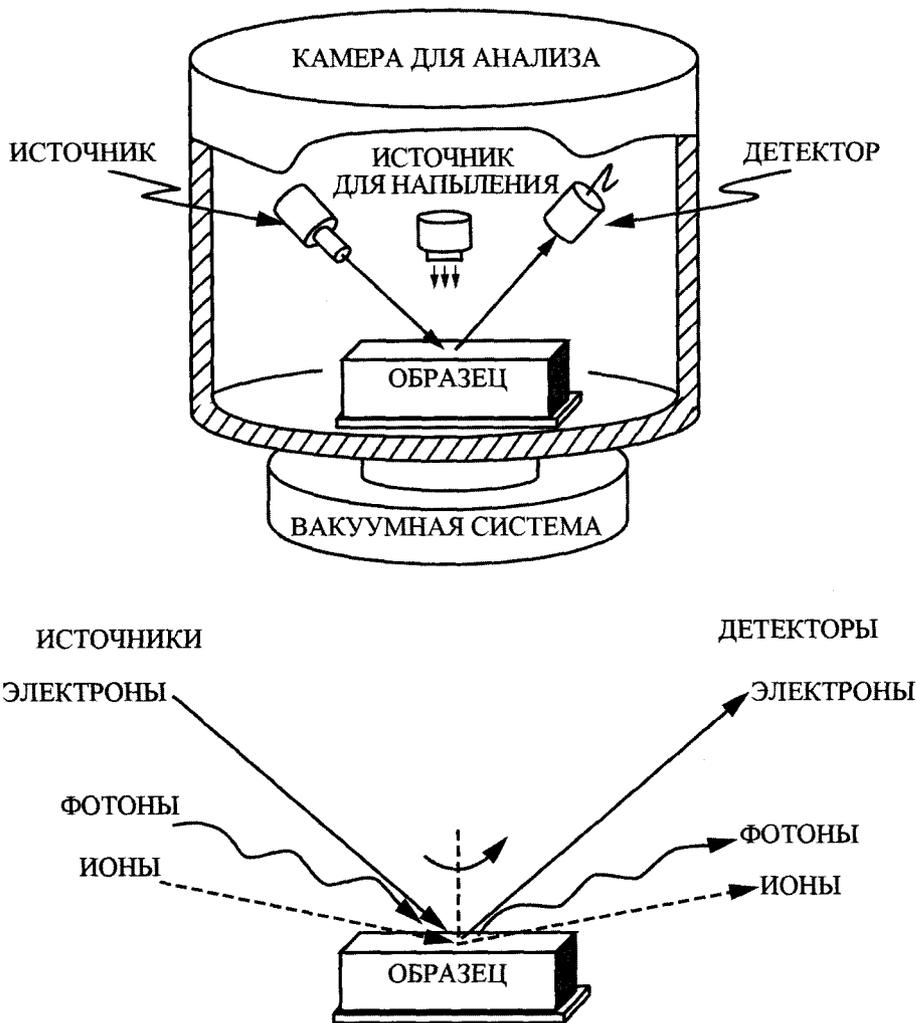
Падающее излучение – рентгеновские лучи; регистрируемое излучение – рентгеновские лучи: рентгеновская флуоресцентная спектроскопия (РФС-XRF).

В других случаях падающее и регистрируемое излучение различаются по своей природе, как в ниже приведенных примерах.

Падающее излучение – рентгеновские лучи; регистрируемое излучение – электроны: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС-XPS).

Падающее излучение – электроны; регистрируемое излучение – рентгеновские лучи: электронный микроанализ (ЭМА-ЕМА).

Падающее излучение – ионы; регистрируемое излучение – вторичные ионы: масс-спектроскопия вторичных ионов (ВИМС-SIMS).



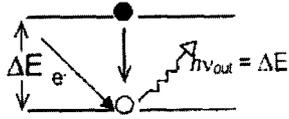
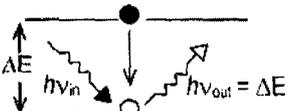
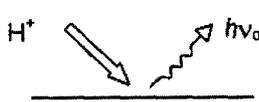
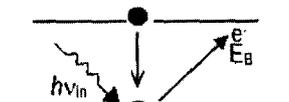
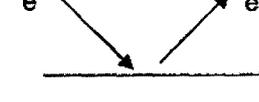
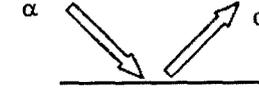
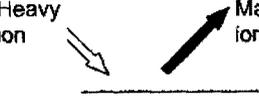
**Рис. 1.2.** Схема расположения источника излучения и детекторов в методиках анализа пленок. Способы анализа представлены в виде комбинации почти всех возможных зондирующих и детектируемых типов излучений, т. е. падающих и испущенных фотонов или падающих ионов и испущенных фотонов. Во многих случаях камеры для исследований также содержат оборудование для воздействия на образец, например в виде ионного распыления, а также испарители для напыления или для осаждения материала на чистую подложку в вакууме

Пучок частиц, падающий на образец, либо упруго рассеивается, либо вызывает переход электронов в атоме с одного энергетического уровня на другой. Рассеянная частица или энергия исходящего излучения несут информацию об атоме. Энергетические уровни, между которыми происходят переходы, являются харак-

теристическими для атомов; следовательно, измерение энергетического спектра, испущенного излучения позволяет идентификацию типа атома. В табл. 1.1 представлен обзор методов, использующих различные виды падающих зондирующих

Таблица 1.1

**Перечень различных методик анализа материалов. Наименование метода как правило содержит полное или частичное его описание.**

Метод	Падающее на образец излучение	Испущенное образцом излучение	$R_x$
Рентгеновская спектроскопия с дисперсией по энергии (СДЭ) (EDX от английского Energy Dispersive X-rays Spectroscopy)			
Рентгеновская флуоресцентная спектроскопия (РФС) (XRF от английского X-ray Fluorescent Spectroscopy)			
Спектроскопия рентгеновской эмиссии, возбуждаемой частицами (РЭВЧ) (PIXE от английского Particle Induced X-ray Emission Spectroscopy)			
Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) (XPS от английского X-ray Photoelectron Spectroscopy)			
Рентгеновская дифрактометрия (РДМ) (XRD от английского X-ray Diffractometry)			Когерентное рассеяние $v_{in} = v_{out}$ (характеристики частиц)
Электронная дифрактометрия (ЭД) (ED от английского Electron Diffractometry)			Когерентное рассеяние $v_{in} = v_{out}$ (характеристика волн)
Спектрометрия резерфордского обратного рассеяния (СРОР) (RBS от английского Rutherford Backscattering Spectrometry)			Упругое рассеяние
Масс-спектрометрия вторичных ионов (ВИМС) (SIMS от английского Secondary Ion Mass Spectrometry)			Распыленный ион (распыление в результате передачи импульса)

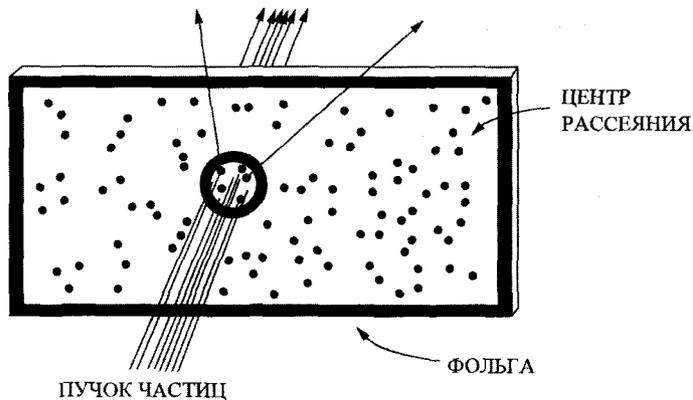
пучков, сопровождающихся возникновением того или иного излучения, а также отличающихся типом регистрируемого пучка.

Число атомов вещества, приходящееся на один  $\text{см}^2$  площади поверхности образца определяется по соотношению между числом падающих на образец частиц,  $I$ , и числом актов взаимодействия. Понятие *поперечное сечение взаимодействия* используется как количественная мера взаимодействия падающей на образец частицы с атомом образца. Поперечное сечение взаимодействия  $\sigma$  для заданного процесса определяется через вероятность  $P$ :

$$P = \frac{\text{Количество взаимодействий}}{\text{Число падающих частиц}} \quad (1.1)$$

Для мишени, содержащей  $Nt$  частиц на единицу площади для поверхности, перпендикулярной падающему пучку, состоящему из  $I$  частиц, число актов взаимодействия равно  $I\sigma Nt$ . Зная эффективность детектирования регистрируемого пучка частиц, в котором содержится информация о электронных переходах, можно вычислить количество атомов и, в конечном счете, определить состав мишени (рис. 1.3).

Аналитические методы исследования должны обеспечить получение информации о составе, концентрации, их распределении по глубине, и о структуре материала. Существующие аналитические методы предоставляют разные возмож-



**Рис. 1.3.** Иллюстрация понятий поперечного сечения и рассеяния. Окружность в центре обозначает единичную область фольги, содержащей расположенные случайным образом рассеивающие центры. В данном примере таких центров пять. Каждый центр рассеяния занимает область (поперечное сечение рассеяния), составляющую  $1/20$  единичной области; следовательно, вероятность рассеяния составляет  $5/20$ , или  $0,25$ . Часть падающего пучка (в данном примере  $0,25$  часть) будет рассеяна, т.е. две из восьми траекторий на приведенном рисунке. Измерение интенсивности этой части рассеянного пучка дает величину вероятности рассеяния ( $P = Nt\sigma$ , формула 1.1). Если толщина фольги и ее плотность известны, то можно вычислить  $Nt$ , что приводит к прямому измерению поперечного сечения рассеяния

ности для получения этой информации. Выбор того или иного метода зависит от решаемой задачи. Например, информацию о химических связях можно получить, используя методы, в которых реализуются переходы в электронной структуре атомов – это методы электронной спектроскопии. Определение структурных характеристик возможно с использованием методов, основанных на дифракции или на каналировании частиц.

Обсуждение в следующих главах будет главным образом посвящено анализу материалов в приповерхностной области толщиной в несколько микрометров. При этом будет продемонстрировано, как энергия исходящего излучения может служить источником информации для определения качественного состава, а его интенсивность – для количественного анализа материала. Эти базовые принципы составляют фундаментальную основу различных аналитических методов исследования.

### 1.3. Характерные энергии, единицы измерения и разновидности частиц

За небольшим исключением анализ материалов главным образом состоит в измерении энергии. Несмотря на то, что в системе СИ (или МКС) производной единицей энергии является 1 джоуль (1 Дж), в анализе материалов традиционно используются электронвольты (эВ). 1 джоуль является слишком большой единицей для описания взаимодействий на уровне атомов. Электронвольт определяется как кинетическая энергия, приобретаемая одним электроном, который из состояния покоя разгоняется разностью потенциалов в один вольт. Поскольку заряд электрона равен  $1,602 \cdot 10^{-19}$  кулон, а 1 джоуль равен произведению кулона на вольт, то

$$1 \text{ эВ} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж.} \quad (1.2)$$

Часто используются производные от эВ единицы: кэВ (103 эВ) и МэВ (106 эВ).

При изучении кристаллической структуры с помощью дифракции рентгеновских лучей условия дифракции определяются межатомными расстояниями и, следовательно, длиной волны фотонов. Длина волны  $\lambda$  равна отношению  $c/v$ , где  $c$  – скорость света, а  $v$  – частота. Отсюда энергия  $E$  равна

$$E(\text{кэВ}) = hv = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1,24 \text{ кэВ} \cdot \text{нм}}{\lambda (\text{нм})}, \quad (1.3)$$

где постоянная Планка  $h = 4,136 \cdot 10^{-15}$  эВ·с,  $c = 2,998 \cdot 10^8$  м/с; здесь  $\lambda$  измеряется в нанометрах,  $1 \text{ нм} = 10^{-9}$  м.

Измерение энергии исходящего излучения позволяет получить информацию об энергетических переходах; поперечное сечение взаимодействия определяет интенсивность взаимодействия. Несмотря на то, что в системе МКС единицей измерения  $\sigma$  является  $\text{м}^2$ , измеряемые значения, как правило, приводятся в  $\text{см}^2$ . В соотношениях, содержащих заряд электрона, более удобно использовать систему единиц СГС, а не систему СИ. Преимущество этой системы очевидно из рассмо-

трения формулы для силы Кулоновского взаимодействия между двумя частицами с электрическим зарядом  $Z_1$  и  $Z_2$ , соответственно, удаленных друг от друга на расстояние  $r$ :

$$F = \frac{Z_1 Z_2 e^2 k_C}{r^2}, \quad (1.4)$$

где константа Кулоновского взаимодействия  $k_C = (1/4\pi\epsilon_0) = 8,988 \cdot 10^9$  м/Ф (1 Ф – 1 Фарад) в системе СИ (где 1 Ф = 1 А·с/В) и  $k_C = 1$  в системе СГС. В системе СГС заряд электрона равен  $4,803 \cdot 10^{-10}$  ед. СГС, что приводит к множителю Кулоновского взаимодействия

$$e^2 = 1,44 \cdot 10^{-13} \text{ МэВ} \cdot \text{см} = 1,44 \text{ эВ} \cdot \text{нм} \quad (1.5)$$

В этой книге мы будем считать  $k_C = 1$ , а величину  $e^2$  в соответствии с формулой (1.5). Массы частиц, единицей измерения которых в системе СИ служит 1 килограмм, обычно выражаются в универсальных атомных единицах массы (у.а.е.м.), которые заменили ранее использовавшуюся атомную единицу массы (а.е.м.)<sup>1</sup>. Нейтральный атом углерода с 6 протонами, 6 нейтронами и 6 электронами служит эталоном для у.а.е.м., которая определяется как 1/12-ая часть массы нейтрального атома  $^{12}\text{C}$  (где верхний индекс означает массовое число). Число Авогадро  $N_A$  равно числу атомов или молекул в одном моле (мол) вещества, масса которого, выраженная в граммах, равна атомной или молекулярной массе. Количество атомов углерода  $^{12}\text{C}$  равно числу Авогадро имеет общую массу в точности равную 12 г, а масса одного атома  $^{12}\text{C}$  равна 12 у.а.е.м. Значение числа Авогадро  $N_A$ , т.е. число атомов в одном моле вещества,

$$N_A = 6,0220 \cdot 10^{23}, \quad (1.6)$$

а универсальная атомная единица массы (у.а.е.м.) является величиной, обратной числу Авогадро, и равна

$$u = \frac{1}{N_A} = \frac{1 \text{ г}}{6,023 \cdot 10^{23}} = 1,661 \cdot 10^{-24} \text{ г}. \quad (1.7)$$

Значительная часть данной книги посвящена нахождению распределений по глубине для атомного состава или концентрации примесей в зависимости от расстояния до поверхности. Для измерения длины наиболее удобной единицей являются нанометры (нм), где:

$$1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}.$$

<sup>1</sup> Термин универсальная единица массы в русскоязычной литературе почти не используется, обычно применяется как раз атомная единица массы. Оба этих термина означают приблизительно одно и то же, в рамках данной книги это различие никак не проявляется. – Прим. пер.

Например, расстояние между атомами в твердом теле составляет около 0,3 нм. Измерения заивисимостей от расстояния до поверхности производятся для поверхностной плотности, т.е. числа  $Nt$  атомов на  $1 \text{ см}^2$ , где  $t$  – толщина слоя, а  $N$  – атомная плотность. Для твердых тел, имеющих в своем составе только один элемент, атомная плотность и массовая плотность  $\rho$ , выраженная в  $\text{г/см}^3$ , связаны соотношением

$$N = \frac{N_A \rho}{A}, \quad (1.8)$$

где  $A$  – массовое число и  $N_A$  – число Авогадро. Другой единицей измерения толщины является массовый коэффициент поглощения, равный произведению массовой плотности на линейную толщину и обычно выражаемый в  $\text{г/см}^3$ .

Ядро каждого атома характеризуется определенным атомным числом  $Z$  и массовым числом  $A$ . Атомное число  $Z$  равно количеству протонов, а, следовательно, и количеству электронов в нейтральном атоме; это число определяет свойства атома. Массовое число равно количеству нуклонов – протонов и нейтронов; изотопами называются ядра (часто называемые также нуклидами) с одинаковыми  $Z$ , но разными  $A$ . Как правило, для обозначения конкретного ядра используется символ соответствующего химического элемента с добавлением массового числа в верхнем индексе, например  $^{12}\text{C}$ . Химический атомный вес (или атомная масса) элементов, представленных в Периодической таблице, является средним значением атомной массы, т.е. усредненной величиной всех стабильных изотопов данного элемента с учетом их распространенности. К примеру, углерод имеет атомный вес 12,011, что соответствует относительной распространенности  $^{13}\text{C}$  в 1,1%. В Приложении 10 приведена таблица элементов с информацией об их относительной распространенности, атомном весе, атомной плотности и удельной массе.

По формуле Эйнштейна масса частиц может быть выражена через энергию

$$E = mc^2, \quad (1.9)$$

согласно чему 1 Дж энергии связан с  $1/c^2$  кг массы. Масса электрона составляет  $9,11 \cdot 10^{-31}$  кг, что эквивалентно энергии

$$E = (9,11 \cdot 10^{-31} \text{ кг})(2,998 \cdot 10^8 \text{ м/с})^2 = 8,188 \text{ Дж} = 0,511 \text{ МэВ} \quad (1.10)$$

В анализе материалов падающее на образец излучение, как правило, представляет собой фотоны, электроны, нейтроны или легкие ионы (нейтральные атомы с удаленным одним или несколькими электронами). Например, протон является ионизированным атомом водорода, а альфа-частица является ионизированным атомом гелия, у которого удалили один или два электрона. Для обозначения таких атомов гелия с одним или двумя удаленными электронами обычно используются записи  $^4\text{He}^+$  или  $^4\text{He}^{++}$ , соответственно. Дейтрон,  $^2\text{H}^+$ , является частицей, образующейся в результате объединения одного протона и одного нейтрона. Массы некоторых из перечисленных частиц, выраженные в единицах энергии, приведены в

Табл. 1.2. При использовании в аналитических целях, как правило, скорости этих частиц существенно меньше  $10^7$  м/с; следовательно, можно не учитывать релятивистские эффекты и считать массу не зависящей от скорости.

Таблица 1.2

## Энергетический эквивалент массы некоторых частиц и легких ядер

Частица	Символическое обозначение	Энергия, эквивалентная массе (МэВ)
Электрон	$e$ or $e^-$	0.511
Протон	$p$	938.3
Нейтрон	$n$	939.6
Дейтрон	$d$ or $H^+$	1875.6
Альфа-частица	$\alpha$ or ${}^4He^{++}$	3727.4

#### 1.4. Корпускулярно-волновой дуализм и периодичность кристаллической решетки

При анализе материалов падающее на образец и исходящее от него излучение рассматривается обычно как дискретный поток частиц – фотонов, электронов, нейтронов и ионов. С другой стороны взаимодействие излучения с веществом и, особенно, величина поперечного сечения взаимодействия для энергетических переходов зачастую определяются волновой природой излучения.

Проблема корпускулярно-волнового дуализма была рассмотрена на начальных этапах развития современной физики. Фотон и электрон могут рассматриваться в качестве примеров проявления волновой и корпускулярной природы материи. Например, в фотоэлектрическом эффекте свет ведет себя, как поток частиц, так, что каждый взаимодействующий с атомом фотон передает свою энергию,  $E = h\nu$ , электрону, который может покинуть вещество. С другой стороны, дифракция Рентгеновских лучей на атомных плоскостях происходит в соответствии с законами интерференции волн.

Электроны и их дифракция на поверхности кристаллов служат чувствительным зондом при структурном анализе поверхности. Классическое корпускулярное поведение электронов, с другой стороны, проявляется в их отклонении под действием электрических и магнитных полей. Движущемуся электрону можно сопоставить одновременно и длину волны  $\lambda$  и момент импульса  $p$ . Эти два параметра связаны уравнением Де Бройля:

$$\lambda = \frac{h}{p}, \quad (1.11)$$

где  $h$  – постоянная Планка. Расстояние между атомными слоями составляет примерно одну десятую нанометра (0,1 нм). Для наблюдения дифракции длина волны

электронов должна быть такого же порядка. Скорость электрона,  $v = p/m$ , соответствующая длине волны 0,1 нм, составляет

$$v = \frac{h}{m\lambda} = \frac{6,6 \cdot 10^{-34}}{9,1 \cdot 10^{-31} \cdot 10^{-10}} = 7,25 \cdot 10^6 \text{ м/с},$$

где  $h = 6,6 \cdot 10^{-34}$  Дж·с в системе СИ. Энергия электрона составляет

$$E = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{9,1 \cdot 10^{-31} (7,25 \cdot 10^6)^2}{2} = 2,39 \cdot 10^{-17} \text{ Дж} = 150 \text{ эВ}.$$

В исследованиях поверхности методами дифракции электронов используются электроны с низкими энергиями в диапазоне от 40 эВ до 150 эВ, что находит отражение в названии метода, обозначаемого аббревиатурой ДМЭ – дифракция медленных электронов (или ДЭНЭ – дифракция электронов низких энергий в соответствии с англоязычным названием и аббревиатурой LEED – Low-Energy Electron Diffraction).

Ионы гелия,  $\text{He}^+$ , обычно используемые для исследования материалов, имеют энергию 1,0 – 2,0 МэВ; длина волны таких частиц на порядок меньше периода решетки и взаимодействие ионов гелия с твердым телом описывается преимущественно на основе корпускулярных, а не волновых представлений. В случае атомов гелия энергия в 2 МэВ соответствует длине волны  $10^{-5}$  нм; в тоже время расстояния между двумя ближайшими атомами в твердом теле имеют величину порядка 0,2 – 0,5 нм.

Расстояния между атомами и атомными плоскостями могут быть вычислены, используя известные постоянную решетки и структуру кристалла. Например, алюминий содержит порядка  $6 \cdot 10^{22}$  атомов/см<sup>3</sup>, его постоянная решетки равна 0,404 нм, а кристаллическая решетка – кубическая гранецентрированная (fcc). Следовательно, одному моноатомному слою на поверхности (100) соответствует поверхностная плотность атомов 2 атома/(0,404 нм)<sup>2</sup> или  $1,2 \cdot 10^{15}$  атомов/см<sup>2</sup>. Почти для всех твердых тел плотность атомов на поверхности основных кристаллографических плоскостей имеет значения от  $5 \cdot 10^{14}$  до  $2 \cdot 10^{15}$  атомов/см<sup>2</sup>. Приближенно можно считать, что моноатомный слой состоит из  $10^{15}$  атомов/см<sup>2</sup>. Чувствительность спектроскопических методов исследования поверхности часто измеряется числом монослоев или атомов/см<sup>2</sup>; содержание примесей в объеме, как правило, измеряется в атомах/см<sup>3</sup>.

## 1.5. Модель Бора

Идентификация типа атомов по энергиям испускаемого излучения была разработана на основе предложенной Бором модели атома водорода. В ходе экспериментов по рассеянию частиц было установлено, что атом можно рассматривать как положительно заряженное ядро, окруженное облаком электронов. Бор полагал, что электроны могут двигаться по фиксированным круговым орбитам,

называемым *стационарными состояниями*, и испускают излучение только при переходе с одной орбиты на другую. Значения энергий, соответствующие этим орбитам были получены из постулата о том, что угловой момент электрона, вращающегося вокруг ядра, равен  $h/2\pi$  ( $h/2\pi$  обозначают также, как  $\hbar$ ), умноженному на целое число. В данном разделе приводится краткий обзор модели атома Бора, в котором получены полезные соотношения для оценок параметров атома.

Для электрона с массой  $m_e$ , вращающегося по круговой орбите радиуса  $r$  вокруг ядра с зарядом  $Ze$ , центростремительная сила равна силе Кулона, что приводит к соотношению:

$$\frac{Ze^2}{r^2} = m_e \frac{v^2}{r}. \quad (1.12)$$

в соответствии с постулатом Бора угловой момент электрона  $m_e vr$  имеет значения кратные постоянной Планка:

$$m_e vr = n\hbar.$$

Из двух предыдущих уравнений мы получаем следующее:

$$v^2 = \frac{n^2 \hbar^2 e^2}{m_e^2 r^2} = \frac{Ze^2}{m_e r},$$

откуда можно выразить радиус разрешенных орбит электрона  $r_n$

$$r_n = \frac{\hbar^2 n^2}{m_e Z e^2}. \quad (1.13)$$

Для водорода,  $Z = 1$ , радиус орбиты наименьшего радиуса,  $n = 1$ , известен как *радиус Бора*:

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = 0,53 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 0,053 \text{ нм}, \quad (1.14)$$

а скорость электрона на этой орбите равна

$$v_0 = \frac{\hbar}{m_e a_0} = \frac{e^2}{\hbar} = 2,19 \cdot 10^8 \frac{\text{см}}{\text{с}}. \quad (1.15)$$

Отношение этой величины,  $v_0$ , к скорости света называется *постоянной тонкой структуры*  $\alpha$  и равняется

$$\alpha = \frac{v_0}{c} = \frac{1}{137}. \quad (1.16)$$

Энергия покоящегося и расположенного на бесконечности электрона полагается равной нулю. В этом случае потенциальная энергия,  $PE$ , электрона в поле силы Кулона принимает отрицательное значение,  $-Ze^2/r$ , а кинетическая энергия ( $KE$ ) равна  $Ze^2/2r$  (см. Ф.1.12), следовательно, полная энергия равна

$$E = KE + PE = \frac{Ze^2}{2r} - \frac{Ze^2}{r} = -\frac{Ze^2}{2r},$$

или, для n-ной орбитали

$$E_n = -\frac{Ze^2}{2r_n} = -\frac{m_e e^4 Z^2}{2\hbar^2 n^2} = \frac{E_0 Z^2}{n^2}. \quad (1.17)$$

Электрон, связанный с положительным ядром, имеет дискретный набор разрешенных энергий,

$$E_n = -\frac{13,6Z^2}{n^2} \text{ эВ}. \quad (1.18)$$

Энергия связи  $E_b$  такого электрона является положительной величиной, равной  $13,58Z^2/n^2$ . Численное значение для состояния с  $n=1$  равно энергии, необходимой для того, чтобы ионизировать атом, удаляя электрон от ядра на бесконечность; для водорода энергия ионизации равна 13,58 эВ.

Теория Бора приводит к правильным значениям для энергетических уровней, наблюдаемым в спектральных линиях водорода. Понятия, введенные Бором, используются до настоящего времени в атомной физике: орбиталь, радиус Бора, скорость Бора. Величины  $v_0$  и  $a_0$  постоянно используются в этой книге, поскольку они являются естественными единицами для описания процессов на атомном уровне.

## Задачи

- 1.1. Вычислить плотность атомов в С (графит), Si, Fe и Au. Ответ выразить в атом/см<sup>3</sup>.
- 1.2. Вычислить количество атомов, приходящихся на один см<sup>2</sup>, в монослое Si (100), Si (111) и W (100).
- 1.3. Вычислить длину волны (в нм) иона гелия с энергией 1 МэВ, электрона с энергией 150 эВ и атома аргона с энергией 1 КэВ.
- 1.4. Показать, что  $e^2 = 1,44 \text{ эВ} \cdot \text{нм}$ .
- 1.5. Найти отношение скорости иона с энергией 1 МэВ к скорости Бора.
- 1.6. Используя литературные данные и примечания, указать падающее излучение (частицы) и природу атомных переходов для каждого случая в следующих разновидностях спектроскопических методов:  
 Электронная Оже-спектроскопия (ОЭС-AES)  
 Спектрометрия обратного Резерфордского рассеяния (CPOP-RBS)  
 Масс-спектроскопия вторичных ионов (ВИМС-SIMS)  
 Фотоэлектронная Рентгеновская спектроскопия (РФЭС-XPS)  
 Флуоресцентная Рентгеновская спектроскопия (РФС-XRF)

Растровая (Сканирующая) электронная микроскопия (РЭМ-SEM)  
Анализ с помощью ядерных реакции (ЯРА-NRA)

- 1.7. В данной книге неоднократно проводятся оценки с использованием модели атома Бора. Проверьте справедливость данного приближения, вычислив энергию связи К-оболочки,  $E_K$  ( $n = 1$ ); энергию связи L-оболочки,  $E_L$  ( $n = 2$ ), длину волны, соответствующую краю поглощения для К-оболочки,  $E_K = \hbar\omega$ , а также энергию Рентгеновского излучения К-серии ( $E_K - E_L$ ) для Si, Ni и W. Сравните полученные значения с точными, представленными в Приложениях.
- 1.8. Оже-процесс, обсуждаемый в Главе 12, соответствует переходу электронов, сопровождающемуся испусканием Оже-электрона с энергией ( $E_K - E_L - E_L$ ), где К соответствует значению  $n = 1$ , а L – значению  $n = 2$ . Покажите, что для модели Бора выполняется соотношение  $a_0 k = 1/\sqrt{2}$ , где  $a_0$  – радиус К-оболочки  $a_0/Z$  и  $\hbar k$  – момент импульса испускаемого электрона.
- 1.9. Падающий фотон с достаточно большой энергией способен выбить электрон с внутренней орбиты атома. Возбужденный таким образом атом может прийти в состояние равновесия путем перераспределения внешних электронов, чтобы заполнить образовавшуюся вакансию. Этот процесс происходит за время, эквивалентное периоду обращения электрона по орбите. Вычислите это характеристическое атомное время для Ni. В последующих главах будет показано, что величина, обратная этому времени, может рассматриваться в качестве скорости Оже-процесса.

## Литература

1. L.C. Feldman and J.W. Mayer, *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis* (North-Holland, New York 1986).
2. J. D. McGervey, *Introduction to Modern Physics* (Academic Press New York, 1971).
3. F. K. Richtmyer, E. H. Kennard, and J. N. Cooper, *Introduction to Modern Physics*, 6th ed. (McGraw-Hill, New York, 1969).
4. R. L. Sproull and W. A. Phillips, *Modern Physics*, 3rd ed. (John Wiley and Sons, New York 1980).
5. P. A. Tipler, *Modern Physics* (Worth Publishers, New York, 1978).
6. R. T. Weidner and R. L. Sells, *Elementary Modern Physics*, 3rd ed. (Allyn and Bacon, Boston, MA, 1980).
7. J. C. Willmott, *Atomic Physics* (John Wiley and Sons, New York, 1975).
8. John Taylor, Chris Zafiratos, and Michael A. Dubson, *Modern Physics for Scientists and Engineers*, 2nd ed. (Prentice-Hall, New York, 2003).
9. D.C. Giancoli, *Physics for Scientists and Engineers with Modern Physics*, 3rd ed. (Prentice-Hall, New York, 2001).

## ГЛАВА 2

### Атомные столкновения и спектрометрия обратного рассеяния

#### 2.1. Введение

В соответствии с имеющимися модельными представлениями атом состоит из электронного облака, окружающего положительно заряженное ядро, расположенное в центре атома и состоящее из  $Z$  протонов и  $A-Z$  нейтронов, где  $Z$  – атомный номер, а  $A$  – массовое число. Наблюдение явления рассеяния альфа-частиц на большой угол в результате однократного столкновения с положительно заряженным ядром не только стало основанием для создания этой модели, но также служит базисом для одной из современных аналитических методик – спектроскопии резерфордовского обратного рассеяния. В этой главе обсуждаются физические принципы, лежащие в основе кулоновского рассеяния быстрых легких ионов на массивном покоящемся атоме.

По сравнению с другими аналитическими методами спектрометрия резерфордовского обратного рассеяния, видимо, является наиболее простой для понимания и применения, поскольку в ее основе лежит классическое явление взаимодействия в поле центральных сил. Используемое для реализации метода оборудование относительно просто за исключением ускорителя, создающего узконаправленный пучок частиц энергий порядка МэВ (обычно ионов  ${}^4\text{He}^+$ ) (см. рис. 2.1а). Напряжение, формируемое на выходе полупроводниковых детекторов, пропорционально энергии частиц, рассеянных образцом в направлении детектора. Это обеспечивает получение количественной информации наиболее точным образом, так как ионы гелия с энергией в несколько МэВ взаимодействуют с мишенью в соответствии с закономерностями хорошо известного кулоновского отталкивания положительно заряженных ионов и атомов мишени. Кинематика столкновений и сечения рассеяния не зависят от химических связей, и, следовательно, методы исследования, основанные на обратном рассеянии, нечувствительны к электронной конфигурации и к химическим связям атомов мишени. Для того, чтобы получить информацию об электронной конфигурации, нужно воспользоваться другими методами, ана-

логичными фотоэлектронной спектроскопии, основанными на переходах между электронными оболочками.

В данной главе будет рассмотрено взаимное рассеяние двух положительно заряженных частиц с атомными номерами  $Z_1$  и  $Z_2$ . Условимся использовать индекс 1 для падающих частиц, а индекс 2 – для атомов мишени. Сначала рассмотрим процессы передачи энергии при столкновениях, позволяющие идентификацию атомов мишени. Затем вычислим величину поперечного сечения рассеяния, которое является основой для определения количественных параметров резерфордского обратного рассеяния. При этом предполагается, что рассеяние происходит на атомах, расположенных на поверхности образца или в тонком приповерхностном слое. Далее в главе 3 будет рассмотрена проблема получения распределения атомов по глубине.

## 2.2. Кинематика упругих столкновений

В спектрометрии обратного резерфордского рассеяния пучок моноэнергетических частиц сталкивается с атомами мишени и рассеивается назад по направлению к системе детектирования, измеряющей также энергию частиц. При столкновении энергия передается от падающих частиц неподвижным атомам мишени; уменьшение энергии рассеиваемых частиц определяется массами падающих частиц и атомов мишени и дает информацию о последних.

Передача энергии или кинематика упругих столкновений двух изолированных частиц может быть однозначно определена с помощью законов сохранения энергии и импульса. Пусть скорость и энергия падающей частицы массы  $M_1$  равны  $v$  и  $E_0$  ( $E_0 = \frac{1}{2} M_1 v^2$ ), соответственно, масса покоящегося атома мишени равна  $M_2$ . После столкновения значение скоростей  $v_1$  и  $v_2$  и энергий  $E_1$  и  $E_2$  зависят от угла рассеяния  $\theta$  и угла отдачи  $\varphi$ . Схематичное изображение столкновения в лабораторной системе отсчета приведено на рис. 2.1.

Сохранение энергии и проекций импульса частиц на оси, параллельную первоначальному направлению движения частиц и перпендикулярную ей, может быть выражено уравнениями

$$\frac{1}{2} M_1 v^2 = \frac{1}{2} M_1 v_1^2 + \frac{1}{2} M_2 v_2^2, \quad (2.1)$$

$$M_1 v = M_1 v_1 \cos \theta + M_2 v_2 \cos \varphi, \quad (2.2)$$

$$0 = M_1 v_1 \sin \theta - M_2 v_2 \sin \varphi. \quad (2.3)$$

Исключая из этих уравнений сначала  $\varphi$ , а затем  $v_2$ , получаем отношение скоростей  $v_1$  к  $v$ :

$$\frac{v_1}{v} = \left[ \frac{\pm (M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{M_2 + M_1} \right]. \quad (2.4)$$

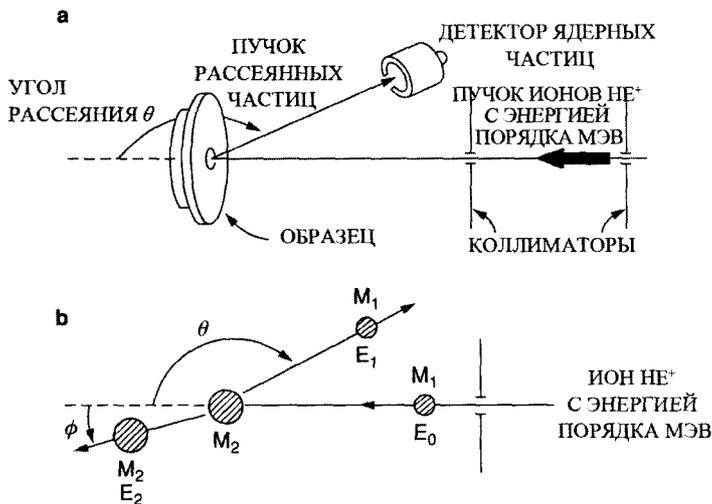


Рис. 2.1. Детектор ядерных частиц и схематичное изображение углов рассеяния пучка ионов He<sup>+</sup> с МэВ энергией

Отношение значений кинетической энергии в случае  $M_1 < M_2$ , когда в (2.4) имеет место знак плюс, определяется выражением

$$\frac{E_1}{E_0} = \left[ \frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{M_2 + M_1} \right]^2. \quad (2.5)$$

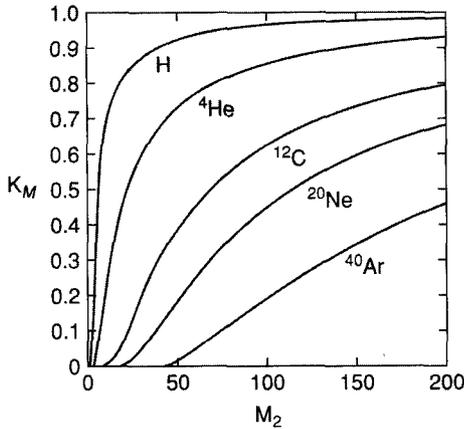
Отношение энергий  $K = E_1/E_0$ , называемое *кинематическим фактором*, показывает, что энергия после рассеяния определяется только массами частицы и атома мишени, а также углом рассеяния. Для указания массы атома мишени к обозначению кинематического фактора часто добавляют соответствующий индекс,  $K_{M_2}$ . Значения  $K$  для разных  $M_2$  и  $\theta$  приведены в таблице в Приложении 1 и показаны на рис. 2.2 для  $\theta = 170^\circ$ . Подобного рода таблицы и графики обычно используются при разработке экспериментов по обратному рассеянию. В табл. 3.1 приводятся основные соотношения, описывающие процесс рассеяния.

Для обратного рассеяния под углом  $\theta = 180^\circ$  отношение энергий принимает наименьшее возможное значение

$$\frac{E_1}{E_0} = \left( \frac{M_2 - M_1}{M_2 + M_1} \right)^2, \quad (2.6a)$$

а для  $\theta = 90^\circ$

$$\frac{E_1}{E_0} = \frac{M_2 - M_1}{M_2 + M_1}. \quad (2.6b)$$



**Рис.2.2.** Зависимость кинематического фактора  $K_{M_2}$  (см. (2.5)) для угла рассеяния  $\theta = 170^\circ$  от массы атома мишени  $M_2$  для  $^1\text{H}$ ,  $^4\text{He}^+$ ,  $^{12}\text{C}$ ,  $^{20}\text{Ne}$  и  $^{40}\text{Ar}$

При столкновениях с  $M_1 = M_2$  падающая частица полностью останавливается после столкновения, передавая всю свою энергию атому мишени, — случай, хорошо известный при игре в бильярд. Для  $\theta = 180^\circ$  значение энергии  $E_2$ , передаваемой атому мишени, имеет максимальное значение, задаваемое соотношением

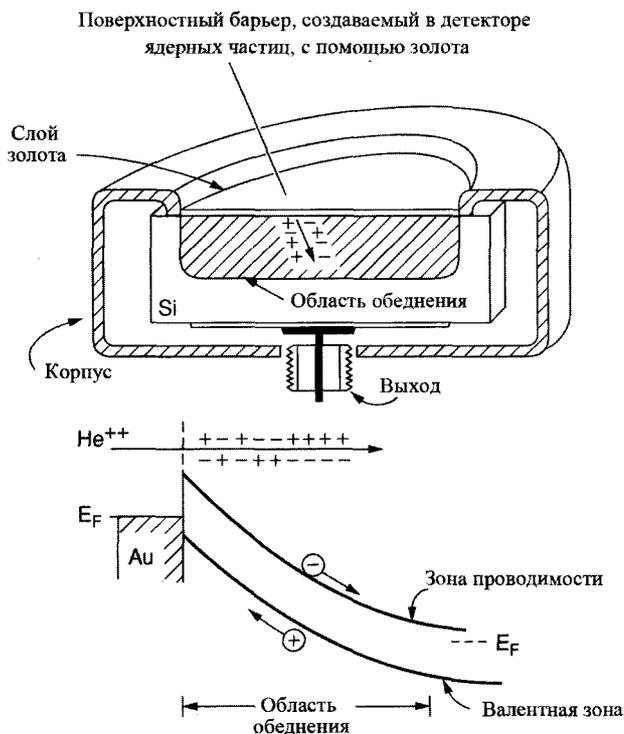
$$\frac{E_2}{E_0} = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2}, \quad (2.7)$$

являющегося частным случаем общего выражения

$$\frac{E_2}{E_0} = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cos^2 \phi. \quad (2.7')$$

На практике, когда материал мишени состоит из атомов двух типов, отличающихся друг от друга по массе на небольшую величину  $\Delta M_2$ , геометрия эксперимента выбирается таким образом, чтобы получить как можно большее изменение  $\Delta E_1$  энергии  $E_1$ , рассеиваемых после столкновения частиц. Разница  $\Delta M_2$  (при условии  $M_1 < M_2$ ) дает максимальное изменение величины  $K$  при  $\theta = 180^\circ$ . Таким образом,  $\theta = 180^\circ$  является предпочтительным для определения положения детектора (на практике  $\theta \approx 170^\circ$  с учетом размера самого детектора). В соответствии со схемой эксперимента данный метод получил название *спектрометрии обратного рассеяния*.

Способность различать два атома мишени, имеющих массы, отличающиеся на небольшую величину  $\Delta M_2$ , определяется способностью системы измерения энергии определить в эксперименте небольшие различия  $\Delta E_1$  в энергиях обратно рассеянных частиц. Аппаратура для исследований обратного рассеяния ионов  $^4\text{He}^+$  с энергией порядка МэВ в большинстве случаев использует для измерения энергетического спектра обратно рассеянных частиц полупроводниковые детекторы частиц, работающие на принципе поверхностного барьера. Как показано на рис. 2.3, принцип работы такого детектора ядерных частиц состоит в регистрации электронно-дырочных пар, создаваемых падающей частицей в зоне обеднения за-



**Рис. 2.3.** Схематичное изображение работы детектора ядерных частиц с пленкой золота, создающей поверхностный барьер. В верхней части рисунка схематично показан поперечный срез прибора, содержащего помещенный в корпус кремний с золотой пленкой. В нижней части рисунка приведено схематичное изображение процесса генерации дырок и электронов, происходящего вдоль траектории альфа-частицы, иона  $\text{He}^{++}$ , в материале детектора. Эта энергетическая зонная диаграмма для детектора с обратным смещением (положительная полярность приложена к кремнию с n-типом проводимости) показывает движение электронов и дырок в области обеднения под действием сильного электрического поля

пертого обратным напряжением диода Шоттки. Статистические флуктуации числа электронно-дырочных пар вызывают разброс величины выходного сигнала, что определяет конечное значение разрешающей способности. С помощью обычной электронной системы может быть получено разрешение по энергии 10–20 КэВ, полная ширина на полувысоте (FWHM) для ионов  ${}^4\text{He}^+$  с энергией порядка МэВ. Это позволяет, например, с помощью спектроскопии обратного рассеяния при использовании ионов  ${}^4\text{He}^+$  с энергией 2,0 МэВ, различить изотопы, отличающиеся друг от друга массой на 40 единиц (например, изотопы хлора). Для мишеней с атомными массами близкими к 200 разрешающая способность по массе примерно равна 20, что означает, к примеру, что мы не сможем различить атомы элементов, находящихся между  ${}^{181}\text{Ta}$  и  ${}^{201}\text{Hg}$ .

Выходной сигнал, поступающий от электронной системы полупроводникового детектора в ходе измерений обратного рассеяния, представляет собой импульсы напряжения. Амплитуда этих импульсов пропорциональна энергии регистрируемых частиц. Анализатор амплитуды подсчитывает количество импульсов определенной амплитуды в заданном интервале напряжений или в канале (поэтому такой прибор называется, иногда, *многоканальный импульсный анализатор*). Все каналы такого устройства калибруются по амплитуде импульсов, и, следовательно, между номером канала и энергией существует однозначное соответствие.

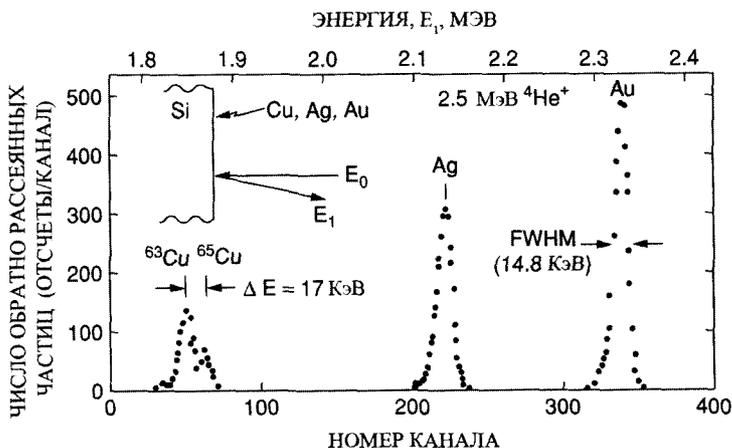
### 2.3. Спектрометрия резерфордовского обратного рассеяния

С помощью спектрометрии обратного рассеяния, можно определить разницу в массах различных элементов и изотопов. На рис. 2.4 представлен спектр обратного рассеяния для образца с приблизительно монослойным покрытием из  $^{63,65}\text{Cu}$ ,  $^{107,109}\text{Ag}$  и  $^{197}\text{Au}$ . Различные элементы хорошо различимы в спектре и легко идентифицируются. Абсолютное значение степени покрытия поверхности атомами того или иного типа может быть получено, если известны соответствующие значения поперечного сечения, обсуждаемые в следующем разделе. Приведенный спектр является примером того, что тяжелые элементы на подложке из легких атомов могут быть исследованы при степени покрытия поверхности значительно меньше, чем монослой.

Пределы разрешения по массе определяются степенью разделения пиков, соответствующих различным изотопам. Для изотопов  $^{63}\text{Cu}$  и  $^{65}\text{Cu}$ , имеющих естественную распространенность 69% и 31%, соответственно, различным массам на рис. 2.4 соответствуют различные величины отношений энергий, или кинематического параметра  $K$ , равные 0,777 и 0,783 для угла  $\theta = 170^\circ$  в случае рассеяния ионов  $^4\text{He}^+$  ( $M_1 = 4$ ). При энергиях падающих частиц 2,5 МэВ разница в энергиях ионов, рассеянных разными изотопами, составляет 17 КэВ, что близко по значению к разрешающей способности полупроводникового детектора частиц ( $\text{FWHM} = 14,8$  КэВ). Следовательно, сигналы от этих двух изотопов накладываются друг на друга и формируют пик с плечом, показанным на рисунке. Частицы, рассеянные двумя изотопами серебра,  $^{107}\text{Ag}$  и  $^{109}\text{Ag}$ , имеют слишком маленькую разницу в энергии, 6 КэВ, и, поэтому, сигнал от серебра выглядит, как один пик.

### 2.4. Поперечное сечение рассеяния и прицельный параметр

Тип атомов мишени определяется по энергии частиц, рассеиваемых в результате упругого столкновения. Количество атомов мишени  $N_s$ , приходящееся на единицу площади поверхности, определяется вероятностью столкновения падающих частиц с атомами мишени, измеряемой общим числом  $Q_D$  частиц, детектированных при заданном количестве  $Q$  частиц, падающих на мишень в геометрии,



**Рис. 2.4.** Спектр обратного рассеяния для угла  $\theta = 170^\circ$  ионов  ${}^4\text{He}^+$  с энергией 2,5 МэВ, падающих на мишень, состоящую из примерно одного монослоя Cu, Ag и Au. Спектр представлен в виде результатов измерений с помощью многоканального анализатора, т. е. в виде числа отсчетов для каждого канала с определенным номером

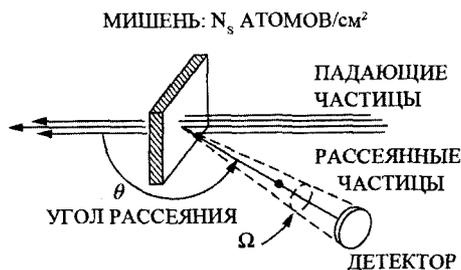
показанной на рис. 2.5. Связь между количеством атомов мишени  $N_s$  и числом детектированных частиц задается поперечным сечением рассеяния. Для тонкой мишени толщиной  $t$ , с атомной плотностью  $N$  атомов/см<sup>3</sup>  $N_s = Nt$ .

Дифференциальное сечение рассеяния,  $d\sigma/d\Omega$ , для атомов мишени при рассеянии падающих частиц под углом  $\theta$  в телесный угол  $d\Omega$  вокруг направления, определяемого углом  $\theta$ , дается выражением

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} d\Omega \cdot N_s = \frac{\text{число частиц, рассеянных в } d\Omega}{\text{полное число падающих частиц}}$$

В спектрометрии обратного рассеяния телесный угол детектора мал ( $10^{-2}$  стерадиан или меньше), это определяет среднее дифференциальное сечение рассеяния  $\sigma(\theta)$ .

**Рис. 2.5.** Упрощенная схема эксперимента по рассеянию для пояснения принципа дифференциального сечения рассеяния. Детектор регистрирует только ту часть рассеянного первичного пучка, которая проходит через телесный угол  $d\Omega$



$$\sigma(\theta) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega, \quad (2.8)$$

где  $\sigma(\theta)$  обычно называют *поперечным сечением рассеяния*. Для небольшого детектора площадью  $A$ , расположенного на расстоянии  $l$  от мишени, телесный угол равен величине  $A/l^2$ , выраженной в стерadians. Для случая, схематично изображенного на рис. 2.5, число атомов мишени на  $\text{см}^2$   $N_s$  связано с потоком  $Y$  или числом  $Q_D$  детектированных частиц (в случае идеальной 100% эффективности детектора, имеющего угол захвата  $\Omega$ ) выражением

$$Y = Q_D = \sigma(\theta) \Omega Q N_s, \quad (2.9)$$

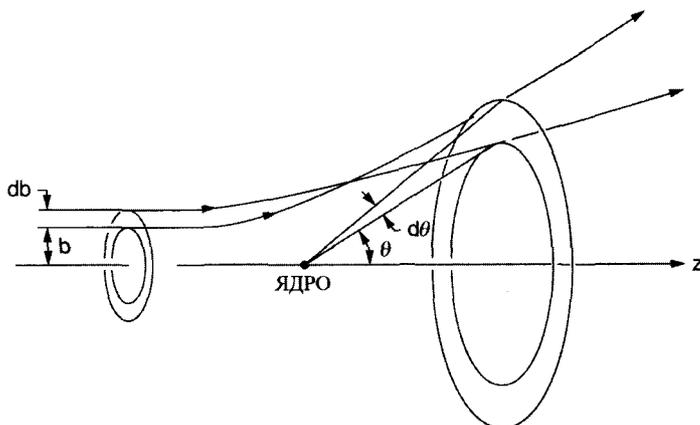
где  $Q$  – полное число падающих частиц в пучке. Значение  $Q$  определяется временем интегрирования потока заряженных частиц, падающих на мишень. Из формулы 2.9 можно также заметить, что термин *поперечное сечение* приемлемо для величины  $\sigma(\theta)$  имеющей размерность площади.

Поперечное сечение рассеяния может быть вычислено из известной силы, действующей во время столкновения между падающей частицей и атомом мишени. В большинстве случаев в спектрометрии обратного рассеяния минимальное расстояние во время столкновения менее радиуса орбиты электрона, поэтому эта сила может быть представлена как сила незранированного кулоновского отталкивания двух положительно заряженных ядер с зарядами, задаваемыми атомными числами  $Z_1$  и  $Z_2$  падающей частицы и атомов мишени, соответственно. Формула для такого незранированного поперечного сечения рассеяния выводится в разделе 2.5, а небольшие поправки, вызванные электронным экранированием, даются в разделе 2.7.

Отклонение частицы в подходе, рассматривающем только одно двигающееся тело, представляется как рассеяние под действием центральной силы, в ходе которого кинетическая энергия частицы сохраняется. Как показано на рис. 2.6, мы можем определить прицельный параметр  $b$  как расстояние вдоль перпендикуляра между траекторией падающей частицы и параллельной линией, проведенной через ядро мишени. Частицы, падающие с прицельными параметрами, изменяющимися в пределах от  $b$  до  $b + db$ , будут рассеиваться на углы между  $\theta$  и  $\theta + d\theta$ . Для центральных сил, с учетом осевой симметрии,

$$2\pi b db = -\sigma(\theta) 2\pi \sin \theta d\theta. \quad (2.10)$$

В данном случае поперечное сечение рассеяния  $\sigma(\theta)$  связывает первоначальное однородное распределение параметров прицеливания с результирующим угловым распределением. Знак « $\rightarrow$ » в формуле указывает на то, что с увеличением прицельного параметра сила, действующая на частицу, уменьшается, что приводит к уменьшению угла рассеяния.



**Рис. 2.6.** Схематичное изображение траекторий частиц, рассеиваемых с прицельным параметром от  $b$  до  $b + \Delta b$  и проходящих через область общей площадью  $2\pi\sin\theta d\theta$ . Поперечное сечение рассеяния, по определению, является коэффициентом пропорциональности:  $2\pi b db = -\sigma(\theta)2\pi\sin\theta d\theta$

## 2.5. Рассеяние в центральном поле

Для случая малых отклонений поперечное сечение рассеяния при рассеянии в поле центральной силы может быть определено по импульсу, передаваемому частице при ее пролете около атомов мишени. По мере приближения частицы с зарядом  $Z_1e$  к атому мишени, величина электронного заряда которого равна  $Z_2e$ , на нее действует сила отталкивания, отклоняющая траекторию ее движения от прямой линии (рис. 2.7). Сила Кулона  $F$  на расстоянии  $r$  задается выражением

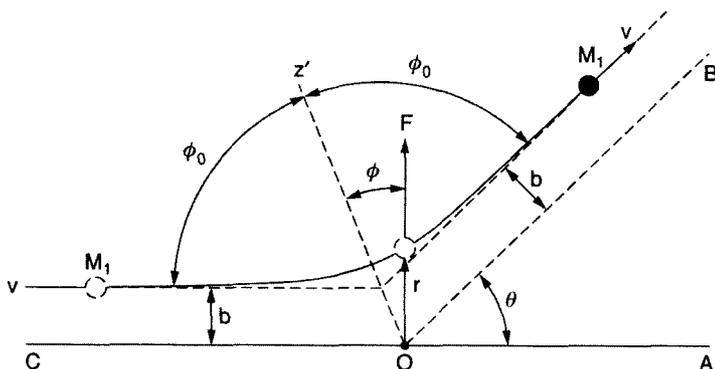
$$F = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r^2}. \quad (2.11)$$

Пусть  $\mathbf{p}_1$  и  $\mathbf{p}_2$  — начальный и конечный момент импульса частицы. Из рис. 2.8 очевидно, что общее изменение импульса частицы  $\Delta\mathbf{p} = \mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_1$  параллельно оси  $z'$ . В этих вычислениях величина импульса частицы не меняется. Вектора  $\mathbf{p}_1$ ,  $\mathbf{p}_2$  и  $\Delta\mathbf{p}$  образуют равнобедренный треугольник, показанный на рис. 2.8, что дает

$$\frac{1}{2} \frac{\Delta p}{M_1 v} = \sin \frac{\theta}{2}$$

или

$$\Delta p = 2M_1 v \sin \frac{\theta}{2}. \quad (2.12)$$



**Рис. 2.7.** Геометрия резерфордского обратного рассеяния. Предполагается, что ядро имеет точечный заряд и находится в начале координат  $O$ . На любом расстоянии  $r$  от ядра на частицу действует сила отталкивания. Частица перемещается по гиперболической траектории, которая в начале параллельна оси  $OA$  и отстоит от нее на расстояние  $b$ , а в конце становится параллельной оси  $OB$ ; угол между осями  $OB$  и  $OA$  составляет  $\theta$ . Угол рассеяния  $\theta$  может быть связан с прицельным параметром  $b$  соотношением, выводимым из уравнений классической механики

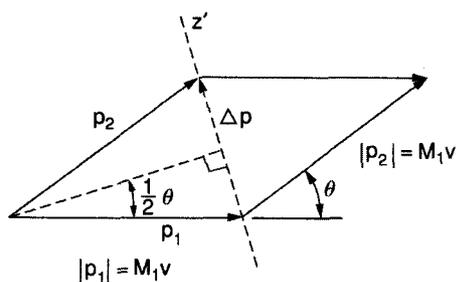
Далее запишем второй закон Ньютона для частицы  $\mathbf{F} = d\mathbf{p}/dt$  или

$$d\mathbf{p} = \mathbf{F} dt.$$

Сила  $\mathbf{F}$  задается законом Кулона и имеет радиальное направление. Для компонент вдоль оси  $z'$  после интегрирования, получаем

$$\Delta p = \int (dp)_{z'} = \int F \cos \phi dt = \int F \cos \phi \frac{dt}{d\phi} d\phi, \quad (2.13)$$

где произведена замена переменной интегрирования  $t$  на угол  $\phi$ . Мы можем связать  $dt/d\phi$  с угловым моментом частицы в начальной точке. Поскольку сила является центральной (т. е. действующей вдоль линии, соединяющей частицу и ядро в их исходном положении), то вращения вокруг этой исходной точки нет, и угловой



**Рис. 2.8.** Диаграмма моментов импульса частицы для резерфордского рассеяния. Отметим, что  $|\mathbf{p}_1| = |\mathbf{p}_2|$ , т. е. энергия и скорость частицы сохраняются в процессе упругого рассеяния

момент импульса частиц сохраняется. Изначально угловой момент импульса имеет величину  $M_1 v b$ . После взаимодействия его величина равна  $M_1 r^2 d\phi/dt$ . Тогда из закона сохранения углового момента имеем

$$M_1 r^2 \frac{d\phi}{dt} = M_1 v b,$$

или

$$\frac{dt}{d\phi} = \frac{r^2}{vb}.$$

Подставляя этот результат и выражение формулы 2.12 для силы в формулу 2.13, получаем

$$\Delta p = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r^2} \int \cos \phi \frac{r^2}{vb} d\phi = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{vb} \int \cos \phi d\phi,$$

или

$$\Delta p = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{vb} (\sin \phi_2 - \sin \phi_1). \quad (2.14)$$

Из рис. 2.7 видно, что  $\phi_1 = -\phi_0$ , а  $\phi_2 = +\phi_0$ , где  $2\phi_0 + \theta = 180^\circ$ . Следовательно,  $\sin \phi_2 - \sin \phi_1 = 2\sin(90^\circ - 1/2\theta)$ . Объединяя формулу 2.12 и формулу 2.14 для  $\Delta p$ , получаем

$$\Delta p = 2M_1 v \sin \frac{\theta}{2} = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{vb} 2 \cos \frac{\theta}{2}. \quad (2.15a)$$

Эта формула дает связь между прицельным параметром  $b$  и углом рассеяния:

$$b = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{M_1 v^2} \cot \frac{\theta}{2} = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E} \cot \frac{\theta}{2}. \quad (2.15b)$$

Мы можем выразить поперечное сечение рассеяния из (2.10)

$$\sigma(\theta) = \frac{-b db}{\sin \theta d\theta}, \quad (2.16)$$

а из тригонометрических соотношений  $\sin \theta = 2\sin(\theta/2)\cos(\theta/2)$  и  $d\cos(\theta/2) = -1/2d\theta/\sin^2(\theta/2)$ ,

$$\sigma(\theta) = \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{1}{\sin^4 \frac{\theta}{2}}. \quad (2.17)$$

Это выражение для поперечного сечения рассеяния было впервые получено Резерфордом. Результаты экспериментов Гейгера (Geiger) и Марсдена (Marsden),

проведенные в 1911–1913 гг., подтвердили предсказание о том, что выход рассеянных частиц пропорционален  $(\sin^4(\theta/2))^{-1}$  и  $E^{-2}$ . Дополнительно к этому они обнаружили, что число элементарных зарядов в центре атома примерно равно половине атомного веса. Это наблюдение послужило основой концепции атомного номера элемента, в которой это число приписывается положительному заряду ядра атома. Эти исходные эксперименты, которые привели к созданию модели атома, согласно которой положительно заряженное ядро окружено облаком отрицательно заряженных электронов, привели в настоящее время к разработке важной методики анализа материалов.

В случае кулоновского рассеяния минимальное расстояние  $d$ , на которое падающая частица может приблизиться к рассеивающему атому, задается равенством кинетической энергии падающей частицы и потенциальной энергии на расстоянии  $d$  от атома:

$$d = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{E}. \quad (2.18)$$

Поперечное сечение рассеяния может быть записано в виде  $\sigma(\theta) = (d/4)^2 \sin^4(\theta/2)$ , что при  $180^\circ$  рассеянии дает значение  $\sigma(\theta) = (d/4)^2$ . Для ионов  ${}^4\text{He}^+$  ( $Z_1 = 2$ ) с энергией 2 МэВ, падающих на мишень из серебра ( $Z_2 = 47$ ), получим

$$d = \frac{2 \cdot 47 \cdot 1,44 \text{ эВ нм}}{2 \cdot 10^6 \text{ эВ}} = 6,8 \cdot 10^{-5} \text{ нм},$$

значение, намного меньше радиуса Бора  $a_0 = \hbar^2/m_e e^2 = 0,053 \text{ нм}$  и радиуса К-оболочки электронов атома серебра  $a_0/47 \approx 10^{-3}$ . Это подтверждает возможность использования приближения незранированного рассеяния для расчета поперечного сечения. Поперечное сечение рассеяния на  $180^\circ$  равно

$$\sigma(\theta) = \frac{(6,8 \cdot 10^{-5} \text{ нм})^2}{16} = 2,89 \cdot 10^{-10} \text{ нм}^2,$$

или  $2,89 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ , или 2,89 барн, где  $1 \text{ барн} = 10^{-24} \text{ см}^2$ .

## 2.6. Поперечное сечение рассеяния: задача двух тел

В предыдущем разделе мы рассматривали рассеяние под действием центральной силы, в ходе которого энергия падающей частицы оставалась неизменной на всей траектории движения. Из кинематики (раздел 2.2) мы знаем, что атом мишени смещается в результате отдачи из своего начального положения, и, следовательно, падающая частица теряет энергию при таком столкновении. Рассеяние можно назвать упругим только в том случае, если суммарная кинетическая энергия частиц не изменяется. Изменение энергии рассеиваемой частицы может быть существенным; например для  $\theta = 180^\circ$  в случае рассеяния ионов  ${}^4\text{He}^+$  ( $M_1 = 4$ ) на атомах Si

( $M_2 = 28$ ) кинематический фактор  $K = (24/32)^2 = 0,56$ , что указывает на потерю падающей частицей около половины своей энергии. В данном разделе мы проведем оценку поперечного сечения рассеяния с учетом этого эффекта отдачи. Соотношения перехода от системы центра масс к лабораторной даются в разделе 2.10.

Поперечное сечение рассеяния (2.17) было получено в рамках решения задачи рассеяния движущейся частицы неподвижным силовым центром. Однако, вторая частица также не остается неподвижной, а смещается из своего исходного положения в результате рассеяния. В общем случае задача движения двух тел может быть сведена к задаче одного тела путем замены массы  $M_1$  на приведенную массу  $\mu = M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$ . Решение данной проблемы достаточно сложно, о чем свидетельствует рис. 2.9. Угол рассеяния  $\theta$  в лабораторной системе координат отличается от угла  $\theta_c$ , вычисляемого при решении задачи одного тела с заменой массы частицы на приведенную массу. Эти значения будут одинаковыми только в случае, когда вторая частица остается неподвижной при рассеянии (т. е.  $M_2 \gg M_1$ ).

Соотношение, связывающее величины этих углов, равно

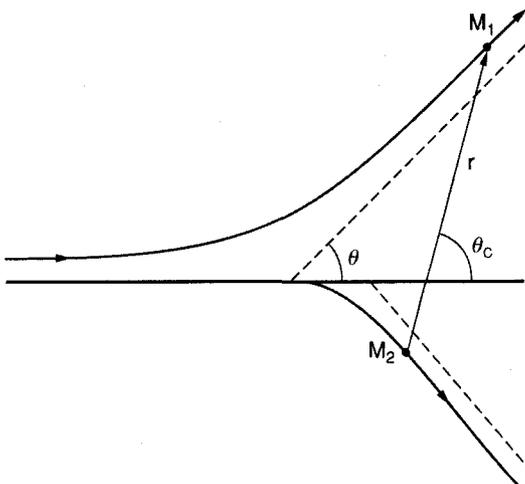
$$\tan \theta = \frac{\sin \theta_c}{\cos \theta_c + M_1/M_2},$$

как это показано далее (см. (2.24)). Это преобразование дает

$$\sigma(\theta) = \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{(\{1 - [(M_1/M_2) \sin \theta]^2\}^{1/2} + \cos \theta)^2}{\{1 - [(M_1/M_2) \sin \theta]^2\}^{1/2}}, \quad (2.19)$$

которое в случае  $M_1 \ll M_2$  может быть представлено в виде разложения в ряд

$$\sigma(\theta) = \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \left[ \sin^{-4} \frac{\theta}{2} - 2 \left( \frac{M_1}{M_2} \right)^2 + \dots \right], \quad (2.20)$$



**Рис. 2.9.** Рассеяние одной частицы на другой в лабораторной системе отсчета. Отмечен угол рассеяния  $\theta$  в этой системе и угол рассеяния в системе центра масс  $\theta_c$ .

в котором отсутствует первый член, имеющий пренебрежимо малую величину порядка  $(M_1/M_2)^4$ . Из этого соотношения видно, что первый член в скобках дает основной вклад в величину поперечного сечения равенства 2.17, а вклад остальных членов достаточно мал. Для ионов  $\text{He}^+$  ( $M_1 = 4$ ), падающих на мишень, содержащую атомы  $\text{Si}$  ( $M_2 = 28$ ), второй член, содержащий  $2(M_1/M_2)^2$ , примерно составляет 4%, что относительно немного, даже если заметное количество энергии теряется при столкновении. Для точного количественного анализа эти поправки необходимо учитывать, так как они могут сильно повлиять на конечный результат, например, в случае рассеяния на легких атомах, таких как углерод или кислород. Значения сечения рассеяния, приведенные в Приложении 2, получены по формуле 2.19. Основные соотношения и формулы для поперечных сечений рассеяния приводятся в табл. 3.1.

## 2.7. Отклонения от законов Резерфордовского рассеяния при низких и высоких энергиях частиц

Вывод формул для резерфордовского поперечного сечения рассеяния основан на предположении о кулоновском взаимодействии, описываемом потенциалом  $V(r)$ , между частицей с зарядом  $Z_1$  и атомом мишени с зарядом  $Z_2$ . Это подразумевает, что скорость частицы достаточно высока для того, чтобы она могла проникнуть внутрь электронной орбиты атома мишени. В этом случае рассеяние определяется отталкиванием двух положительно заряженных ядер с атомными номерами  $Z_1$  и  $Z_2$ . В случае больших значений прицельного параметра, реализуемых в малоугловом рассеянии ионов  $\text{He}$  с энергиями порядка МэВ, или в столкновениях низкоэнергетичных тяжелых ионов (см. обсуждение в главе 4), падающая частица проникает внутрь атома мишени только через часть его электронных оболочек и, следовательно, внутренние электроны экранируют заряд ядра атома мишени.

Мы можем оценить энергию, при которой этот эффект экранирования становится существенным. Для того чтобы кулоновский потенциал приводил к рассеянию назад, требуется, чтобы минимальное расстояние  $d$ , на которое сближаются частица и атом мишени в процессе рассеяния, было бы меньше, чем радиус электронной К-оболочки, которую, в свою очередь, можно оценить как  $a_0/Z_2$ , где  $a_0 = 0,053$  нм радиус Бора. Используя (2.18) для наиболее близкого расстояния  $d$  подлета частицы к ядру атома мишени, условие того, что  $d$  меньше, чем радиус, устанавливает нижний предел для энергии пучка:

$$E > Z_1 Z_2^2 \frac{e^2}{a_0}.$$

Этот уровень энергии составляет  $\sim 10$  КэВ для рассеяния  $\text{He}^+$  на атомах кремния и  $\sim 340$  КэВ для рассеяния  $\text{He}^+$  на атомах золота ( $Z_2 = 79$ ). Однако, отклонения от величины поперечного сечения для резерфордовского обратного рассеяния происходят при значениях энергий частиц, превышающих предел экранирования,

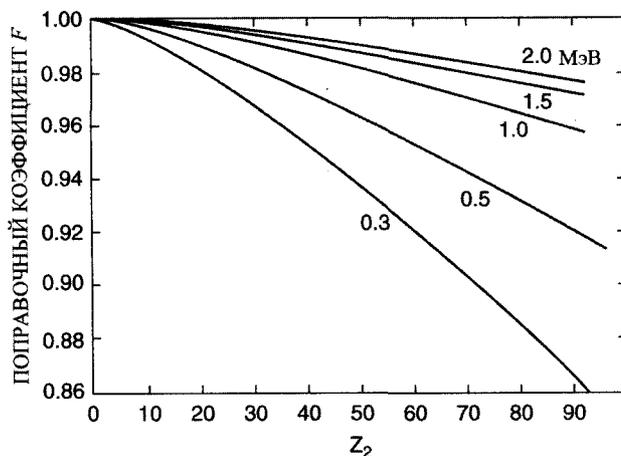
оценка которого сделана выше, так как часть траектории частицы всегда находится за пределами электронного облака атома мишени.

При анализе твердых тел методом Резерфордского обратного рассеяния влияние экранирования может быть учтено в первом порядке точности (см. Chu et al., 1978), используя величину поперечного сечения для экранированного кулоновского рассеяния  $\sigma_{sc}$ , получаемую умножением поперечного сечения рассеяния  $\sigma(\theta)$ , задаваемого (2.19) и (2.20) на поправочный коэффициент  $F$

$$\sigma_{sc} = \sigma(\theta)F, \quad (2.21)$$

где  $F = (1 - 0,049Z_1Z_2^{4/3}/E)$ , а энергия  $E$  выражена в кэВ. Величины этого поправочного коэффициента приводятся на рис. 2.10. Для ионов  ${}^4\text{He}^+$  с энергией 1 МэВ, падающих на атомы золота Au, поправочный коэффициент соответствует поправке всего на 3%. Соответственно, при использовании ионов  ${}^4\text{He}^+$  с энергией 2 МэВ, поправками, связанными с экранированием можно пренебречь для большей части анализируемых атомов мишени. Для более низких значений анализируемых энергий или при использовании пучков ионов с большей массой, эффекты экранирования могут быть более важны.

При более высоких энергиях частиц и меньших значениях прицельного параметра отклонения от значения поперечного сечения Резерфордского рассеяния из-за взаимодействия падающей частицы с ядром атома мишени могут быть существеннее. Эти отклонения от величины, соответствующей Резерфордскому рассеянию, связанные с взаимодействием ядер, становятся важными, когда расстояние наибольшего сближения между падающей частицей и ядром атома мише-



**Рис. 2.10.** Зависимость поправочного коэффициента, отображающего отклонение от закона Резерфордского обратного рассеяния для  $\text{He}^+$ , вызванное экранированием заряда ядра атома мишени  $Z_2$ , при различных значениях кинетической энергии падающих частиц [Данные предоставлены Джоном Дэвисом (John Davies)]

ни становится сравнимо с радиусом ядра  $R$ . Хотя величина размера ядер не имеет однозначного определения, ранние эксперименты по рассеянию альфа-частиц показали, что радиус ядра может быть выражен как

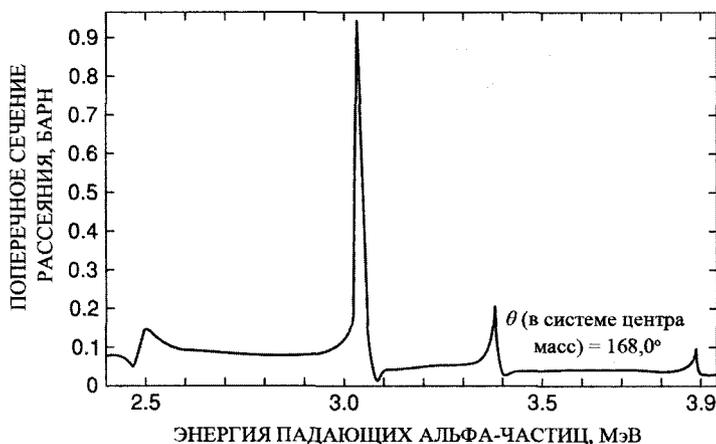
$$R = R_0 A^{1/3}, \quad (2.22)$$

где  $A$  – массовое число и  $R_0 \approx 1,4 \cdot 10^{-13}$  см. Этот радиус имеет величину от нескольких единиц  $10^{-13}$  см, для легких ядер, до примерно  $10^{-12}$  см, для тяжелых ядер. Если расстояние наибольшего сближения частицы и ядра атома мишени становится сравнимым с радиусом ядра, можно ожидать отклонения от значений величин, соответствующих Резерфордовскому рассеянию. Из (2.18) и (2.22) подстановкой  $R = d$  получим

$$E = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{R_0 A^{1/3}}.$$

Для ионов  ${}^4\text{He}^+$ , падающих на кремний, это значение энергии составляет около 9,6 МэВ. Следовательно, взаимодействия ядер и эти сильные отклонения от случая Резерфордовского рассеяния не должны играть существенной роли при анализе обратного рассеяния с энергиями частиц в несколько МэВ.

Одним из исключений к полученной выше оценке является эффект резкого увеличения (резонанса) значения поперечного сечения рассеяния для ионов  ${}^4\text{He}^+$  с энергией 3,04 МэВ, падающих на атомы  ${}^{16}\text{O}$  (см. рис. 2.11). Это резонансное взаимодействие может использоваться для увеличения чувствительности детектиро-



**Рис. 2.11.** Зависимость поперечного сечения рассеяния от энергии падающих ионов гелия в случае упругого рассеяния на атомах кислорода. Кривая зависимости показывает аномальную зависимость поперечного сечения рассеяния в области энергий ионов гелия около 3,0 МэВ. Для справки, значение поперечного сечения рассеяния Резерфорда для 3,0 МэВ составляет  $\sim 0,037$  барн

вания атомов кислорода. Аналогично этому имеются и другие многочисленные случаи резонансного взаимодействия ядер, полезные для элементного анализа, как это показано в Главе 13.

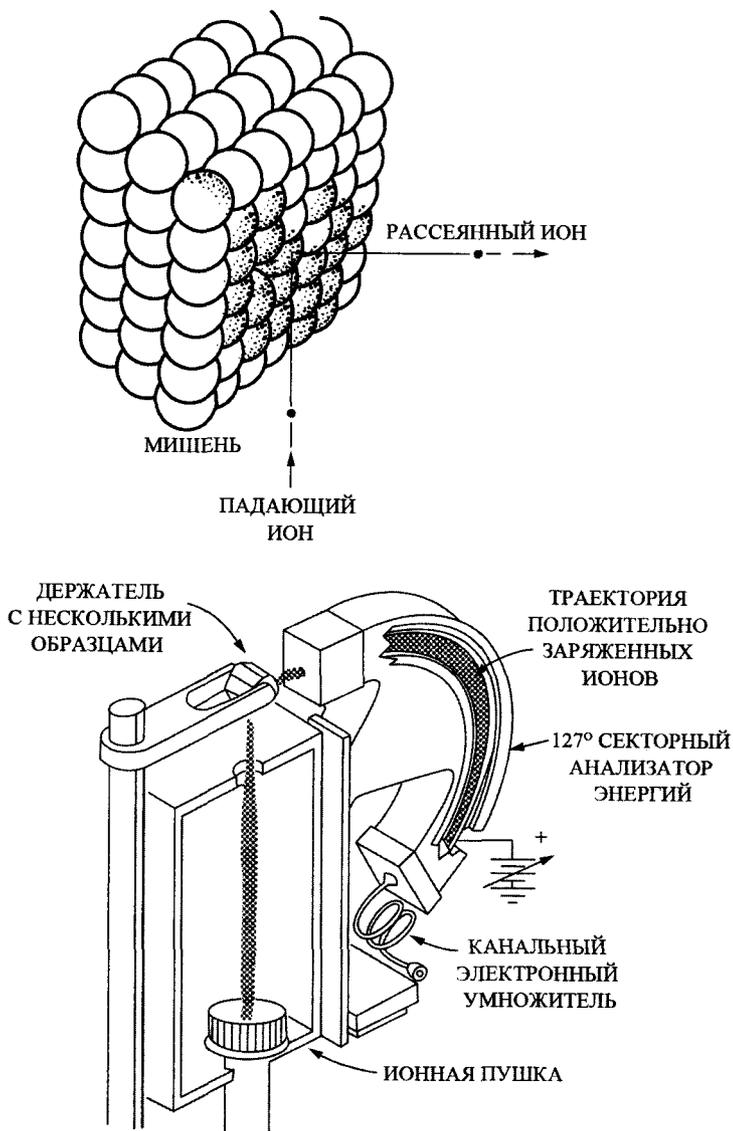
## 2.8. Рассеяние ионов низких энергий

В то время как ионы с энергией в диапазоне МэВ могут проникать внутрь материала на глубину в несколько микрон, ионы низких энергий ( $\sim$ кэВ) рассеиваются, преимущественно, непосредственно в поверхностном слое, и поэтому они значительно полезнее для анализа *поверхностного моноатомного слоя*. Ионы с низкими энергиями рассеиваются атомами, расположенными непосредственно на поверхности, и затем детектируются электростатическим анализатором (см. рис. 2.12). Такой анализатор способен детектировать только заряженные частицы, а в этом диапазоне энергий ( $\sim$  КэВ) почти все частицы, проникающие в глубь образца на расстояния, превышающие толщину одного слоя атомов, нейтральны. Такая избирательность по отношению к заряженным частицам, реализуемая в этих экспериментальных условиях, дополнительно усиливает чувствительность к состоянию поверхности при использовании ионов низких энергий. Главными причинами для высокой чувствительности к состоянию поверхности в случае рассеяния ионов низких энергий являются селективность анализатора по отношению к заряженным частицам, а также очень большие значения сечения поперечного рассеяния.

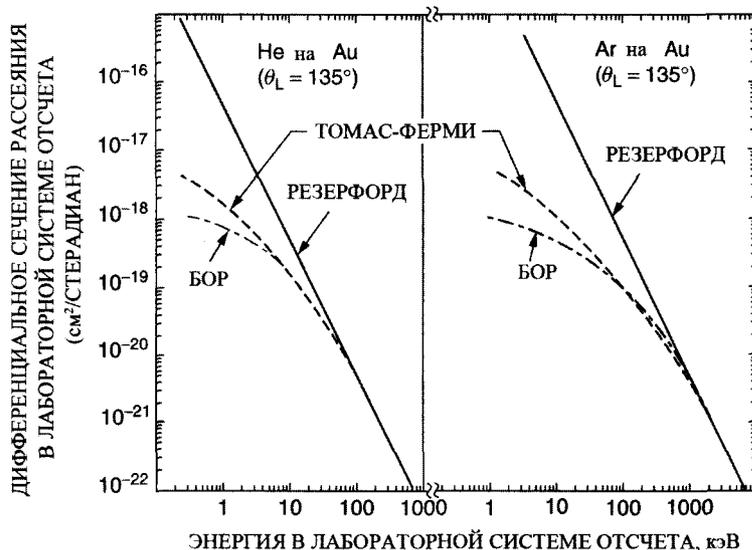
Кинематические соотношения между массой и энергией частицы, представленные соотношениями (2.5) и (2.7), не изменяются в случае рассеяния 1 КэВ ионов. Так же, как и ранее, разрешающая способность по массе определяется разрешающей способностью электростатического анализатора по энергии. Однако форма энергетического спектра сильно отличается от того, что имеет место для рассеяния ионов с энергией порядка МэВ. Этот спектр содержит несколько пиков, соответствующих массам атомов в поверхностном слое.

Количественный анализ в данном случае затрудняется двумя основными причинами: (1) неопределенностью в абсолютном значении поперечного сечения рассеяния и (2) недостаточными данными о вероятности нейтрализации частицы в процессе ее рассеяния на поверхности. Влияние второго фактора можно существенно уменьшить, используя частицы, обладающие низкой вероятностью нейтрализации, и применяя методы детектирования, нечувствительные к зарядовому состоянию рассеиваемых ионов.

Оценка поперечного сечения рассеяния проводится, используя экранированный кулоновский потенциал, аналогично тому, как это обсуждалось в предыдущем разделе. Важность использования поправок, связанных с экранированием, показана на рис. 2.13, на котором представлено сравнение значений поперечного сечения для случая обычного резерфордского рассеяния и для двух различных форм кулоновских экранирующих потенциалов. Как уже было отмечено в преды-



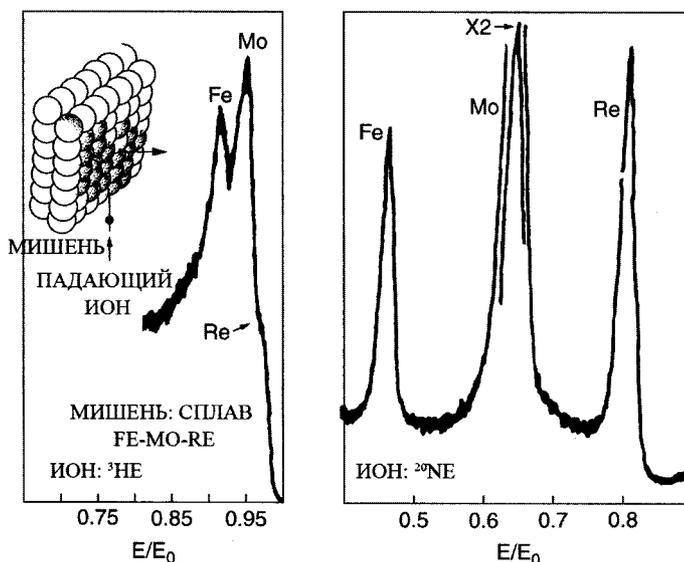
**Рис. 2.12.** Схематичное изображение полной системы электростатического анализатора, используемой при изучении рассеяния легких ионов. Источник ионов испускает пучок легких частиц, рассеиваемых (на угол  $90^\circ$ ) образцами, установленными в держателе. Рассеянный пучок анализируется электростатическим анализатором энергий, выполненном по схеме сектора с углом  $127^\circ$



**Рис. 2.13.** Энергетическая зависимость поперечных сечений рассеяния для моделей атома Резерфорда, Томаса-Ферми и Бора в случае угла рассеяния в лабораторной системе отсчета  $\theta = 135^\circ$ . Потенциалы Томаса-Ферми и Бора являются общепринятыми приближениями экранированного кулоновского потенциала. (а) – рассеяние  $\text{He}^+$  на Au, (б) – рассеяние Ar на Au. Из книги J.M. Poate and T.M. Buck, *Experimental Methods in Catalytic Research*, Vol. 3. [Academic Press, New York, 1976, vol. 3.]

дущем разделе, поправки к энергиям, вызванные экранированием, для МэВ ионов гелия составляют единицы процентов (рассеяние  $^4\text{He}^+$  на атомах Au), но для ионов с энергией порядка 1 КэВ эти поправки приводят к изменению энергии на 2–3 порядка. Количественный анализ возможен в случае известного потенциала рассеяния. Наибольшая неопределенность для рассеяния ионов низких энергий связана не с этим потенциалом, а с вероятностью нейтрализации частиц в том случае, если используются детекторы, чувствительные к заряду.

На рис. 2.14 показаны спектры рассеяния для сплава Fe-Re-Mo, полученные с использованием низкоэнергетичных ионов  $^3\text{H}$  и  $^{20}\text{Ne}$ . Более высокое разрешение по массам связано с использованием более тяжелых ионов, которые необходимы для того, чтобы отличить Mo от Re. Такая методика применяется в том случае, когда необходимо зарегистрировать относительные изменения состава мишени, являющиеся результатом поверхностной сегрегации.

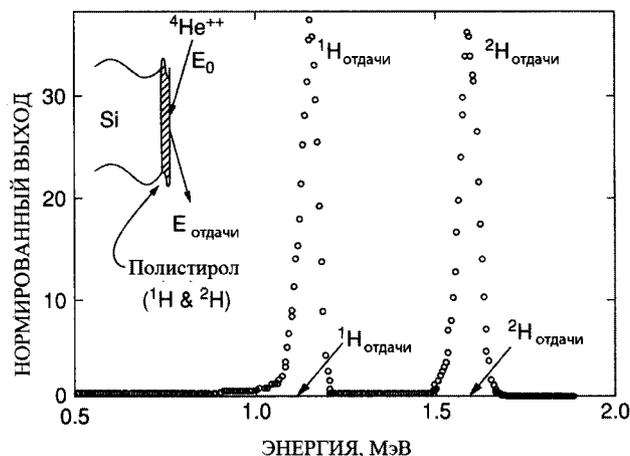


**Рис. 2.14.** Энергетические спектры рассеяния  $^3\text{He}^+$  и  $^{20}\text{Ne}$  атомов для сплава Fe-Mo-Re. Энергия падающих частиц 1,5 КэВ [J.T. McKinney and J.A. Leys, 8th National Conference on Electron Probe Analysis, New Orleans, LA, 1973]

## 2.9. Спектрометрия атомов отдачи, вылетающих вперед

При упругих соударениях частицы не рассеиваются назад, если масса падающей частицы равна или больше массы атома мишени. Энергия падающей частицы передается в первую очередь более легкому атому мишени в виде отдачи столкновения (2.7). Энергия такой отдачи может быть измерена, размещая мишень под скользящим углом (как правило,  $15^\circ$ ) по отношению к направлению пучка и размещая детектор под соответствующим углом ( $\theta = 30^\circ$ ), как показано на вставке рис. 2.15. Такая геометрия рассеяния позволяет обнаруживать наличие водорода и дейтерия при концентрациях на уровне 0,1 ат. % и при покрытии поверхности менее одного слоя.

На рис. 2.15 показан спектр для атомов  $^1\text{H}$  и  $^2\text{H}$  (дейтрон), вылетающих вперед в результате такой отдачи из тонкой полистироловой мишени. Энергия отдачи при облучении мишени ионами  $^4\text{He}$  с энергией 3,0 МэВ, вычисленная в соответствии с (2.7) для угла отдачи  $\phi = 30^\circ$ , равна 1,44 МэВ и 2,00 МэВ для  $^1\text{H}$  и  $^2\text{H}$ , соответственно. Поскольку ядра  $^2\text{H}$ , выбиваемые в результате отдачи из поверхности, получают большую долю ( $\sim 2/3$ ) от энергии падающей частицы  $E_0$ , чем это имеет место в случае ядра  $^1\text{H}$  ( $\sim 1/2$ ), то пики на спектре хорошо разделены по энергии. Энергии выбитых частиц смещены в сторону меньших значений по сравнению с



**Рис. 2.15.** Спектры атомов отдачи  ${}^1\text{H}$  и  ${}^2\text{H}$ , полученных при падении ионов гелия с энергией 3,0 МэВ на тонкую ( $\cong 20$  нм) полистироловую пленку, нанесенную на кремний. Положение детектора соответствует углу отдачи  $\varphi = 30^\circ$ . Перед детектором расположена майларовая пленка толщиной 10 микрон

расчетной величиной из-за потерь в полимерной лавсановой (майларовой) пленке, размещенной перед детектором для предотвращения попадания ионов гелия, рассеянных от подложки.

Применение спектроскопии атомов отдачи, вылетающих вперед, для определения распределения водорода и дейтерия по глубине образца обсуждается в главе 3. Геометрию отдачи вперед также можно использовать для обнаружения атомов других легких элементов с помощью пучков ионов, имеющих большую массу.

## 2.10. Преобразования при переходе от системы отсчета, связанной с центром масс, к лабораторной системе отсчета

Вывод формулы для поперечного сечения резерфордского рассеяния предполагает наличие неподвижного силового центра. Однако на практике рассеяние включает взаимодействие двух тел, положение ни одного из которых не фиксировано. В общем случае задача двух тел, взаимодействующих посредством центральных сил, может быть сведена к решению задачи движения одного тела. Тем не менее, поскольку измерения в действительности производятся в лабораторной системе отсчета, необходимо учитывать соответствующие преобразования. Эти преобразования приводят к конечным по величине и важным *поправкам*, которые необходимо учитывать в аккуратной аналитической работе. Наиболее важное значение эти поправки имеют в случае, когда масса падающего иона  $M_1$  становится

сравнима с массой атома мишени  $M_2$ . При этих условиях эффекты отдачи (подвижный центр рассеяния) становятся максимально большими.

Соотношение между углами рассеяния в лабораторной системе отсчета, а именно  $\theta$  и  $\phi$ , и углами в системе, связанной с центром масс (ЦМ), проиллюстрировано на рис. 2.16а. Прежде всего необходимо получить аналитическое соотношение между величинами этих углов в двух системах.

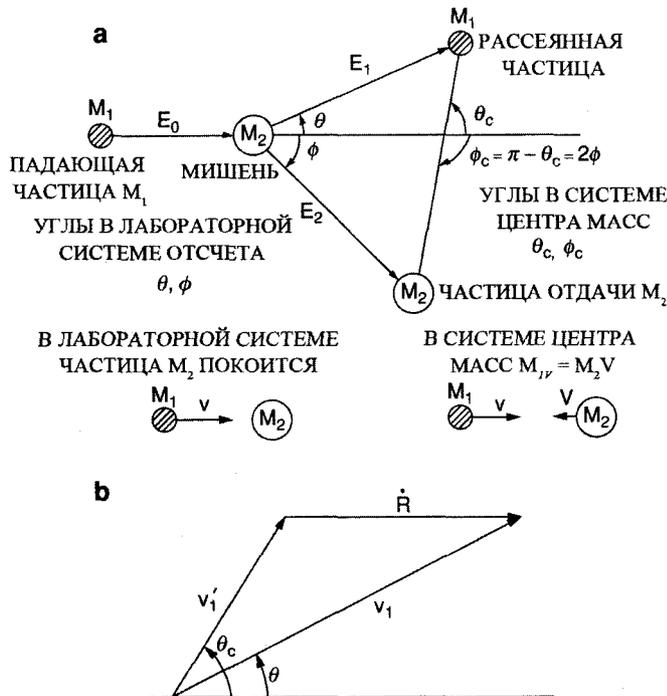
Будем использовать следующие обозначения: пусть  $\mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{v}_1$  – положение и скорость падающей частицы в лабораторной системе координат, а  $\mathbf{r}'_1$  и  $\mathbf{v}'_1$  – положение и скорость этой частицы в системе центра масс;  $\mathbf{R}$  и  $\dot{\mathbf{R}}$  – положение и скорость центра масс системы в лабораторной системе отсчета.

По определению

$$\mathbf{r}_1 = \mathbf{R} + \mathbf{r}'_1,$$

следовательно,

$$\mathbf{v}_1 = \dot{\mathbf{R}} + \mathbf{v}'_1.$$



**Рис. 2.16.** (а) Соотношения между углами рассеяния  $\theta$  и  $\phi$  в лабораторной системе отсчета и углами  $\theta_c$  и  $\phi_c$  в системе центра масс. (б) Векторная диаграмма, показывающая соотношение между скоростью первой частицы в лабораторной системе координат  $\mathbf{v}_1$  и этой же скоростью в системе центра масс

Геометрические соотношения между векторами и углами рассеяния, показанными на Рис. 2.16б, приводят к соотношению

$$\tan \theta = \frac{v_1' \sin \theta_C}{v_1' \cos \theta_C + |\dot{\mathbf{R}}|}. \quad (2.23)$$

По определению радиус-вектора центра масс  $\mathbf{R}$

$$(M_1 + M_2)\mathbf{R} = M_1\mathbf{r}_1 + M_2\mathbf{r}_2,$$

поэтому

$$(M_1 + M_2)\dot{\mathbf{R}} = M_1\dot{\mathbf{r}}_1 + M_2\dot{\mathbf{r}}_2,$$

где  $M_2$  и  $\mathbf{r}_2$  обозначают величины, относящиеся к атому мишени. Из векторной диаграммы следует, что

$$\mathbf{v}_1' = \mathbf{v}_1 - \dot{\mathbf{R}},$$

или

$$\mathbf{v}_1' = \frac{M_2}{M_1 + M_2}(\dot{\mathbf{r}}_1 - \dot{\mathbf{r}}_2).$$

Поскольку система консервативна, относительная скорость  $\dot{\mathbf{r}}_1 - \dot{\mathbf{r}}_2$  не меняет своего значения после столкновения. В начальный момент времени  $\dot{\mathbf{r}}_2 = 0$ , поэтому

$$v_1' = \frac{M_2}{M_1 + M_2} v,$$

где  $v$  – начальная скорость частицы. Постоянство скорости центра масс также следует из соотношения

$$(M_1 + M_2)\dot{\mathbf{R}} = M_1\mathbf{v}.$$

Подставляя выражения для  $\dot{\mathbf{R}}$  и  $v_1'$  в (2.23), получим

$$\tan \theta = \frac{\sin \theta_C}{\cos \theta_C + \frac{M_1}{M_2}}. \quad (2.24)$$

Если  $M_1 \ll M_2$ , то углы в обеих системах отсчета можно считать приблизительно равными; массивная частица  $M_2$  испытывает небольшую отдачу. Полезно записать (2.24) в виде

$$\cot \theta = \cot \theta_C + x \csc \theta_C,$$

где  $x = M_1/M_2$ . Эту формулу можно переписать в виде

$$\cot \theta - \cot \theta_C = x \csc \theta_C,$$

или

$$\sin \theta_C \cos \theta - \cos \theta_C \sin \theta = x \sin \theta,$$

или

$$\sin(\theta_C - \theta) = x \sin \theta. \quad (2.25)$$

Для простоты положим  $\zeta = \theta_C - \theta$ . Из (2.25) следует, что

$$\cos \zeta d\zeta = x \cos \theta d\theta$$

и

$$\frac{d\zeta}{d\theta} = \frac{d\theta_C}{d\theta} - 1 = \frac{x \cos \theta}{\cos \zeta},$$

или

$$\frac{d\theta_C}{d\theta} = \frac{\sin \theta_C}{\sin \theta \cos \zeta}.$$

Следовательно,

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E} \right)^2 \left[ \frac{(1+x) \sin \theta_C}{2 \sin \theta \sin^2 \theta_C / 2} \right]^2 / \cos \zeta,$$

где энергия в лабораторной системе отсчета дается выражением

$$E = E_C(1+x).$$

Формулу для сечения рассеяния удобно вывести в зависимости от  $\theta$  и  $x$ . С учетом того, что

$$1+x = (\sin \zeta + \sin \theta) / \sin \theta,$$

$$\sin(\theta_C/2) \sin^2(\theta_C/2) = \cot(\theta_C/2),$$

$$\frac{\sin \theta + \sin \zeta}{\cos \theta + \cos \zeta} = \tan \frac{\theta_C}{2},$$

получим

$$\frac{(1+x) \sin \zeta}{2 \sin^2(\theta_C/2)} = \frac{\cos \theta + \cos \zeta}{\sin \theta},$$

и

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E} \right)^2 \frac{(\cos \theta + \cos \zeta)^2}{\sin^4 \theta \cos \zeta}.$$

Учитывая, что  $\xi = (1 - \sin^2 \zeta)^{1/2} = (1 - x^2 \sin^2 \theta)^{1/2}$ , мы получаем

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E} \right)^2 \frac{(\cos \theta + (1 - x^2 \sin^2 \theta)^{1/2})^2}{\sin^4 \theta (1 - x^2 \sin^2 \theta)^{1/2}},$$

т. е. формулу (2.19).

## Задачи

- 2.1. Ионы  ${}^4\text{He}^{++}$  рассеиваются под углом  $\theta$  тонкой фольгой толщиной  $t$ , из материала с плотностью  $\rho_1$ , в состав которого входит единственный элемент с атомным числом  $Z_1$ , и массовым числом  $A_1$ . Фольгу заменяют да другую с параметрами  $Z_2, A_2, \rho_2$  и  $t_2$ . Найти отношение числа частиц, рассеянных под углом  $\theta$ , первой и второй фольгами под одним и тем же углом  $\theta$ .
- 2.2. Пучок ионов гелия с энергией 2 МэВ падает на серебряную фольгу толщиной  $10^{-6}$  см и претерпевает Кулоновское рассеяние в соответствии с формулой Резерфорда.

- (а) Найти минимальное расстояние сближения ионов гелия с ядрами атомов мишени.  
 (б) Найти прицельный параметр для ионов  $\text{He}^+$ , рассеиваемых под углом  $90^\circ$ .  
 (в) Какая часть падающих частиц  $\text{He}^+$  с энергией 2 МэВ будет рассеиваться назад, т. е.  $\theta > 90^\circ$ ?

Плотность серебра –  $10,50 \text{ г/см}^3$ , атомный вес –  $107,88 \text{ г/моль}$ . [Подсказка: суммарная величина поперечного сечения рассеяния частиц в сектор от  $0^\circ$  до  $90^\circ$  равна  $\int_0^{\pi/2} d\sigma$  .]

- 2.3. Альфа-частица  ${}^4\text{He}^+$  испытывает лобовое столкновение с находящимся в состоянии покоя (а) ядром атома золота, (б) ядром атома углерода, (в) альфа-частицей, (г) электроном. Какая часть кинетической энергии альфа-частицы перейдет другой частице в результате столкновения в каждом из перечисленных случаев?
- 2.4 (а) Используя формулы для поперечного сечения резерфордовского рассеяния в системе центра масс и соотношения для энергии отдачи (2.7), а также тот факт, что  $\varphi = \pi/2 - \theta_c/2$  (см. рис. 2.16), вычислить поперечное сечение перехода энергии  $E_2$  к ядру атома мишени  $d\sigma/dE_2$ . Подсказка:

$$\frac{d\sigma}{d\theta_c} \frac{d\theta_c}{dE_2} = \frac{d\sigma}{dE_2}.$$

- (б) Используя результат части (а), проинтегрировать  $d\sigma/dE_2$  в пределах от  $E_{\min}$  до  $E_{\max}$  для получения *полного* сечения перехода энергии, большей, чем  $E_{\min}$ .  
 (в) Оценить величину найденного в (б) полного сечения перехода энергии в  $\text{см}^2$  в случае рассеяния ионов гелия с энергией 1 МэВ на атомах кремния. В

вычислениях использовать величину энергии, необходимой для выбивания атома Si из кристаллической решетки,  $E_{\min} = 14$  эВ. Сравнить полученный результат с  $\sigma_{Ruth}(\theta = 180^\circ)$ .

(г) Используйте результат оценки (в), чтобы вычислить долю выбитых атомов (т. е. долю атомов, получивших энергию больше 14 эВ) в результате воздействия пучка ионов  $He^+$ , общий заряд которых составляет  $10^{-6}$  Кл, а диаметр пучка 1 мм. Этот результат является нижним уровнем для оценки количества выбитых из решетки атомов, поскольку мы пренебрегаем смещениями атомов Si в результате эффекта отдачи.

- 2.5. Известно, что на поверхности углеродных пленок присутствуют примеси Au, Ag и Si. Изобразите форму спектра обратного рассеяния с указанием энергий различных пиков и их относительных интенсивностей.
- 2.6. Ускоритель частиц выдает поток ионов  $He^+$  с интенсивностью, соответствующей силе тока 50 нА, и с энергией 1 МэВ. Пусть детектор частиц, размером 1 см<sup>2</sup>, расположен на расстоянии 5 см от мишени в направлении, определяемым углом  $\theta = 170^\circ$ . Определить наименьшее возможное количество атомов Au (в атомах/см<sup>2</sup>), которое может быть зарегистрировано в этих условиях. Чувствительность детектора определить условно в единицах, равных 100 отсчетам в 1 час. При тех же условиях определить наименьшее детектируемое количество атомов кислорода. Сравнить полученные значения с количеством атомов в одном монослое ( $\approx 10^{15}$  атомов/см<sup>2</sup>).
- 2.7. Вывести выражение для  $E_2$  (2.7'), энергии, передаваемой атому мишени в процессе столкновения, используя законы сохранения энергии и импульса системы. Привести выражение для отношения  $E_2/E_0$  при  $\theta = 90^\circ$ .
- 2.8. Используя приближение малых углов ( $\sin\theta = \theta$ ), показать, что величина поперечного сечения рассеяния может быть выражена как  $\sigma(\theta) = (Z_1 Z_2 e^2/E)^2 (\theta)^{-4}$ . Вывести эту формулу, используя приближение, в котором сила,  $Z_1 Z_2 e^2/b^2$ , действует на частицу в течение эффективного промежутка времени  $t = l/v$ , где  $l = 2b$ . (Подсказка: на промежуточном шаге вывода показать, что  $b = Z_1 Z_2 e^2/E\theta$ .)

## Литература

1. W. K. Chu, J. W. Mayer, and M.-A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry* (Academic Press, New York, 1978).
2. H. Goldstein, *Classical Mechanics* (Addison-Wesley, Reading, MA, 1959).
3. J.W. Mayer and E. Rimini, *Ion Beam Handbook for Material Analysis* (Academic Press, New York, 1977).
4. F. K. Richtmyer, E. H. Kennard, and T. N. Cooper, *Introduction to Modern Physics*, 6th ed. (McGraw-Hill, New York, 1969).
5. P. A. Tipler, *Modern Physics* (Worth Publishers, New York, 1978).

## ГЛАВА 3

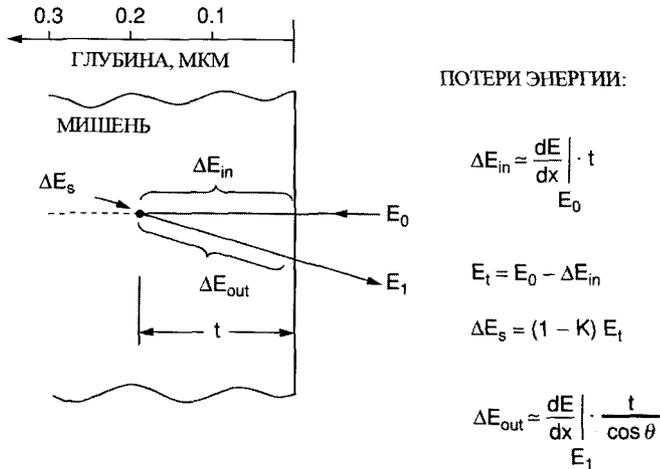
### Получение распределений по глубине с помощью обратного рассеяния с использованием измерений потерь энергии легких ионов

#### 3.1. Введение

В предыдущей главе неявно предполагалось, что идентифицируемые атомы располагаются на поверхности твердого тела. В этой главе мы рассмотрим, как профили распределения состава материалов по глубине могут быть получены с помощью спектрометрии резерфордовского обратного рассеяния (CROP) и анализа ядерных реакций. В этом случае характерная глубина задается потерями энергии  $dE/dx$  легких ионов ( $H^+$ ,  $d^+$  и  $He^+$ ) с высокими энергиями (0,5–5 МэВ) при их прохождении через твердое тело (см. рис. 3.1). Эти потери энергии прямо пропорциональны толщине материала, через который проходит частица, и поэтому характерные глубины могут быть непосредственно и численно связаны с энергетическими спектрами регистрируемых частиц. Количество обратно рассеянных частиц или продуктов их взаимодействия с веществом пропорционально поперечному сечению рассеяния или взаимодействия, соответственно. Таким образом, зная величину потерь энергии и поперечного сечения, можно получить профиль распределения по глубине.

#### 3.2. Общие закономерности и единицы измерения для потерь энергии

В случае легких ионов (таких как  $^4He^+$ ), проникающих в глубь твердого тела, частицы теряют энергию, прежде всего, в результате процессов возбуждения и ионизации в ходе неупругих столкновений с электронами атомов – для обозначения этого явления используется термин *электронные потери энергии*. На микроуровне передача энергии частицей на возбуждение и ионизацию атомов среды представляет собой дискретный процесс. Однако на макроуровне более правиль-



**Рис. 3.1.** Слагаемые потерь энергии для частицы, испытавшей рассеяние на глубине  $t$ . Последовательность событий: потеря энергии  $\Delta E_{in}$  в результате электронного торможения на траектории входа в вещество; потеря энергии  $\Delta E_s$  при упругом рассеянии; потеря энергии  $\Delta E_{out}$  в результате электронного торможения на траектории выхода из вещества

ным было бы считать, что движущиеся ионы теряют энергию непрерывно. В этом случае все, что нам нужно знать, это среднее значение потерь для ионов, проникающих в заданный материал.

Для того, чтобы измерить энергетические потери, мы должны определить две величины: расстояние  $\Delta t$ , проходимое ионом в материале мишени, и потерю его энергии  $\Delta E$  на этом расстоянии. Плотность  $\rho$  и концентрация атомов  $N$  часто связаны с этим расстоянием в форме произведений  $\rho \Delta t$  или  $N \Delta t$ , выражающих количество вещества или число атомов, приходящихся на единицу площади, через которую должно пройти излучение, чтобы оставить в мишени энергию  $\Delta E$ . Величина энергетических потерь может быть записана несколькими способами. Обычно для этого используют следующие величины:

$$dE/dx : \text{эВ/нм},$$

$$(1/\rho) dE/dx : \text{эВ}/(\text{мкг}/\text{см}^2),$$

$$\varepsilon = (1/N) dE/dx : \text{эВ}/(\text{атомов}/\text{см}^2), \text{эВ} \cdot \text{см}^2.$$

В последнее большинство авторов в качестве поперечного сечения торможения используется величина  $\varepsilon = (1/N) dE/dx$  (эВ·см<sup>2</sup>). В Приложении 3 приведены значения сечения торможения для <sup>4</sup>He<sup>+</sup> в указанных выше единицах измерения.

### 3.3. Потери энергии легких ионов высоких энергий в твердых телах

#### 3.3.1. Используемые диапазоны энергий

При движении ионов  $\text{He}^+$  или  $\text{H}$  через вещество они теряют энергию в результате взаимодействий с электронами, которые по этой причине переходят в возбужденное состояние или покидают атом. Радиус ядра атома настолько мал по сравнению с размером самого атома, что рассеяние на ядрах атомов происходит значительно реже по сравнению с взаимодействиями с электронами; следовательно, в первом приближении можно пренебречь ядерными взаимодействиями при рассмотрении процессов замедления.

Теоретическое рассмотрение неупругих столкновений заряженных частиц с атомами или молекулами мишени проводится отдельно для быстрых и для медленных соударений. Критерием разделения между этими случаями служит соотношение между скоростью налетающей частицы и средней орбитальной скорости электронов атома или молекулы в оболочке или подоболочке данного атома мишени. Когда скорость налетающей частицы  $v$  намного больше орбитальной скорости электрона (случай быстрого столкновения), то влияние частицы на атом мишени можно рассматривать как малое внешнее возмущение, действующее короткое время. Такая картина приводит к теории торможения Бора. В процессе столкновения происходит мгновенная передача энергии от налетающей частицы к электрону атома мишени. Потеря энергии быстрой частицей в результате и ее передача неподвижному ядру или электрону может быть вычислена в соответствии с закономерностями рассеяния в центральном силовом поле. Поперечное сечение торможения уменьшается с ростом скорости потому, что сокращается время нахождения частицы вблизи атома. При низких энергиях (малые скорости) это соображение теряет силу и поперечное сечение торможения оказывается пропорциональным скорости частицы. Максимум сечения торможения находится при некотором промежуточном значении скорости при энергии, разделяющей эти две области. В спектрометрии обратного рассеяния имеют дело с энергиями около максимума и выше него.

Полезно оценить нижнюю границу энергии режима быстрых столкновений, чтобы сравнить скорость частицы или ее энергию со скоростью Бора  $v_0$  электрона, находящегося на самой близкой к ядру орбите:

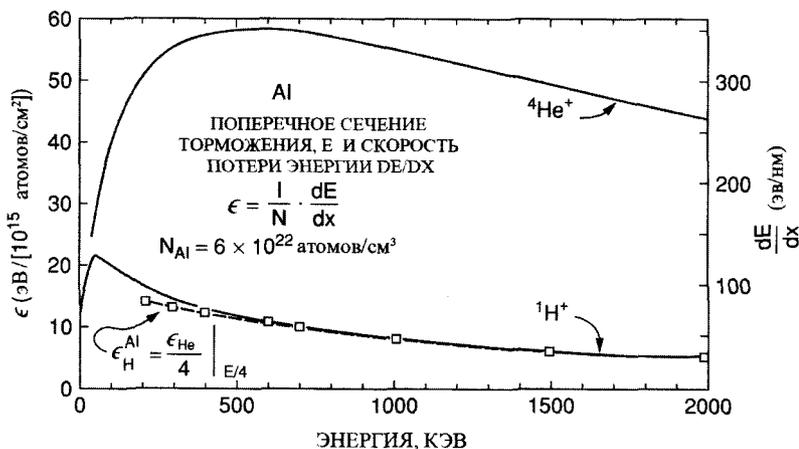
$$v_0 = \frac{e^2}{\hbar} = \frac{c}{137} = 2,2 \cdot 10^8 \text{ см/с} . \quad (3.1)$$

Такая скорость эквивалентна той, которую имеют ионы гелия с энергией 0,1 МэВ или ионы водорода с энергией 25 кэВ. Как показано на рис. 3.2, величины потери энергии достигают максимума около 0,5 МэВ для ионов  $\text{He}$ , рассеиваемых в  $\text{Al}$ . В этом высокоэнергетичном, высокоскоростном режиме значения  $dE/dx$

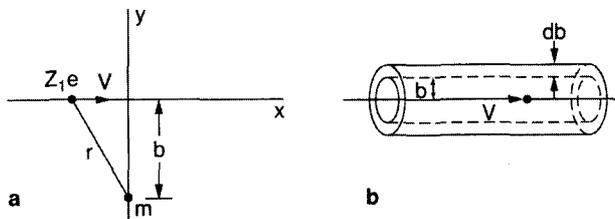
пропорциональны  $Z_1^2$  при одной и той же скорости. Штриховая линия и линия с квадратами на рис. 3.2 показывают значения потерь энергии для ионов  ${}^4\text{He}^+$  в Al, уменьшенные в 4 раза ( $Z_{\text{H}}^2/Z_{\text{He}}^2 = 1/4$ ) и отнесенные к энергии, в 4 раза меньшей, чем на графике для ионов He ( $M_{\text{H}}/M_{\text{He}} = 1/4$ ), т. е. при том же значении скорости. Считается, что при прохождении через вещество частицы He и H полностью ионизованы ( $\text{He}^{++}$  или альфа-частица,  $\text{H}^+$  или протон) – скорость частиц настолько высока, что они теряют все свои электроны. При меньших скоростях средний заряд налетающей частицы становится меньше и число электронов среды, которые могут быть возбуждены при взаимодействии, также становится меньше; следовательно, потери энергии уменьшаются.

### 3.3.2. Вывод выражения для $dE/dx$

В 1913 году Бор получил выражение для потерь энергии заряженных частиц на основе классических представлений. Он рассматривал тяжелую частицу, такую как альфа-частица или протон, с зарядом  $Z_1e$ , массой  $M$  и скоростью  $v$ , проходящую на расстоянии  $b$  от электрона массой  $m_e$ , входящего в состав атома (рис. 3.3). Сила Кулона, действующая на электрон при пролете такой тяжелой частицы, постоянно меняет свое направление. Если смещением электрона во время движения тяжелой частицы можно пренебречь, то составляющая импульса,  $\int F dt$ , параллельная траектории движения частицы, равна нулю в силу симметрии, по-



**Рис. 3.2.** Поперечное сечение торможения  $\epsilon = (1/N)dE/dx$  и скорость потерь энергии  $dE/dx$  для ионов гелия и водорода в алюминии. Квадратами отмечены данные, полученные для водорода из результатов измерений для ионов гелия посредством оценки энергии торможения для тех же значений скоростей ( $E/4$ ) и изменением масштаба на 4 для учета зависимости от  $Z_1$ . Атомная плотность алюминия равна  $6 \cdot 10^{22}$  атомов/см<sup>2</sup>



**Рис. 3.3.** (а) Схема пролета тяжелой частицы с зарядом  $Z_1e$  на расстоянии  $b$  от электрона (б) Цилиндрический слой радиусом  $b$  и толщиной  $db$ , ось которого совпадает с траекторией движения тяжелой частицы

сколько для каждого положения с координатой « $-x$ » можно найти положение с координатой « $+x$ », что дает равные и противоположно направленные вклады в проекцию импульса на ось  $x$ . Однако на всей траектории движения имеется сила, направленная вдоль оси  $y$ , и электрону передается импульс  $\Delta p$ . Задача вычисления переданной энергии аналогична выводу формулы для Резерфордского обратного рассеяния в кулоновском силовом поле, изложенному в главе 2, если полагать электрон движущимся навстречу падающей частицы с той же скоростью  $v$ . Импульс, передаваемый электрону за все время прохождения мимо частицы поэтому равен

$$\Delta p = \frac{2Z_1e^2}{bv}, \quad (3.2)$$

где мы использовали равенство 2.15а для  $\theta \approx 0^\circ$ , т. е. в приближении малых углов. Если электрон не достигает релятивистской скорости, то его энергия будет

$$\frac{\Delta p^2}{2m} = \frac{2Z_1^2e^4}{b^2mv^2} = T, \quad (3.3)$$

где  $T$  – передаваемая в результате столкновения энергия.

Дифференциальное сечение  $d\sigma(T)$  для передачи энергии в интервале от  $T$  до  $T + dT$  равно

$$d\sigma(T) = -2\pi b db, \quad (3.4)$$

а потери энергии на единицу длины  $dE/dx$  равны

$$-\frac{dE}{dx} = n \int_{T_{min}}^{T_{max}} T d\sigma, \quad (3.5)$$

где  $n$  – число электронов в единице объема вещества. Используя прицельный параметр  $b$ , получаем

$$-\frac{dE}{dx} = n \int_{b_{\min}}^{b_{\max}} T 2\pi b db, \quad (3.6)$$

что сводится к выражению

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi Z_1^2 e^4 n}{mv^2} \ln \frac{b_{\max}}{b_{\min}}. \quad (3.7)$$

Чтобы выбрать подходящее значение для  $b_{\min}$ , заметим, что, если тяжелая частица сталкивается с электроном, максимальная величина передаваемой ему скорости равна  $2v$ . Соответствующая максимальная кинетическая энергия (для нерелятивистской скорости) равна  $T_{\max} = m(2v)^2/2 = 2mv^2$ . Если подставить это значение  $T_{\max}$  в (3.3), то соответствующее  $b_{\min}$  становится равным

$$b_{\min} = \frac{Z_1 e^2}{mv^2}. \quad (3.8)$$

Если  $b_{\max}$  положить равным бесконечности, то  $-dE/dx$  также будет стремиться к бесконечности из-за передачи неограниченного числа небольших порций энергии удаленным электронам. Однако наименьшая энергия, которая может быть получена электроном атома, должна быть достаточна для того, чтобы перевести его в разрешенное возбужденное состояние. Если  $I$  представляет среднюю энергию возбуждения электрона, то мы примем  $T_{\min} = I$  и получим

$$b_{\max} = \frac{2Z_1 e^2}{\sqrt{2mv^2 I}}. \quad (3.9)$$

Подставив (3.8) и (3.9) в (3.7), получим

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{2\pi Z_1^2 e^4 n}{mv^2} \ln \frac{2mv^2}{I}.$$

Эти вычисления основаны на рассмотрении прямых столкновений с электронами твердого тела. Существует еще одно слагаемое того же порядка, возникающее из-за резонансной передачи энергии при взаимодействии на больших расстояниях. Рассмотрение этого вклада находится вне рамок данной книги, но приводит в простейшей форме к удвоению полной энергии торможения, как показано выше, т. е.

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi Z_1^2 e^4 n}{mv^2} \ln \frac{2mv^2}{I}, \quad (3.10)$$

или

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{2\pi Z_1^2 e^4}{E} NZ_2 \left(\frac{M_1}{m}\right) \ln \frac{2mv^2}{I},$$

где  $E = M_1 v^2/2$  и  $n = NZ_2$ ,  $N$  — концентрация атомов в тормозящей среде.

Таким образом, можно считать, что электронные взаимодействия состоят из процессов двух типов: (1) взаимодействие на небольшом расстоянии, сопровождающееся передачей большого импульса, когда падающая частица сближается с ядром на расстояния меньшие по сравнению с радиусом орбит электронов, и (2) удаленное взаимодействие с передачей небольшого импульса, когда падающая частица остается за пределами электронных орбит. Оба этих вклада приблизительно равны (правило равного распределения) для значений скоростей частиц, используемых в резерфордском обратном рассеянии.

Средняя энергия возбуждения  $I$  для большинства элементов примерно равна  $10Z_2$  эВ, где  $Z_2$  – атомное число для атомов мишени. Экспериментальные и расчетные величины  $I$  приведены на рис. 3.4. В этом описании энергии торможения до сих пор не учитывалась структура электронных оболочек атома и различия в значениях энергий связей электронов. В эксперименте эти эффекты проявляют себя в виде малых отклонений (за исключением наиболее легких элементов) от приближения  $10Z_2$  (см. рис. 3.4).

Формула для полной потери энергии (часто называемая формулой Бете) содержит в себе поправки, включающие релятивистские слагаемые для больших скоростей, а также поправки, обусловленные тем, что сильно связанные электроны внутренних оболочек не дают вклада в торможение. Для ионов гелия с энергиями порядка нескольких МэВ релятивистские эффекты пренебрежимо малы и практически все электроны мишени ( $n = NZ_2$ ) участвуют в процессе торможения. Сле-

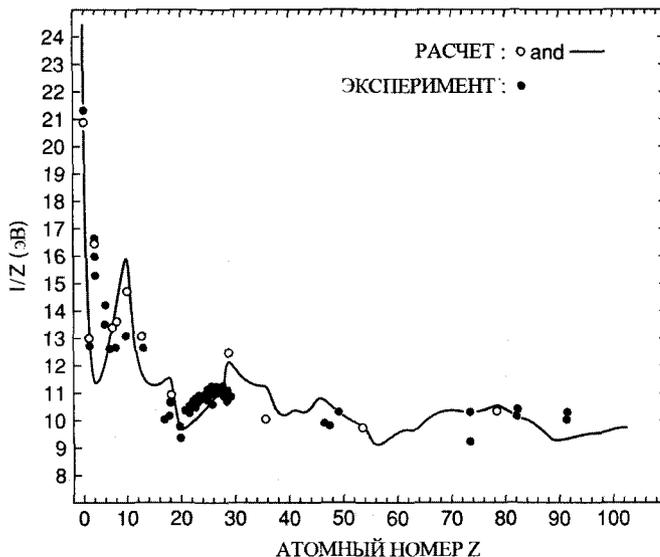


Рис. 3.4. Средняя энергия ионизации, рассчитанная в соответствии с теорией Линдхарда и Шарфа с использованием распределения Хартри – Фока – Слэтера. Рассчитанная зависимость  $I/Z$  от атомного номера обнаруживает структуру, наблюдаемую во многих экспериментах [W.K. Chu, D. Powers, *Phys. Lett.* 40A, 23 (1972)]

довательно, равенство 3.10 может быть использовано для оценки величины  $dE/dx$ . На практике предпочтительно использовать табулированные или численные значения, подобные тем, которые приведены в Приложении 3.

Например, электронные потери энергии для ионов  ${}^4\text{He}^+$  энергий 2 МэВ в алюминии (рассчитанные по (3.10) имеют значение 315 эВ/нм при  $n = NZ_2 = 780/\text{нм}^3$  и  $I = 10Z_2 = 130$  эВ. В Приложении 3 приводится значение  $\varepsilon = 44,25$  эВ/( $10^{15}$  атомов/см<sup>2</sup>) или  $dE/dx = 266$  эВ/нм ( $dE/dx = \varepsilon N$ ). Таким образом, приближение первого порядка дает величины, находящиеся в пределах 20% диапазона от экспериментальных значений.

### 3.3.3. Сравнение потерь энергии на электронах и ядрах

Ион гелия, проникший внутрь вещества, также может передавать энергию ядрам атомов мишени в результате малоуглового рассеяния. Эта компонента общих потерь энергии иона называется *ядерной потерей энергии*. Ядерные потери намного меньше, чем электронные. Если повторить вывод (3.7) для столкновений с атомами мишени, мы получим

$$-\frac{dE}{dx}\Big|_n = \frac{4\pi Z_2^2 Z_1^2 e^4 N}{M_2 v^2} \ln \frac{b_{\max}}{b_{\min}}, \quad (3.11)$$

где  $b_{\min}$  соответствует передаче максимального значения энергии, передаваемой атому мишени энергии в лобовом столкновении

$$T_{\max} = \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} E, \quad (3.12)$$

так, что  $b_{\min}$  становится равным

$$b_{\min} = \frac{2Z_1 Z_2 e^2}{vp}, \quad (3.13)$$

а  $b_{\max}$  может быть аппроксимировано по (3.9), в которой  $I$  представляет собой в этом случае энергию смещения атома.

По сравнению с (3.7) и (3.11) основное различие заключается в величинах масс ( $m$  и  $M_2$ ), входящих в знаменатель и в заряде  $Z_2$  атома мишени. Для протонов, пренебрегая отношением логарифмических членов, отношение ядерных потерь энергии к электронным в расчете на 1 атом составляет

$$\frac{dE/dx|_n}{dE/dx|_e} \cong N \frac{Z_2^2}{M_2} \cdot \frac{m}{n} = \frac{Z_2}{M_2} m \cong \frac{1}{3600}, \quad (3.14)$$

где число электронов в единице объема равно  $n \cong Z_2 N$ ,  $M_2 \cong 2Z_2 m_p$ , и  $m_p \cong 1836 m_e$  – масса протона.

### 3.4. Потери энергии в химических соединениях и правило Брегга

Процесс, в ходе которого частица теряет энергию, когда она быстро движется через среду, состоит в случайной последовательности независимых взаимодействий между движущейся частицей и электроном, принадлежащего атому твердого тела. В случае, когда материал мишени состоит из более чем одного химического элемента, потери энергии складываются из потерь на составляющих элементах с удельным вкладом, равным относительно содержанию элементов. Этот постулат известен как *правило Брегга* и утверждает, что поперечное сечение торможения  $\epsilon^{AmBn}$  в твердом теле, имеющим состав  $AmBn$ , определяется как

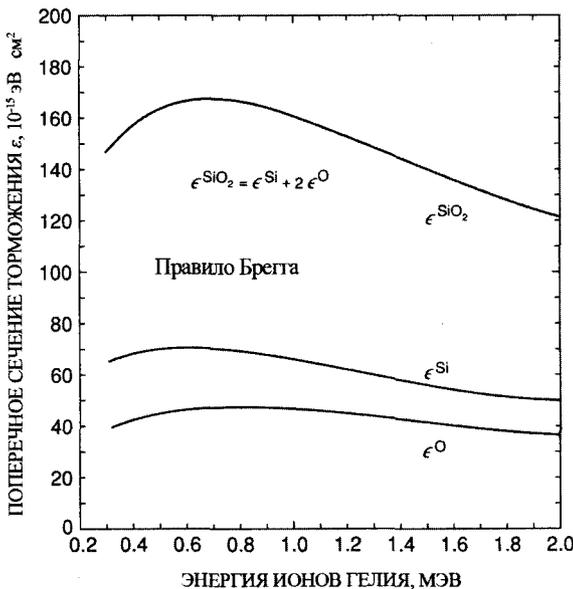
$$\epsilon^{AmBn} = m\epsilon^A + n\epsilon^B, \quad (3.15)$$

где  $\epsilon^A$  и  $\epsilon^B$  – поперечные сечения торможения на атомах элементов А и В соответственно.

Для примера на молекулярном уровне для  $\text{SiO}_2$

$$\epsilon^{\text{SiO}_2} = \epsilon^{\text{Si}} + 2\epsilon^{\text{O}}, \quad (3.16)$$

где  $\epsilon^{\text{SiO}_2}$  – тормозная способность в расчете на 1 молекулу, а значит  $dE/dx = N\epsilon^{\text{SiO}_2}$ , где  $N$  – число молекул в единице объема. Рис. 3.5 показывает поперечное сечение торможения для  $\text{SiO}_2$  на молекулярном уровне.



**Рис. 3.5.** Поперечные сечения торможения для ионов  ${}^4\text{He}^+$  в Si, O и  $\text{SiO}_2$ . Сечение торможения в  $\text{SiO}_2$  определялось с использованием молекулярного базиса  $\epsilon^{\text{SiO}_2}$  в предположении сохранения линейной зависимости правила Брегга от слагаемых; концентрация молекул принимается равной  $2,3 \cdot 10^{22}$  молекул/см<sup>3</sup>  $\text{SiO}_2$

Величина потери энергии  $dE/dx$  для гелия с энергией 2,0 МэВ составляет 283 эВ/нм, что близко по своему значению к потерям энергии в элементарном кремнии – 246 эВ/нм.

### 3.5. Ширина энергетического спектра в обратном рассеянии

По мере того, как ионы гелия энергий порядка МэВ двигаются сквозь твердое тело, они теряют энергию со скоростью  $dE/dx$  от 300 до 600 эВ/нм на единицу длины траектории. При анализе тонких пленок с хорошим приближением можно считать, что полная потеря энергии  $\Delta E$  для иона, достигшего глубины  $t$ , пропорциональна  $t$ . То есть

$$\Delta E_{in} = \int_0^t \frac{dE}{dx} dx \cong \left. \frac{dE}{dx} \right|_{in} \cdot t, \quad (3.17)$$

где  $dE/dx|_{in}$  определяется для некоторого значения энергии среднего между начальной величиной  $E_0$  и  $E_0 - t(dE/dx)$ . На глубине  $t$  частица имеет энергию

$$E(t) = E_0 - t \left. \frac{dE}{dx} \right|_{in}. \quad (3.18)$$

После рассеяния на большой угол энергия частицы равна  $KE(t)$ , где  $K$  – кинематический фактор, определение которого дано в формуле 2.5. Частица теряет энергию на своем пути и выходит с энергией

$$E_1(t) = KE(t) - \frac{t}{|\cos \theta|} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{out} = -t \left( K \left. \frac{dE}{dx} \right|_{in} + \frac{1}{|\cos \theta|} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{out} \right) + KE_0, \quad (3.19)$$

где  $\theta$  – угол рассеяния. Ширина энергетического спектра  $\Delta E$  сигнала для пленки толщины  $\Delta t$  равна

$$\Delta E = \Delta t \left( K \left. \frac{dE}{dx} \right|_{in} + \frac{1}{|\cos \theta|} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{out} \right) = \Delta t [S]. \quad (3.20a)$$

Индексы “in” (вход) и “out” (выход) указывают на значения энергии, для которых вычисляется  $dE/dx$ , а  $[S]$  часто называется *коэффициентом потерь энергии обратного рассеяния*. На рис. 3.6 показан спектр обратного рассеяния при  $\theta = 170^\circ$  для ионов гелия с энергией 3 МэВ, падающих на алюминиевую пленку толщиной 400 нм, покрытую с двух сторон тонкими золотыми маркерами (монослоя Au). Темп потери энергии  $dE/dx$  на входе в алюминий составляет приблизительно 220 эВ/нм при энергиях ионов 3 МэВ, а на выходе – примерно – 290 эВ/нм при энергиях ионов около 1,5 МэВ (кинематический фактор  $K_{Al}$  равен 0,55). Подставляя эти величины в (3.20), получаем для ширины сигнала  $\Delta E_{Al}$  значение 165 КэВ. Расстояние между двумя Au-пиками в спектре слегка больше этого значения и составляет

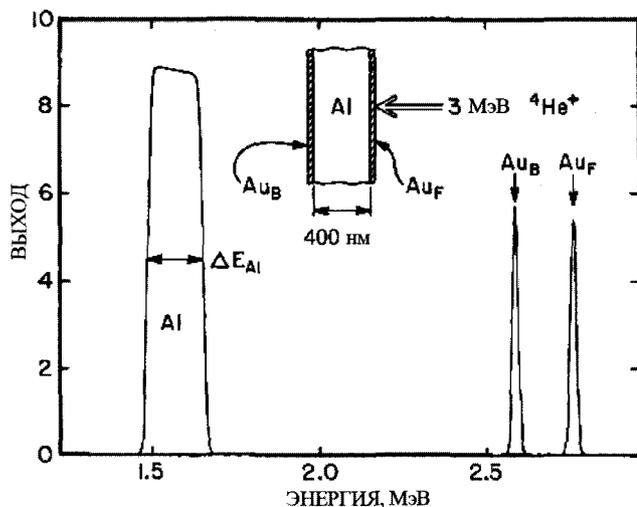


Рис. 3.6. Спектр обратного рассеяния ( $\theta = 170^\circ$ ) для ионов гелия с энергией 3,0 МэВ, падающих на алюминиевую пленку толщиной 400 нм, покрытую с обеих сторон тонкими золотыми маркерами

175 КэВ, поскольку при расчете этого значения по (3.20) используется значение  $K_{Au}$  для золота, а энергетические потери  $dE/dx$  берутся для алюминия.

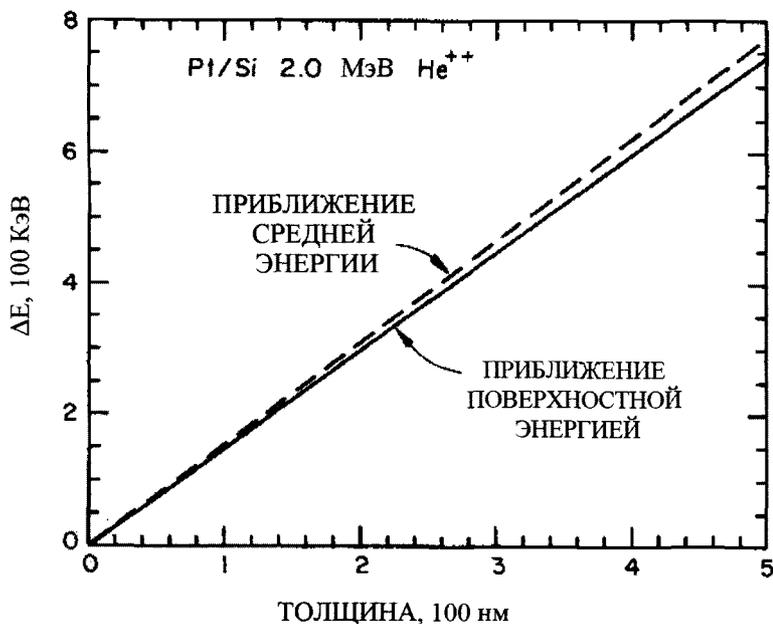
Предположение о постоянстве значения  $dE/dx$  или  $\varepsilon$  вдоль участков траектории на входе или на выходе из твердого тела приводит к линейной зависимости  $\Delta E$  от глубины  $t$ , на которой происходит рассеяние. Для тонких пленок, толщина которых  $\Delta t \leq 100$  нм, относительное изменение энергии вдоль траектории невелико. Поэтому при определении  $dE/dx$  можно использовать *аппроксимацию энергии ее поверхностным значением*, в которой значение  $(dE/dx)_{in}$  оценивается для  $E_0$ , а  $(dE/dx)_{out}$  определяется для  $\Delta E_0$ . В этом приближении ширина энергетического спектра  $\Delta E_0$  для пленки толщиной  $\Delta t$  равна

$$\Delta E_0 = \Delta t [S_0] = \Delta t \left( K \frac{dE}{dx} \Big|_{E_0} + \frac{1}{|\cos \theta|} \frac{dE}{dx} \Big|_{KE_0} \right), \quad (3.20b)$$

где индексы указывают на использование *аппроксимации энергии ее поверхностным значением*. Когда толщина пленки или длина пути ионов становятся значительными, можно сделать более точное приближение, выбирая постоянное значение  $dE/dx$  при некоторой энергии  $\bar{E}$ , промежуточной между значениями энергиями на концах каждой траектории. Для участка траектории «на входе» падающая частица попадает внутрь образца, имея энергию  $E_0$ , и перед рассеянием на глубине  $\Delta t$  она имеет энергию  $E(\Delta t)$ , поэтому  $\bar{E}_{in} = \frac{1}{2}[E(\Delta t) + E_0]$ . После рассеяния частица имеет энергию  $KE(\Delta t)$ , поэтому  $\bar{E}_{out} = \frac{1}{2}[E_1 + KE(\Delta t)]$ . В этой *аппроксимации энергии ее усредненной величиной* значение  $E(\Delta t)$  перед рассеянием может

быть вычислено по величине производной  $dE/dx$  или может быть дополнительно аппроксимировано, полагая, что разность энергий  $\Delta E$  измерена или известна и что эта потеря энергии распределяется поровну для входной и выходной частей траектории так, что  $E$  приблизительно равно  $E_0 - \frac{1}{2}\Delta E$ . Следовательно,  $\bar{E}_m = E_0 - \frac{1}{4}\Delta E$  и  $\bar{E}_{out} = E_1 + \frac{1}{4}\Delta E$ .

Сравнение аппроксимации энергии ее поверхностным значением и аппроксимации энергии ее усредненной величиной продемонстрировано на рис. 3.7 для случая рассеяния 2,0 МэВ ионов гелия платиновой пленкой. В аппроксимации энергии ее поверхностным значением коэффициент пропорциональности между шириной  $\Delta E$  и толщиной  $\Delta t$  составляет 1500 эВ/нм. В случае аппроксимации энергии ее усредненной величиной соотношение между  $\Delta E$  и  $\Delta t$  отклоняется от линейного вида и значение  $\Delta E$  при толщине в 500 нм на 3% превосходит величину, полученную в рамках аппроксимации энергии ее поверхностным значением. Сравнение между этими двумя типами аппроксимации может служить в качестве быстрой оценки возможных ошибок, вносимых аппроксимацией энергии ее поверхностным значением. Главное, что следует отметить здесь, это то, что спектр обратного рассеяния может служить для определения линейного профиля распределения элементов по глубине образца.



**Рис. 3.7.** Сравнение расчетных зависимостей ширины спектра  $\Delta E$  от толщины платиновой пленки для обратно рассеянных ионов гелия с начальной энергией  $E_0 = 2,0$  МэВ. В приближении поверхностной энергией (сплошная линия) значения  $dE/dx$  вычисляются для траектории входа при энергии  $E_0$ , а для траектории выхода – при энергии  $KE_0$ . В приближении средней энергии (штриховая линия) значения  $dE/dx$  вычисляются при некоторых средних энергиях (см. указания в тексте)

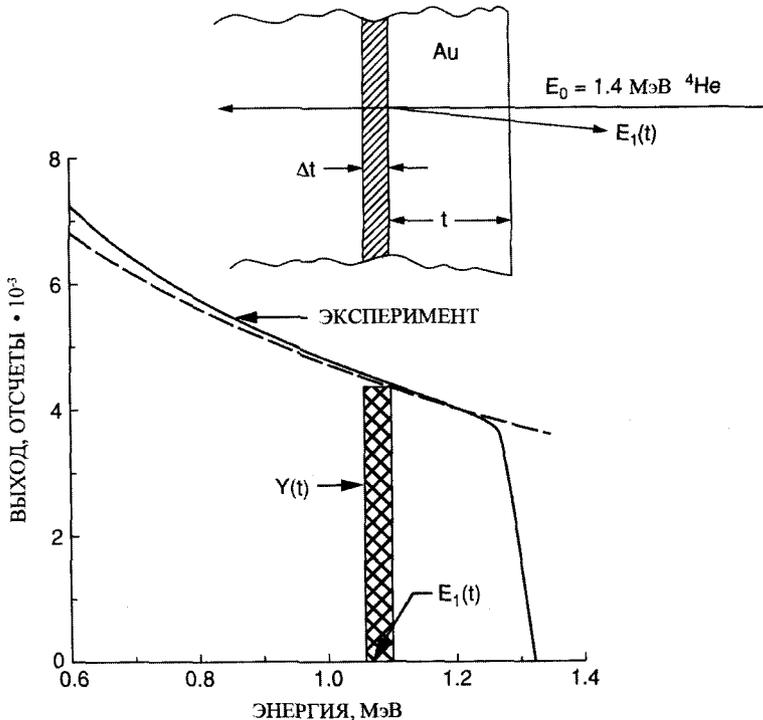
### 3.6. Форма спектра обратного рассеяния

Энергетический спектр рассеяния от мишени бесконечно большой толщины имеет характерный склон (см. рис. 3.8), форму которого можно понять из соотношений между глубиной и потерей энергии, а также из зависимости поперечного сечения Резерфордского рассеяния от энергии. В экспериментах по обратному рассеянию детектор захватывает частицы в телесном угле  $\Omega$  так, что общее число зарегистрированных частиц  $Q_D$ , или выход рассеяния  $Y$ , от тонкого слоя атомов толщиной  $\Delta t$  равно

$$Y = \sigma(\theta)\Omega QN\Delta t, \quad (3.21)$$

где  $Q$  – измеренное число падающих частиц,  $N\Delta t$  – число атомов в одном слое вещества мишени, приходящееся на единицу площади (в атомах/см<sup>2</sup>).

Для более толстых слоев или для массивных мишеней налетающие частицы могут рассеиваться на любой глубине  $t$ , что приводит к непрерывному виду спектра в области низких энергий. Выход рассеяния для слоя толщиной  $\Delta t$ , расположенного на глубине  $t$ , задается (в случае  $\theta = 180^\circ$ ) выражением



**Рис. 3.8.** Спектр обратного рассеяния для ионов гелия с начальной энергией  $E_0 = 1,4$  МэВ, налетающих на толстый образец из золота. Штриховая линия – результаты расчета по (3.25), нормированные на результаты эксперимента при энергии 1,3 МэВ.

$$Y(t) = \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E(t)} \right)^2 N Q \Omega \Delta t, \quad (3.22)$$

где  $E(t)$  – энергия частицы на глубине  $t$  (3.18),  $N$  – плотность атомов. В экспериментах по обратному рассеянию измеряется спектр частиц, имеющих энергию  $E_1$ . Чтобы из (3.22) получить спектральное распределение  $YE_1 d(E_1)$  для измеряемой энергии  $E_1$ , заметим, что  $E(t)$  является промежуточной энергией между  $E_0$  и  $E_1$ . Если обозначить потерю энергии на участке траектории «на входе», как  $\Delta E_{in}$ , то  $\Delta E_{in} = E_0 - E_1$ , а если  $\Delta E_{out}$  – потеря энергии на участке траектории «на выходе», то  $\Delta E_{out} = KE(t) - E_1$ . Их отношение равно

$$A = \frac{\Delta E_{out}}{\Delta E_{in}} = \frac{KE(t) - E_1}{E_0 - E_1} \approx \frac{dE/dx|_{out}}{dE/dx|_{in}}. \quad (3.23)$$

Значение этого отношения приблизительно постоянно для слабо изменяющихся значений потерь энергии, как, например, в случае рассеяния 2,0 МэВ ионов гелия. Следовательно, энергия  $E$  на глубине  $t$  будет равна

$$E(t) = \frac{E_1 + AE_0}{K + A}. \quad (3.24)$$

Значение константы  $A$  может быть явно определено, однако для мишени, состоящей из атомов тяжелых элементов, для которой выполняется  $K \cong 1$  и  $A \cong 1$ , величина  $E(t) \cong (E_0 + E_1)/2$  и

$$Y(E_1) \propto \frac{1}{(E_0 + E_1)^2}. \quad (3.25)$$

Такая форма спектра изображена на рис. 3.8 для начальной энергии  $E_0 = 1,4$  МэВ.

Форму спектра обратного рассеяния и профили глубины можно получить с помощью компьютерных программ (например, RUMP, Doolittle, 1985), которые используются как при моделировании эксперимента, так и при анализе результатов данных POP. Компьютерное моделирование амплитуды и ширины выходного сигнала, например, может быть полезно при выборе правильной конфигурации установки и геометрии рассеяния.

### 3.7. Получение распределений по глубине с помощью резерфордовского рассеяния

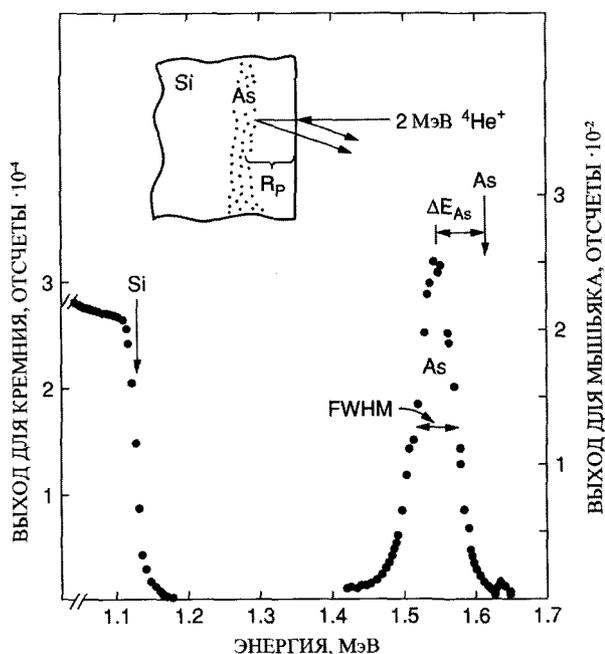
Потери энергии легких быстрых ионов с энергией в диапазоне МэВ следуют хорошо установленным закономерностям. Значения  $dE/dx$  или  $\epsilon$  могут быть использованы для получения профилей распределения состава по глубине из энергетических спектров обратно рассеянных частиц или частиц, испускаемых в ре-

зультате ядерных реакций. Рассмотрим этот метод на примере спектров обратного рассеяния для имплантированной Si подложки и для тонкой пленки на кремнии.

Для малых концентраций примеси ( $\leq 1\%$  атомов) энергия торможения определяется основным составом мишени. Рис. 3.9 показывает спектр мышьяка, имплантированного в кремний. Преобразование энергии в глубину задается формулой 3.20, в которой  $K = K_{As}$ , а  $dE/dx$  используется для кремния. Сдвиг  $\Delta E_{As}$  указывает на то, что мышьяк имплантирован на некоторую глубину от поверхности кремниевой мишени.

Верхняя часть рис. 3.10 показывает пленку из Ni толщиной 100 нм на Si. Почти весь пучок ионов гелия проникает в мишень на глубину в несколько микрон, прежде чем он останавливается. Частицы, рассеянные внешней поверхностью Ni, имеют энергию, определяемую кинематическим соотношением  $E_1 = E_0 K$ , где кинематический фактор  $K$  для ионов  ${}^4\text{He}^+$ , рассеянных назад на угол  $170^\circ$  в лабораторной системе отсчета, составляет 0,76 для никеля и 0,57 для кремния.

Когда частицы перемещаются в твердом теле, они теряют свою энергию вдоль траектории движения со скоростью около 640 эВ/нм (полагая плотность никеля равной 8,9 г/см<sup>3</sup>). При анализе тонких пленок с хорошим приближением можно считать потери энергии линейно зависящими от толщины. Таким образом, частица с начальной энергией 2 МэВ должна потерять 64 КэВ, достигнув границы раз-



**Рис. 3.9.** Спектр обратного рассеяния ионов гелия с энергией 2,0 МэВ на кристалле кремния, имплантированного ионами мышьяка с энергией 250 кэВ при общей дозе  $1,2 \cdot 10^{15}$  ионов/см<sup>2</sup>. Вертикальными стрелками отмечены энергии частиц, рассеянных на атомах  ${}^{28}\text{Si}$  и  ${}^{75}\text{As}$  на поверхности образца

дела Ni – Si. Сразу после рассеяния от этой границы раздела частицы, испытавшие рассеяние от Ni, будут иметь энергию 1477 КэВ, как это следует из выражения  $K_{Ni}$  ( $E_0 - 64$ ). На участке траектории при движении из мишени частицы будут иметь несколько другие потери энергии из-за зависимости процесса потерь от величины энергии, в рассматриваемом случае это будет 690 эВ/нм. При выходе за пределы поверхности ионы  ${}^4\text{He}^+$ , рассеянные атомами никеля на границе раздела, будут иметь энергию 1402 КэВ. Общая разность энергий  $\Delta E$  для частиц, рассеянных на внешней поверхности и на границе раздела, составляет 118 КэВ, что можно также получить и из (3.20).

Обычно, интерес представляют либо продукты реакции, либо профили внутренней диффузии; на нижней части рис. 3.10 схематично показан случай формирования соединения  $\text{Ni}_2\text{Si}$  в результате реакции Ni с подложкой. После реакции ширина  $\Delta E_{Ni}$  сигнала от никеля немного увеличивается из-за наличия в пленке атомов кремния, дающих вклад в величину потери энергии. На сигнале от кремния появляется ступенька, что соответствует наличию кремния в соединении  $\text{Ni}_2\text{Si}$ . Важно заметить, что отношение амплитуд сигналов от Ni и Si,  $H_{Ni}/H_{Si}$  в силициде позволяет определить состав этого слоя. В первом приближении выражение для отношения концентраций

$$\frac{N_{Ni}}{N_{Si}} = \frac{H_{Ni} \sigma_{Ni}}{H_{Si} \sigma_{Si}} \cong \frac{H_{Ni}}{H_{Si}} \left( \frac{Z_{Si}}{Z_{Ni}} \right)^2, \quad (3.26)$$

где мы пренебрегли различием поперечных сечений торможения вдоль участка траектории «на выходе» из твердого тела для частиц, рассеянных атомами кремния и никеля. Выход рассеяния атомами кремния и никеля в силициде приблизительно равен произведению амплитуды сигнала на его ширину  $\Delta E$ . Следовательно, более точным приближением для отношения концентраций веществ А и Б, равномерно распределенных внутри пленки, будет

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{H_A \Delta E_A \sigma_B}{H_B \Delta E_B \sigma_A}. \quad (3.27)$$

В случае соединения  $\text{Ni}_2\text{Si}$  разница между значениями, полученными с помощью (3.26) и (3.27), соответствует 5% в определении стехиометрии силицида.

### 3.8. Разрешение потерь энергии по глубине и флуктуации

При помощи спектрометрии обратного рассеяния можно определить изменения в составе образца в зависимости от расстояния до поверхности. В данном разделе мы рассмотрим ограничения, имеющиеся для разрешающей способности по глубине  $\delta t$  в спектрометрии обратного рассеяния. Связь между энергетическим разрешением  $\delta E$ , и разрешением по глубине  $\delta t$  задается (3.20) в виде

$$\delta t = \delta E_1 / [S]. \quad (3.28)$$

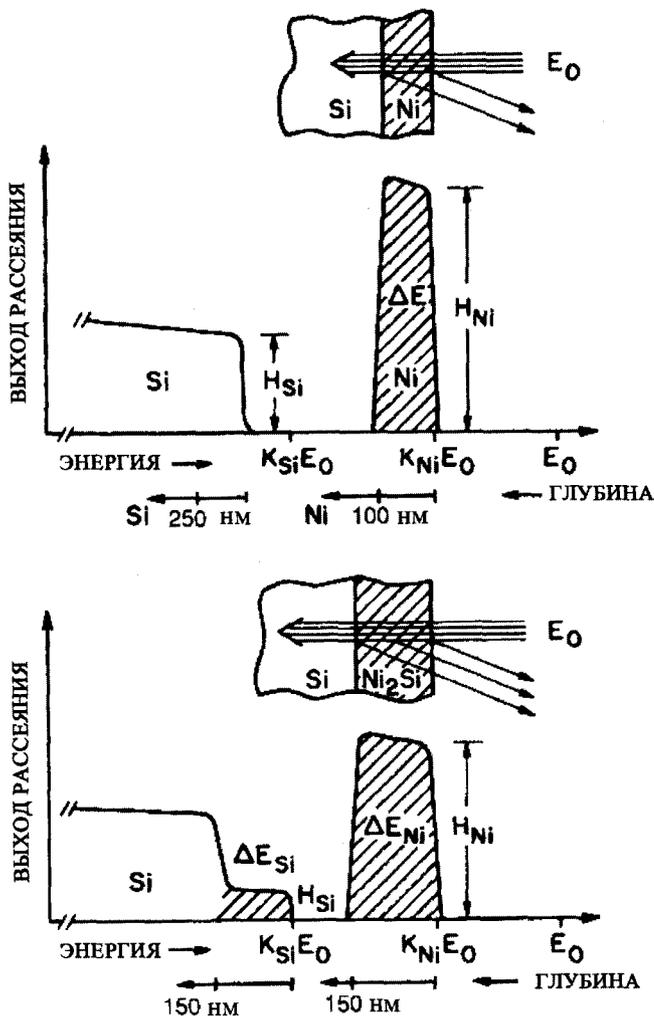


Рис. 3.10. Схематичное изображение спектров обратного рассеяния ионов гелия с энергией в МэВ-диапазоне, падающих: на никелевую пленку толщиной 100 нм, нанесенную на кремний (верхний рисунок), и на сформировавшийся слой  $Ni_2Si$  (нижний рисунок)

### 3.8.1. Метод скользящих углов

Из (3.20а) и (3.28) можно получить следующее выражение для разрешающей способности по глубине:

$$\delta t = \frac{\delta E_1}{K(dE/dx)_{\text{вх}} + \frac{(dE/dx)_{\text{вых}}}{|\cos \theta|}} \quad (3.29)$$

Это уравнение соответствует случаю образца с плоской ровной поверхностью, нормальном падении пучка и рассеяния на угол  $\theta$ . Для заданной разрешающей способности детектора по энергии наилучшая чувствительность к изменениям по глубине достигается при максимальном увеличении потерь энергии, связанных с рассеянием в образце на некоторой глубине. Вообще говоря, это достигается использованием методики скользящих углов регистрации пучка, что увеличивает длину пути частицы, а, следовательно, и доводит до максимума потери энергии. Из (3.29) следует, что разрешающая способность улучшается при наблюдении рассеяния под углами, близким к  $90^\circ$ , при которых  $\cos\theta$  стремится к нулю. При такой геометрии наблюдаемое разрешение по глубине достигало порядка 2 nm с использованием стандартных полупроводниковых детекторов. Необходимо принимать во внимание три фактора, влияющих на возможность повышения разрешающей способности с помощью метода скользящих углов:

1. *Конечный угол захвата детектора.* В любой используемой системе детектор обладает конечным углом захвата, что приводит к уширению величины угла рассеяния, задаваемого геометрией эксперимента. Обычная конфигурация для метода выходных скользящих углов представляет собой щелевидную диафрагму, задающую угол расположения детектора, с шириной 1 мм в плоскости рассеяния и с высотой 1 см, расположенную перпендикулярно плоскости рассеяния, т. е. с общей площадью 0,1 см<sup>2</sup>. Если такой детектор располагается на расстоянии 6 см от мишени, то возникает дополнительная неопределенность в нахождении угла рассеяния, равная приблизительно  $1^\circ$ . Когда угол скользящего падения существенно меньше  $5^\circ$  это приводит к заметному уширению. Уменьшение угла захвата детектора практически невозможно, если учесть величину суммарного заряда (или времени), необходимую для проведения эксперимента.

2. *Шероховатость поверхности.* При анализе элементного состава неизвестного образца одним из наиболее трудно учитываемых параметров является шероховатость его поверхности. Тем не менее, понятно, что шероховатость поверхности налагает ограничения на любую методику скользящих углов. Отметим, что материалы типа полированного полупроводника обычно имеют чрезвычайно ровную поверхность в пределах нескольких градусов, что делает их вполне подходящими для исследования этими методами. В целом, именно шероховатость поверхности задает конечный предел для разрешающей способности по глубине, даже если углы захвата чрезвычайно малы.

3. *Флуктуации.* Влияние этого фактора обсуждается в следующем разделе.

### 3.8.2. Флуктуации потерь энергии

Разрешающая способность по энергии обычно определяется двумя вкладками: разрешением  $\delta E_d$  детектора и флуктуациями энергии  $\delta E_s$ . Если эти два вклада независимы друг от друга и подчиняются статистическому распределению Пуассона, то полное разрешение  $\delta E$ , определяется выражением

$$(\delta E_1)^2 = (\delta E_d)^2 + (\delta E_s)^2. \quad (3.30)$$

Движущаяся в среде быстрая частица теряет энергию, испытывая множество отдельных столкновений. Этот дискретный процесс подвержен статистическим флуктуациям. В результате одинаковые частицы, имевшие одну и ту же начальную скорость, не будут обладать в точности одинаковой энергией после прохождения в однородной среде слоя толщиной  $\Delta t$ . Величина потерь энергии  $\Delta E$  имеет флуктуации. Такое явление называется *флуктуацией (страгглингом) энергии*. Флуктуации величины энергии устанавливают конечное значение для точности, с которой может быть определена потеря энергии, а, следовательно, и предел разрешающей способности по глубине.

Легкие частицы, такие как  $^1\text{H}^+$  или  $^4\text{He}^+$ , в диапазоне энергий порядка МэВ теряют энергию преимущественно при соударениях с электронами атомов мишени, поэтому основным вкладом в разброс величин энергии дают статистические флуктуации этих электронных взаимодействий. Распределение величин потерь энергии  $\Delta E$  для большого количества частиц, проходящих через фольгу, дает распределение, которое имеет приблизительно Гауссову форму, если  $\Delta E$  мало по сравнению с энергией падающих частиц  $E_0$ . В случае такой Гауссовой формы распределения вероятность обнаружения потерь энергии между  $\Delta E$  и  $\Delta E + d\Delta E$  составляет

$$P(\Delta E)d\Delta E = \frac{\exp[-\Delta E^2/2\Omega_B^2]}{(2\Omega_B^2\pi)^{1/2}} d\Delta E,$$

где  $\Omega_B^2$  – среднеквадратичное отклонение. Если принять  $d\sigma$  равным поперечному сечению перехода энергии  $T$  в фольге толщиной  $t$ , содержащей  $n$  электронов в кубическом сантиметре, тогда, по аналогии с формулой 3.5, получим

$$\Delta E = nt \int T d\sigma,$$

и

$$\Omega_B^2 = nt \int T^2 d\sigma. \quad (3.31)$$

Из (3.3) и (3.4) имеем

$$d\sigma = \frac{2\pi Z_1^2 e^4}{mv^2 T^2} dT,$$

следовательно,

$$\Omega_B^2 = \frac{2\pi Z_1^2 e^4 nt}{mv^2} (T_{max} - T_{min}),$$

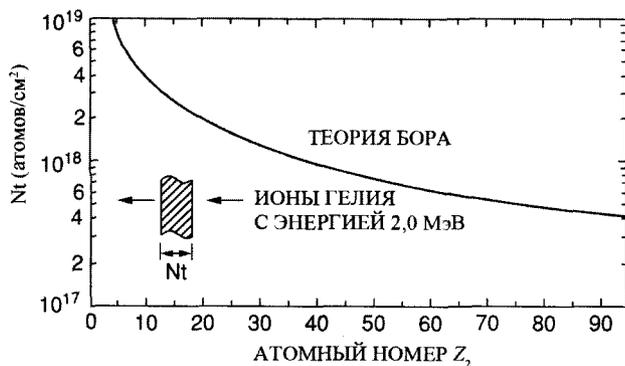
где  $T_{max} = mv^2$ , а  $T_{min} = I$ . Для быстрых частиц  $T_{max} \gg I$  и  $n = NZ_2$ , откуда следует выражение

$$\Omega_B^2 = 4\pi Z_1^2 e^4 N Z_2 t, \quad (3.32)$$

которое часто называется *формулой Бора для флуктуации (страгглинга) потерь энергии*. Для вычисления разрешающей способности (3.30) заметим, что полная ширина на половине максимума в  $2(2\ln 2)^{1/2}$  раза превышает стандартное отклонение, т.е.  $\delta E_s = 2,45\Omega_B$ .

Теория Бора предсказывает, что флуктуация потерь энергии не зависит от энергии падающих частиц, но растет как квадратный корень из величины плотности электронов, приходящейся на единицу поверхности мишени,  $NZ_2t$ . Величина  $\Omega_B^2/Nt$  для ионов He численно равна  $Z_2$  с точностью 4%, когда выражена в единицах  $10^{-12}$  эВ·см<sup>2</sup>. Правило большого пальца позволяет провести простую оценку толщины материала мишени (в атомах/см<sup>2</sup>), которая приводит, для ионов <sup>4</sup>He энергии 2 МэВ, к разбросу значений (страгглингу) энергии на 15 кэВ для 2MeV <sup>4</sup>He<sup>+</sup>. На рис. 3.11 представлены результаты вычислений флуктуаций энергий для элементов Периодической таблицы. В кремнии, например ( $Z_2 = 14$ ,  $N = 5 \cdot 10^{22}$  атомов/см<sup>3</sup>), прежде, чем флуктуации энергии станут сравнимы с обычным разрешением детектора 15–20 КэВ, можно проанализировать пленку толщиной 500 нм.

Страгглинг устанавливает фундаментальный предел для разрешения по глубине, достижимый с помощью измерений потерь энергии пучков ионов. Поскольку  $\Omega_B^2$  пропорционально  $t$ , страгглинг является функцией глубины проникновения частиц. Для ионов гелия, падающих на слой толщиной  $< 100$  нм, разброс по энергиям мал по сравнению с разрешающей способностью детектора и, следовательно, не влияет на достижимое значение разрешения по глубине. Для значений глубин больше 200 нм флуктуации потерь энергии устанавливают предел разрешения по глубине. Для угла рассеяния 95° (скользящий угол на выходе равен 5°) рассеяние частицы происходит на глубине  $t$  в образце, что соответствует



**Рис. 3.11.** Количество вещества мишени  $Nt$ , необходимого для размытия линий из-за флуктуаций энергии на величину 15 кэВ по ширине на полувысоте линии в эксперименте по обратному рассеянию с разрешающей способностью детектора 21 кэВ по полувысоте линий. В качестве падающих частиц используются ионы <sup>4</sup>He<sup>+</sup> с энергией 2,0 МэВ [Feldman, Mayer, 1986]

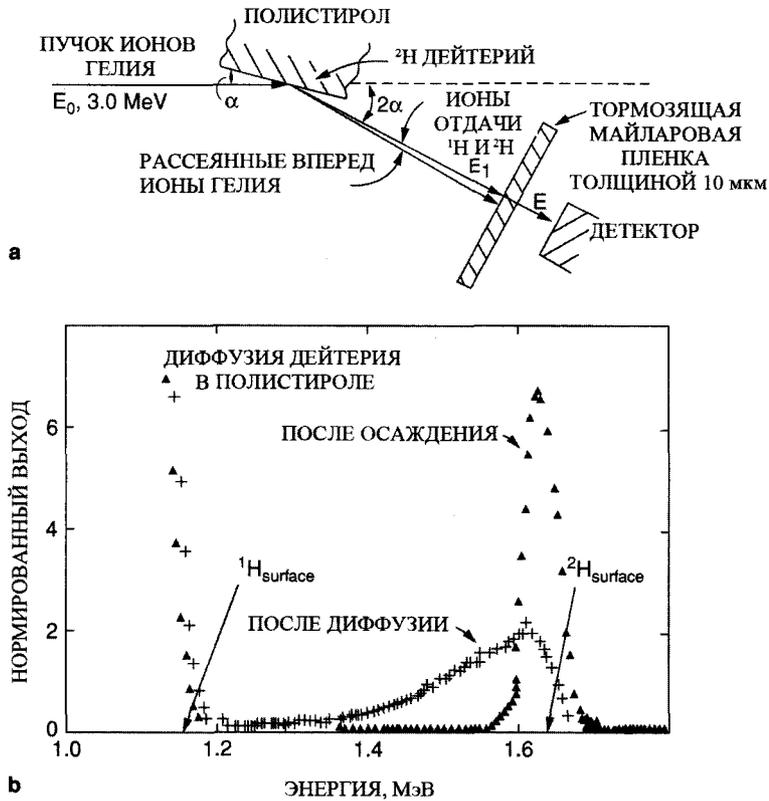
длине траектории, на которой происходит потеря энергии, равной  $10t$ . Поэтому флуктуации потерь энергии, которые вносят вклад в разрешающую способность в обычных экспериментах по обратному рассеянию при глубинах порядка 200 нм, в этом случае становятся существенными уже при глубинах порядка 20 нм. Применение скользких углов позволяет повесить разрешение по глубине только в приповерхностных слоях.

### 3.9. Анализ распределения водорода и дейтерия по глубине

Спектрометрия атомов отдачи, вылетающих вперед (см. раздел 2.9), представляет собой метод для получения неразрушающим образом профилей распределения легких элементов по глубине в твердых телах. В случае геометрии эксперимента, изображенной на рис. 3.12а, этот метод может быть использован для определения концентрации водорода и дейтерия в твердых телах до глубин порядка нескольких микрон с помощью пучков ионов  ${}^4\text{He}^+$  с энергией в несколько МэВ. Метод отдачи вперед аналогичен методу обратного рассеяния, только вместо измерения энергий рассеянных назад ионов гелия измеряются энергии отдачи ядер  ${}^1\text{H}$  и  ${}^2\text{H}$ . Водород легче гелия, поэтому обе частицы после столкновения вылетают вперед. Перед детектором помещается пленка из лавсана (майлара) толщиной  $\approx 10$  мкм, чтобы задержать интенсивный поток рассеянных ионов гелия, но, при этом, пропустить ионы водорода. Энергия торможения для ионов водорода значительно меньше по сравнению с той, которая необходима для ионов гелия (рис. 3.2), поэтому ион водорода энергии 1,6 МэВ, проходя через пленку, потеряет всего 300 КэВ энергии, в то время как ион гелия энергии 3 МэВ будет полностью ею остановлен. Поглотитель из майлара вносит дополнительный разброс по энергии, что, с учетом разрешающей способности детектора, приводит к величине разрешения по энергиям на поверхности объекта, равной примерно 40 КэВ.

Профили глубины определяют по величине потерь энергии падающих ионов гелия вдоль участка траектории на входе (до акта рассеяния) и по величине потерь энергии ионов отдачи  ${}^1\text{H}$  и  ${}^2\text{H}$  вдоль участка траектории на выходе (после рассеяния). Диффузия дейтерия  ${}^2\text{H}$  в полистироле может быть определена по спектрам, аналогичным тем, которые показаны на рис. 3.12б. В этом случае ион  ${}^2\text{H}$ , регистрируемый с энергией 1,4 МэВ, соответствует иону отдачи, появляющемуся при столкновении на глубине 400 нм под поверхностью. Использование спектрометрии атомов отдачи, вылетающих вперед, позволяет определить коэффициенты диффузии водорода и дейтерия в диапазоне значений от  $10^{-12}$  до  $10^{-14}$  см<sup>2</sup>/с, что является трудной задачей для традиционных методов.

В качестве примера измерения глубины рассмотрим слой углеводорода, нанесенный с обеих сторон на свободную алюминиевую пленку толщиной 400 нм (вместо маркеров Au, как на рис. 3.6). Будем использовать симметричную геометрию рассеяния, при которой образец наклонена под углом  $\alpha$  к пучку, детектор расположен под углом  $2\alpha$ , так что длина пути до задней поверхности пленки



**Рис. 3.12.** (а) Геометрия эксперимента для анализа распределения  $^1\text{H}$  и  $^2\text{H}$  по глубине твердого тела методом спектрометрии атомов отдачи, вылетающих вперед. (б) Спектры отдачи атомов дейтерия в полистироле до и после диффузии при температуре  $170^\circ$  в течении 1 часа. Первоначально образец представлял собой двухслойную пленку: слой дейтеро-содержащего полистирола толщиной 12 нм, нанесенный на пленку из полистирола с большим молекулярным весом ( $M_w = 2 \cdot 10^7$ )

(толщина образца  $t$ ), имеет одно и то же значение  $t/\sin\alpha$  как для налетающего иона гелия, так и для вылетающего протона. Ионы водорода, выбиваемые с передней поверхности, будут иметь энергию  $E_2 = K'E_0$ , где  $K' = 0,480$  для  $2\alpha = 30^\circ$  (2.7'), где за  $K'$  обозначен кинематический фактор отдачи). Ионы водорода, выбиваемые с задней поверхности на глубине  $t$ , будут иметь энергию  $E_2(t)$ , равную

$$E_2(t) = K'E_0 - K'\Delta E_{\text{He}} - \Delta E_{\text{H}}, \quad (3.33)$$

где  $\Delta E_{\text{He}}$  – потери энергии ионами гелия на траектории входа и  $E_{\text{H}}$  – потеря энергии ионами водорода на траектории выхода:

$$\Delta E_{He} = \frac{dE}{dx} \Big|_{He} \frac{t}{\sin \alpha'}$$

$$\Delta E_H = \frac{dE}{dx} \Big|_H \frac{t}{\sin \alpha'}$$

где  $dE/dx|_{He}$  определяется при энергии  $E_0$ ,  $dE/dx|_H$  – при энергии  $E_2$ , или для простоты  $K'E_0$ .

Ширина энергетического спектра для частиц, выбиваемых с передней и с задней поверхностей, равна

$$\Delta E = \frac{t}{\sin \alpha} \frac{dE}{dx} \Big|_{He} \left\{ K' + \frac{dE}{dx} \Big|_H / \frac{dE}{dx} \Big|_{He} \right\}, \quad (3.34)$$

где отношение энергий торможения около 1/6. Для алюминиевой пленки толщиной 400 нм ширина  $\Delta E$  для ионов водорода, выбиваемых с передней и с задней поверхностей, равна приблизительно 250 КэВ в случае использования 2 МэВ ионов гелия. Эта ширина спектра достаточно велика для успешного применения спектрометрии атомов отдачи, выбиваемых вперед, для изучения примесей водорода. Распределение водорода по глубине может быть получено из анализа ядерных реакций (см. главу 13) или с помощью масс-спектрологии вторичных ионов, которая будет рассмотрена в следующей главе.

### 3.10. Пробег ионов водорода и гелия

Анализ профилей глубины водорода с помощью спектроскопии атомов отдачи, вылетающих вперед (раздел 3.9) требует использования майларовой пленки, задерживающей рассеянные ионы гелия, но пропускающей в детектор ионы водорода (рис. 3.12а). Пленки из майлара также используются в радиационном экспресс-анализе с помощью ядерных реакций (см. главу 13) для предотвращения попадания в детектор упруго рассеянных частиц (см. рис. 13.11). В данном разделе мы рассмотрим пробеги ионов водорода и гелия в твердых телах.

Явление проникновения альфа-частиц и протонов в твердые тела было предметом значительного интереса в 1930-е. Энергии этих заряженных частиц можно определить по величине их поглощения в веществе, в частности в воздухе. Такие измерения были проведены размещая коллимированный источник  $\alpha$ -частиц в воздухе на подвижной платформе, с помощью которой можно было изменять расстояние до детектора. Число зарегистрированных  $\alpha$ -частиц оставалось практически постоянным с увеличением расстояния между источником и детектором вплоть до некоторой величины  $R$ , а затем число падало нуля. Расстояние  $R$  является длиной пробега частиц. Можно установить зависимость  $R$  от начальной энергии частиц; например, средняя длина пробега  $\alpha$ -частиц с энергией 5,3 МэВ (испущенных  $^{210}\text{Po}$ ) в воздухе равна примерно 3,8 см, а с энергией 8,78 МэВ (испущенных  $^{212}\text{Po}$ ) – 6,9 см.

В этом разделе рассматривается торможение заряженных частиц с энергиями 1–5 МэВ (протонов, дейтронов и  $\alpha$ -частиц) в пленках. При этом используются различные аппроксимации, применяемые при оценках длин пробегов  $\alpha$ -частиц в воздухе. Пробег  $R$  частицы задается выражением

$$R = \int_0^{E_0} \left( \frac{dE}{dx} \right)^{-1} dE, \quad (3.35)$$

где  $E_0$  – начальная кинетическая энергия,  $dE/dx$  – потеря энергии на единицу пути. Для быстрых нерелятивистских частиц, для которых преобладают электронные потери энергии, темп потерь энергии дается формулой 3.10.

Для наших целей пробеги частиц можно найти в работах Northcliffe и Schilling (1970), а также Ziegler (1977). Используя скорость в качестве параметра, длина пробега может быть пересчитана в виде

$$R = \frac{M_1}{Z_1^2} F(v), \quad (3.36)$$

где  $F(v)$  – функция скорости. Данное выражение не является точным, так как в нем не учтено явление нейтрализации в конце пробега и несколько других поправок. Однако во многих случаях, исключая случай очень малых энергий, оно достаточно точное. Из (3.36) следует, что при одинаковых начальных скоростях ионов выполняется равенство  $R(^4\text{He}^+) = R(^1\text{H}^+)$  (см. задачу 3.1).

Соотношения между длиной пробега и энергией для  $\alpha$ -частиц ( $^4\text{He}^+$ ) и протонов ( $^1\text{H}^+$ ) представлены для майлара и кремния на рис. 3.13а. Эти данные показывают, что для  $^4\text{He}^+$  с энергией выше 4 МэВ пробеги равны тем, которые имеют место для протонов при той же скорости [ $E(\text{He})/4$ ]. Пересчет (скейлинг) имеет место только в области энергий, расположенных выше от максимума в зависимостях  $dE/dx$ , показанных на рис. 3.13б. На этих кривых значения  $dE/dx$  при одних и тех же масштабах скоростей ведут себя как  $Z_1^2$ , так что значения для водорода в 4 раза меньше соответствующих значений для гелия.

Майларовая пленка толщиной 10 микрон способна полностью задержать ионы с энергией 2,5 МэВ. Потеря энергии в пленке для протонов с энергией 2,5 МэВ может быть оценена из соотношения пробега и энергии. Пробег протона с энергией 2,5 МэВ в майларе составляет 80 микрон, а пленка толщиной в 70 микрон соответствует пробегу протона с энергией 2,3 МэВ; поэтому на толщине 10 микрон протон с энергией 2,5 МэВ теряет около 0,2 МэВ энергии. Эту оценку можно получить также из рис. 3.13б, заметив, что протон с энергией 2,5 МэВ теряет в майларе 18 КэВ/мкм.

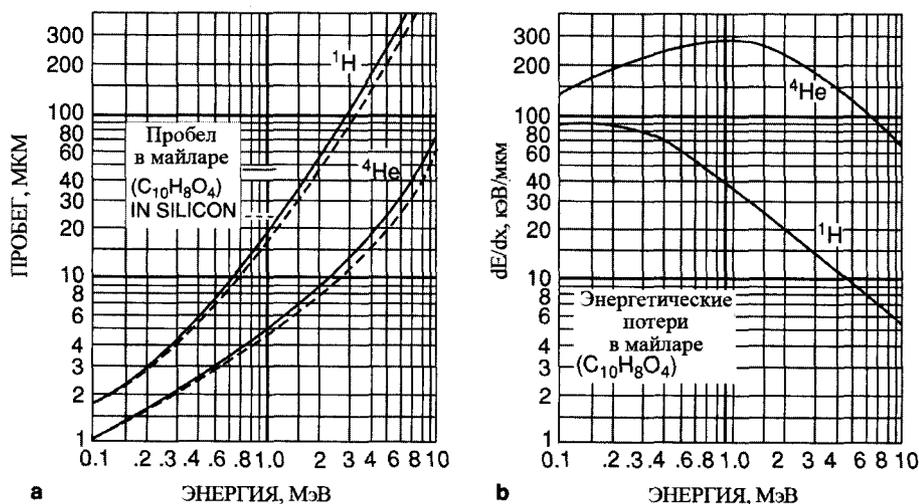


Рис. 3.13. (а) Пробег протонов и ионов гелия в майларе  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$  (сплошная линия) и кремния (штриховая линия). (б) Энергетические потери в майларе, выраженные в единицах кэВ/мкм для протонов и ионов гелия

### 3.11. Распыление и пределы чувствительности

Зависимость поперечного сечения резерфордского обратного рассеяния от  $Z^2$  ясно указывает на высокую чувствительность данного метода к тяжелым элементам. Представляется интересным установить предел чувствительности, т. е. наименьшее количество вещества, которое можно зарегистрировать этим методом.

Ограничение использования методов ионного рассеяния определяется распылением. Распыление представляет собой процесс, в котором быстрые ионы, сталкиваясь с твердым телом, порождают в нем каскад столкновений из-за малоугловых рассеяний на ядрах. Некоторая часть вторичных ионов получает импульс, подходящий по величине и направлению для того, чтобы покинуть твердое тело, что приводит к эрозии материала. Процесс эрозии имеет большое значение для анализа поверхности и полностью описан в главе 4. В случае резерфордского рассеяния эрозия является нежелательным явлением, ограничивающим чувствительность метода. Основной вопрос состоит в том, при каких условиях эрозия материала начнется до завершения измерений. Распыление количественно характеризуется величиной выхода  $Y$ , которая определяется как количество вылетающих из твердого тела атомов, приходящееся на один падающий ион. Ниже мы вычислим предел чувствительности, определяемый процессом распыления.

Рассмотрим тонкий слой вещества (возможно менее одного атомного слоя), содержащего  $N_s$  атомов/см<sup>2</sup>. Выход  $Q_D$  рассеянных ионов задается обычным для резерфордовского обратного рассеяния выражением

$$Q_D = \sigma(\theta)\Omega Q N_s,$$

где  $\sigma\theta$  – дифференциальное сечение рассеяния,  $\Omega$  – телесный угол захвата детектора и  $Q$  – количество налетающих ионов.

Для того же числа налетающих ионов уменьшение количества атомов в слое  $\Delta N_s$  вследствие распыления составляет

$$\Delta N_s = YQ/a, \quad (3.37)$$

где  $a$  – площадь пятна от пучка частиц. Потребуем, чтобы количество вылетевших из-за эрозии атомов не превышало количество атомов в слое

$$\Delta N_s < N_s, \quad (3.38)$$

что дает нам ограничение на  $Q$ :

$$Q < \left( \frac{Q_D a}{Y \sigma(\theta) \Omega} \right)^{1/2}, \quad (3.39)$$

а значения  $N_s$  определяется выражением

$$N_s > \left( \frac{Q_D Y}{\sigma(\theta) a \Omega} \right)^{1/2}. \quad (3.40)$$

Оценивая эту величину, будем использовать величины, стандартные для слоя золота ( $Z = 79$ ):  $\sigma(\theta)$ , поперечное сечение рассеяния под углом  $170^\circ$  ионов гелия с энергией 2 МэВ равно  $10^{-23}$  см<sup>2</sup>/стерадиан;  $\Omega$  – телесный угол захвата, соответствующий детектору площадью 1 см<sup>2</sup> удаленному на расстояние 5 см от мишени, равен  $4 \cdot 10^{-2}$  стерадиан;  $Y$  – выход распыления равен  $10^{-3}$  (см. главу 4);  $Q$  – площадь поперечного сечения зондирующего пучка равна  $10^{-2}$  см<sup>2</sup>; и  $Q_D$  – минимальное число отсчетов, необходимое для статистически достоверных измерений, произвольно выбрано как  $10^2$ . При этих значениях минимальная толщина слоя составляет  $5 \cdot 10^{12}$  атомов золота на 1 см<sup>2</sup> площади поверхности, что эквивалентно 1/1000 монослоя. Пользуясь полученными выражениями, можно заметить, что параметры рассеяния и геометрия эксперимента могут быть подобраны многочисленными способами, чтобы повысить чувствительность метода. На основании опытных данных можно предположить, что абсолютный предел чувствительности, который может быть реализован в наиболее благоприятном случае тяжелых рассеивающих атомов, составляет около  $5 \cdot 10^{11}$  атомов/см<sup>2</sup>. При этом требуемая для этого общая доза облучения не должна превышать предельных значений. (3.39) приводит к дозе облучения, равной  $5 \cdot 10^{13}$  ионов или около 10 мкКл.

### 3.12. Перечень формул и соотношений рассеяния

На протяжении всей книги и, в частности, в главах 2 и 3 были получены и использовались многочисленные кинематические соотношения, выражений для поперечных сечений рассеяния и коэффициента обратного рассеяния. Для удобства читателя эти формулы собраны вместе и представлены в табл. 3.1.

#### Задачи

##### 3.1. Вывести (3.36)

$$R = \frac{M_1}{Z_1^2} F(v),$$

используя равенства  $dE = Mvdv$  и  $dx = mv^2 dE (4\pi Z_1^2 e^4 n \ln(2mv^2/I))^{-1}$ , и оценить пробег дейтрона с энергией 1,0 МэВ в кремнии, пользуясь (3.36) и рис. 3.13.

##### 3.2. Используя (3.10),

- Оценить  $dE/dx$  (в единицах эВ/нм) для ионов гелия с энергией 1 МэВ в кремнии.
- Результат перевести в единицы эВ/( $10^{15}$  атомов/см<sup>2</sup>) и сравнить полученный результат с представленным в Приложении 3.
- Оценить  $dE/dx$  (в единицах эВ/нм) для ионов углерода с энергией 4 МэВ в кремнии.

##### 3.3. Показать, что максимальная энергия торможения дается

$$E = \frac{MZ_2 I_0}{4m} e,$$

где  $e = 2,718$  и  $I_0 = 10$  эВ. Вычислить значение данного выражения для ионов гелия в кремнии.

##### 3.4. Изобразить спектр обратного рассеяния ( $\theta = 170^\circ$ ) для ионов гелия с энергией 2,0 МэВ, ожидаемый для следующих случаев:

- образец Si содержит 1% равномерно распределенной примеси золота;
- образец Au содержит 1% равномерно распределенной примеси кремния;
- образец Si покрыт 100 нм пленкой из платины;
- образец Si покрыт 100 нм пленкой из соединения PtSi.

На всех спектрах указать величину энергии, соответствующую переднему краю (а для тонких пленок и концу) спектральных особенностей, и относительную высоту пиков.

##### 3.5. В случае геометрии рассеяния, изображенной на рис. 3.12а, определить ширину энергетического спектра атомов отдачи водорода в майларовой мишени толщиной 200 нм. Использовать величину потерь энергии в майларе, приведенную на рис. 3.13. Пренебречь влиянием тормозящей фольги перед детектором.

Табл. 3.1

## Краткий перечень формул и соотношений рассеяния

Энергия рассеянной частицы в лабораторной системе отсчета, кинематический фактор  $K_{M_2}$

$$\sigma(\theta) = \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \left[ \sin^{-4} \frac{\theta}{2} - 2 \left( \frac{M_1}{M_2} \right) + \dots \right]$$

Энергия ядра отдачи в лабораторной системе отсчета

$$E_2/E_0 = 1 - E_1/E_0 = \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cos^2 \phi; \phi < \pi/2$$

Угол отскока в лабораторной системе отсчета

$$\phi = \frac{1}{2}(\pi - \theta_c); \sin \phi = \left( \frac{M_1 E_1}{M_2 E_2} \right)^{1/2} \sin \theta; \tan \theta = \frac{\sin 2\phi}{M_1/M_2 - \cos 2\phi}$$

Угол рассеяния в системе центра масс

$$\cos \theta_c = 1 - 2 \cos^2 \phi$$

Энергия рассеянной частицы в системе центра масс

$$\frac{E_1}{E_0} = \frac{M_2 - M_1}{M_2 + M_1}, \theta = 90^\circ; \quad \frac{E_1}{E_0} = \left( \frac{M_2 - M_1}{M_2 + M_1} \right)^2, \theta = 90^\circ$$

Резерфордское поперечное сечение рассеяния

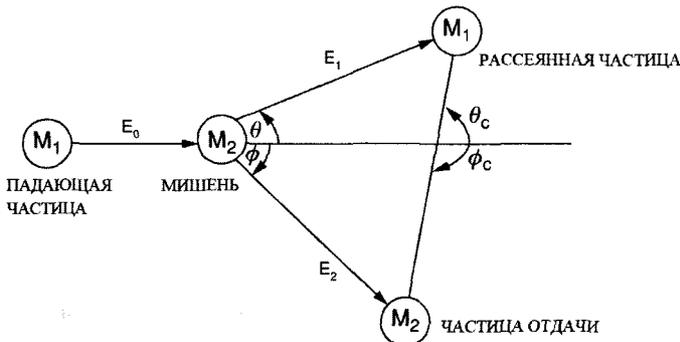
$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_c} \right)^2 \left[ \frac{1}{\sin^4 \theta_c / 2} \right]$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_0} \right)^2 \left[ \sin^{-4} \frac{\theta}{2} - 2 \left( \frac{M_1}{M_2} \right) + \dots \right]; M_1 < M_2$$

Коэффициент энергетических потерь обратного рассеяния S

$$\Delta E = \Delta t [S]$$

при нормальном падении

$$[S] = \Delta t \left[ K \frac{dE}{dx} \Big|_E + \frac{1}{|\cos \theta|} \frac{dE}{dx} \Big|_{KE} \right]$$


$M_1, Z_1$  – масса и заряд падающей частицы

$M, Z$  – масса и заряд атома мишени

$\theta, \phi$  – угол рассеяния и угол отскока в лабораторной системе отсчета

$\theta_c, \phi_c$  – угол рассеяния и угол отскока в системе центра масс

$E_1, E_2$  – энергия падающей частицы и атома мишени в лабораторной системе отсчета после рассеяния

$E_0$  – энергия падающей частицы в лабораторной системе отсчета

$E = E_0 M / (M_1 + M)$  – энергия падающей частицы в системе центра масс

$\frac{dE}{dx} \Big|_{in}, \frac{dE}{dx} \Big|_{out}$  – скорость потерь энергии на траекториях входа и выхода

3.6. Аналогично (3.20) определить коэффициент энергетических потерь  $S$  обратного рассеяния в случае наклонного падения пучка; угол падения равен  $\theta_1$  по отношению к нормали, угол рассеяния равен  $\theta_2$ .

3.7. Ионы с энергией 2,0 МэВ рассеиваются пленкой из  $\text{SiO}_2$  толщиной 200 нм назад на угол  $180^\circ$ .

(а) Изобразить спектр обратного рассеяния, указывая энергии, соответствующие спектральным особенностям.

(б) Полагая тормозную способность независимой от энергии частицы, показать, что отношение ширины спектра рассеяния на атомах кислорода и кремния определяется выражением

$$(K_{\text{Si}} + 1)/(K_0 + 1),$$

где  $K$  – кинематический фактор.

(в) Получить точное значение отношения, указанного в предыдущем пункте, учитывая наличие зависимости потерь от энергии частицы. Оценить величину отношения и сравнить результат с полученным в предыдущем пункте.

(г) Получить уравнение и сделать численную оценку для значения амплитуды пиков Si и O через энергию торможения, стехиометрию и поперечное сечение.

(д) Дано соединение  $\text{Si}_x\text{O}_y$  неизвестной стехиометрии. Вывести выражение для отношения высот через поперечные сечения рассеяния, энергию торможения для элементов, и  $x/y$ . (Подсказка: выразить энергию торможения через  $x$  и  $y$ , используя правило Брэгга).

3.8. Пусть флуктуации энергии при измерениях обратного рассеяния задаются выражением  $\Omega_{\text{tot}}^2 = (K\Omega_{\text{B}}|_{\text{in}})^2 + (K\Omega_{\text{B}}|_{\text{out}})^2$ .

Вычислить величину флуктуации энергии в сигнале POP, получаемом с использованием пучка ионов гелия с энергией 2,0 МэВ ( $\theta = 180^\circ$ ), для тонкого слоя  $\text{Cg}$  нанесенного на Al пленку толщиной 400 нм. Какова полная ширина сигнала, если разрешение детектора составляет 15 КэВ? Какой толщине алюминиевой пленки это соответствует?

## Литература

1. H. N. Anderson and J. F. Ziegler, *Hydrogen Stopping Power and Ranges in All Elements* (Pergamon Press, New York, 1977).
2. W. K. Chu, J. W. Mayer, and M. A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry* (Academic Press, New York, 1978).
3. R. D. Evans, *The Atomic Nucleus* (McGraw-Hill Book Co., New York, 1955).
4. I. Kaplan, *Nuclear Physics* (Addison-Wesley, Reading, MA, 1964).
5. R. B. Leighton, *Principles of Modern Physics* (McGraw-Hill Book Co., New York, 1959).
6. L. C. Northcliffe and R. F. Schilling, "Range and Stopping Power Tables for Heavy Ions," *Nucl. Data Tables* 7(3–4), 733 (1970).

7. F. K. Richtmyer, E. H. Kennard, and J. N. Cooper, *Introduction to Modern Physics*, 6th ed. (McGraw-Hill Book Co., New York, 1978).
8. J. F. Ziegler, *Helium Stopping Powers and Ranges in All Elements* (Pergamon Press, New York, 1977).
9. L. R. Doolittle, *Nucl. Intr. and Meth.*, B9, 349 (1985).
10. L. C. Feldman and J. W. Mayer, *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis* (Prentice Hall, NJ, 1986).

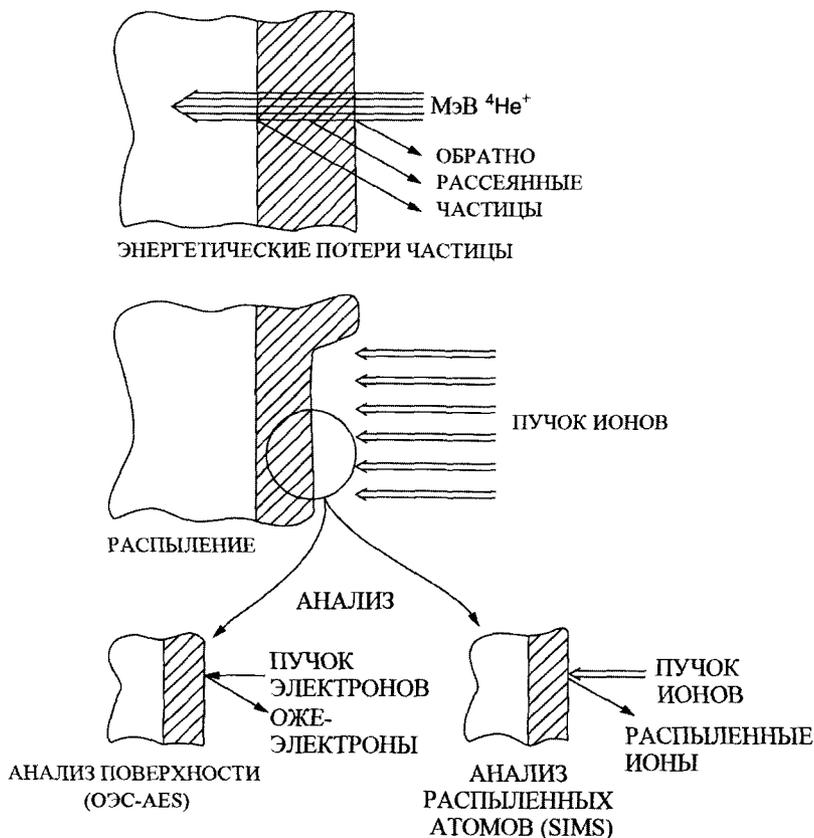
## ГЛАВА 4

### Профили распыления и масс-спектроскопия вторичных ионов

#### 4.1. Введение

В данной главе рассматривается процесс эрозии образца в результате его бомбардировки частицами высоких энергий. В ходе этого процесса, называемого *распылением*, атомы, расположенные на поверхности мишени, удаляются в результате столкновений между налетающими частицами и атомами приповерхностных слоев твердого тела. Распыление обеспечивает основу для определения изменения состава по глубине с помощью методов анализа поверхности – либо посредством анализа атомов, оставшихся на поверхности после распыления, с помощью электронной спектрометрии, либо посредством анализа распыленного вещества. В этом разделе описана масс-спектроскопия вторичных ионов (ВИМС-SIMS), являющаяся одной из наиболее распространенных методик анализа распыленного материала.

В предыдущих разделах рассматривались вопросы энергии и количества (или выхода) рассеянных на мишени частиц. Спектрометрия резерфордовского обратного рассеяния (РОР-RBS) с использованием ионов гелия с энергиями порядка нескольких МэВ позволяет получить информацию о распределении состава по глубине из анализа потерь энергии вдоль траекторий ионов до (на входе) и после (на выходе) рассеяния в образце (рис. 4.1). С помощью других методов анализа возможна идентификация только атомов, расположенных на поверхности материалов. Например, толщина слоя, доступная для анализа с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС-XPS) и Оже-спектроскопии (ОЭС-AES), может быть всего 1–2 нм. Для использования этих методов, чтобы определить профиль изменения состава по глубине, необходимо обеспечить контролируемое удаление поверхностного слоя. Такое удаление поверхностного слоя производится при анализе материалов бомбардировкой поверхности тяжелыми ионами низких энергий (0,5–20 кэВ), такими как  $O^+$  или  $Ar^+$ , которые выбивают или распы-



**Рис. 4.1.** Схематичное изображение двух подходов в получении распределений по глубине в тонких пленках. С помощью метода, основанного на измерении потерь энергии частицами, в котором толщина слоя определяется по величине потерь энергии налетающих частиц. И с помощью метода послойного распыления, в котором количество исследуемого вещества определяется выходом продуктов распыления. Состав поверхности может быть определен непосредственно либо методом электронной спектроскопии, либо в результате анализа распыленного вещества

ляют атомы мишени с поверхности. Количество распыленных атомов в расчете на один падающий ион находится в диапазоне от 0,5 до 20 в зависимости от типа ионов, их энергии и материала мишени. После удаления очередного слоя состав поверхности может быть проанализирован одним из методов, обладающих поверхностной чувствительностью, чтобы определить состав вновь образовавшейся поверхности и, в результате, получить профиль изменения атомного состава по глубине. Также можно проанализировать распыленные атомы, обычно в виде

ионизованных частиц, с целью определения состава материала, удаляемого при распылении. Предназначенный для этого метод масс-спектроскопии вторичных ионов (ВИМС-SIMS) широко использовался для получения профилей состава по глубине. Определение состава материала, удаляемого при распылении, также возможно посредством измерения характеристических излучений, испускаемых возбужденными распыляемыми ионами или атомами.

При распылении возникают потери энергии в ходе упругих столкновениях с ядрами атомов (называемые *ядерными потерями энергии*), которые определяют передачу энергии атому на поверхности и его возможное удаление. В случае обратного рассеяния или анализа при помощи ядерных реакций, падающая частица теряет энергию, прежде всего через процесс возбуждения электронов и ионизацию в ходе неупругих столкновений с электронами атомов (такие потери называются *электронными потерями энергии*). С хорошей точностью можно полагать, что электронные и ядерные потери энергии могут рассматриваться отдельно и независимо друг от друга. В главе 3 рассмотрены электронные потери энергии и показано, что величина ядерных потерь мала. В режиме распыления, тем не менее, именно ядерные потери энергии играют определяющую роль.

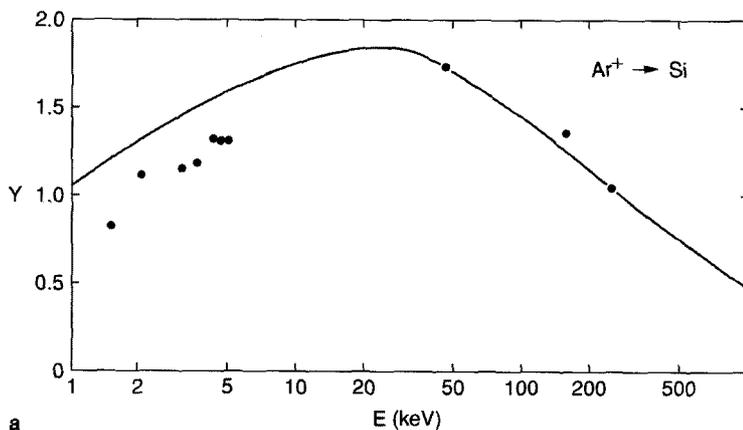
#### 4.2. Общие понятия о процессе распыления ионной бомбардировкой

Ионная бомбардировка ведет к разрушению поверхности твердых тел. Скорость эрозии характеризуется, главным образом, величиной выхода продуктов эрозии, определяемого следующим образом:

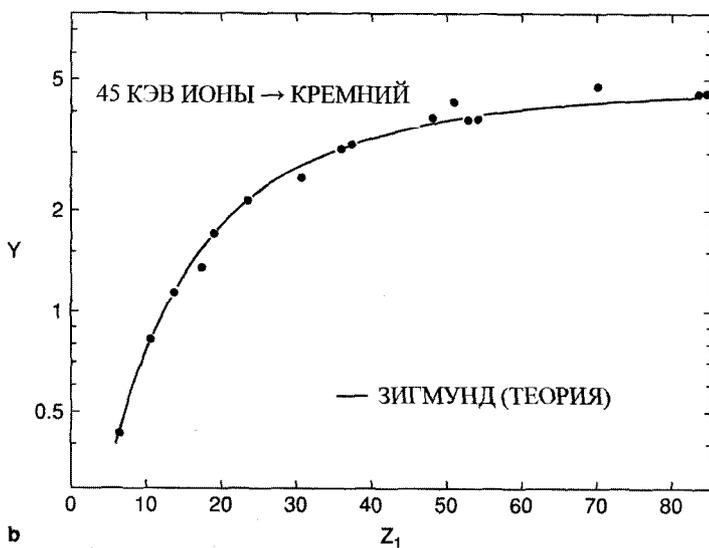
$$Y = \text{выход распыления} = \frac{\text{число испущенных атомов}}{\text{число падающих частиц}}. \quad (4.1)$$

Выход продуктов распыления зависит от структуры и состава материала мишени, параметров пучка ионов и геометрии эксперимента. Измеряемые значения  $Y$  охватывают диапазон в семь порядков; однако для ионов средней массы с энергией в несколько кэВ, представляющих наибольший интерес в изучении распределений по глубине, значения  $Y$  лежат в пределах от 0,5 до 20. Выход распыления в случае легких ионов энергий порядка нескольких МэВ для большинства материалов составляет порядка  $10^{-3}$ . Следовательно, типичный анализ с помощью Резерфордского обратного рассеяния будет приводить к распылению только малой части монослоя (см. раздел 3.11).

Теория позволяет точно предсказать величину выхода распыления для веществ, в состав которых входит только один элемент. На рис. 4.2 представлены зависимости значений выхода распыления  $Y$  кремния от энергии и атомного номера падающих на образец частиц. Экспериментальные значения находятся в хорошем согласии с расчетной кривой (сплошная линия на графике), приведенной в работе Sigmund (1981), и определяются механизмами потерь энергии в результате ядерных процессов и перераспределения этих потерь среди большого числа атомов,



a



b

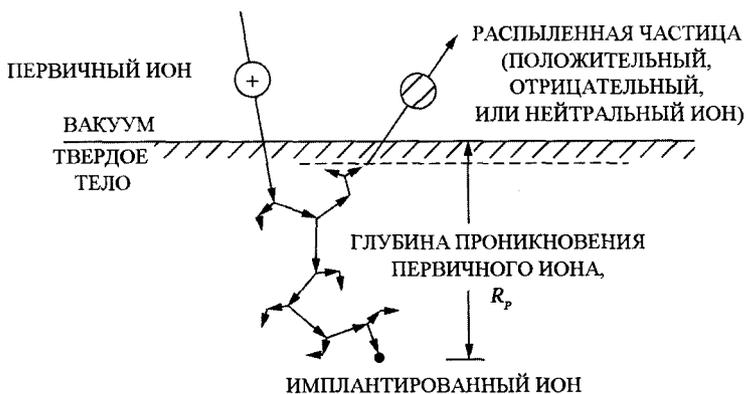
**Рис. 4.2.** (а) Зависимость выхода распыленного кремния от энергии ионов аргона; (б) зависимость выхода распыленного Si от атомного номера ионов. Сплошной линией изображены результаты расчетов Зигмунда, точками помечены результаты из работ Андерсона и Бэя (1981)

участвующих в каскаде столкновений. Для каждой заданной комбинации ион-мишень желательно пользоваться табличными величинами или определять выход распыления экспериментально.

Большое количество обзорных статей и книг по проблеме распыления приводится в списке литературы в конце этой главы.

В процессе распыления атомы выходят из внешних поверхностных слоев. В результате столкновения падающий ион передает энергию атому мишени, который отскакивает с энергией, достаточной для того, чтобы образовывать новые атомы отдачи (см. рис .4.3). Некоторые из этих отскочивших атомов (1-2 атома для ионов Ag с энергией 20 кэВ, бомбардирующих кремний) подходят к поверхности с энергией достаточной для того, чтобы покинуть твердое тело. Именно эти вторичные продукты столкновений составляют большую часть выхода распыления. Например, в случае падения ионов аргона на кремний отскок атома мишени назад по направлению к поверхности запрещен кинематикой, так же, как и обратное рассеяние ионов Ag (см. главу 2). Процесс распыления включает сложную последовательность столкновений (каскад столкновений) с несколькими изменениями направления движения и обменом энергией между большим числом атомов твердого тела. Такой процесс рассеяния может быть промоделирован с помощью компьютера как ряд бинарных столкновений, но получение с помощью такого моделирования зависимости процесса распыления от различных экспериментальных параметров является непростой задачей. Другой подход к решению данной проблемы основан на теории переноса, в которой рассматривается динамика каскада столкновений и рассчитывается полный поток энергии в обратном направлении. Проведение такого расчета лежит за рамками данной книги. Тем не менее, для наиболее важных параметров расчеты будут сделаны на основе концепции ядерных потерь энергии. Очевидно, что самым важным параметром процесса распыления является количество энергии, поглощаемой на поверхности.

Выход продуктов распыления должен быть пропорционален числу смещенных или отскочивших атомов. В случае линейного каскада столкновений, характерного для ионов средней массы (таких как  $Ar^+$ ), число атомов отдачи пропорционально ядерным потерям энергии на единицу толщины. Выход распыления  $Y$



**Рис. 4.3.** Схематичное изображение взаимодействия ионов с твердым телом в процессе распыления

может быть выражен для пучка частиц, падающих перпендикулярно поверхности мишени, как

$$Y = \Lambda F_D(E_0), \quad (4.2)$$

где параметр  $\Lambda$  содержит в себе все свойства материала мишени, включая энергию поверхностной связи, а  $F_D(E_0)$  – плотность поглощаемой на поверхности энергии, зависящая от типа, энергии и направления падающего иона и параметров мишени  $Z_2$ ,  $M_2$  и  $N$ .

Поглощаемая на поверхности энергия может быть представлена в виде

$$F_D(E_0) = \alpha N S_n(E_0), \quad (4.3)$$

где  $N$  – концентрация атомов мишени,  $S_n(E)$  – поперечное сечение ядерного торможения и  $NS_n(E_0) = dE/dx|_n$  – ядерные потери энергии. В этом уравнении  $\alpha$  – поправочный коэффициент, учитывающий угол падения пучка по отношению к поверхности и вклады из-за рассеяний на большие углы, которые до этого не рассматривались. Вычисления выхода распыления проводятся в разделе 4.4.

Определение  $S_n(E)$  основано на величине поперечного сечения передачи энергии атому поверхности мишени. Для энергии падающих ионов порядка кэВ, когда их скорость много меньше скорости Бора, при описании столкновений необходимо учитывать экранирование заряда ядра электронами. Для вычисления выхода распыления сначала необходимо получить выражение для потенциала экранировки в приближении Томаса – Ферми (см. раздел 4.9), а затем вывести на основе потенциала экранировки формулу для поперечного сечения столкновения, чтобы получить поперечное сечение ядерного торможения (см. раздел 4.3).

### 4.3. Ядерные потери энергии

Заряженные частицы, проникающие внутрь твердого тела, теряют энергию в результате: (1) передачи энергии электронам (электронные потери энергии) и (2) передачи энергии атомам вещества (ядерные потери энергии). В обоих случаях взаимодействие в своей основе является кулоновским; для случая электронных потерь оно чисто кулоновское (см. главу 3), в то время как для случая ядерных потерь имеет место экранированный кулоновский потенциал. Эти два явления определяются механизмами, имеющими разные зависимости от энергии – в случае электронных потерь зависимость поперечного сечения от энергии имеет пик при энергиях падающих ионов порядка 0,1–1,0 МэВ для легких частиц; в случае ядерных потерь пик в зависимости поперечного сечения находится при гораздо более низких энергиях частиц, порядка 0,1–10 кэВ. В теории электронные и ядерные потери энергии при проникновении частиц в вещество считаются независимыми друг от друга и просто складываются. Во многих случаях вклад тех или других видов потерь пренебрежимо мал, тогда их просто не принимают во внимание. Распыление вещества определяется количеством энергии, поглощаемой

на поверхности твердого тела посредством механизма ядерных потерь. Передача импульса и энергии атомам твердого тела определяется именно этим процессом, который приводит к образованию вторичных частиц высоких энергий и распылению. В этом разделе дается простое описание ядерных потерь энергии и проводится его сравнение с результатами более сложных рассмотрений. Так же как и в других разделах этой книги, нашей целью будет получение простого математического описания процесса с целью дать более глубокое количественное понимание физики.

При выводе формулы для ядерных потерь энергии используется два основных предположения: (1) наличие простого экранированного кулоновского потенциала и (2) возможность аппроксимации импульса.

Потенциал взаимодействия двух атомов  $Z_1$  и  $Z_2$  может быть записан в форме кулоновского потенциала (см. раздел 4.9), используя  $\chi$  как функцию экранирования

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \chi\left(\frac{r}{a}\right), \quad (4.4)$$

где  $a$  – радиус экранирования Томаса – Ферми для столкновений

$$a = \frac{0,885a_0}{\left(Z_1^{1/2} + Z_2^{1/2}\right)^{2/3}}. \quad (4.5)$$

Для большинства видов взаимодействий значения лежат в пределах от 0,01 нм до 0,02 нм. В качестве функции экранирования возьмем

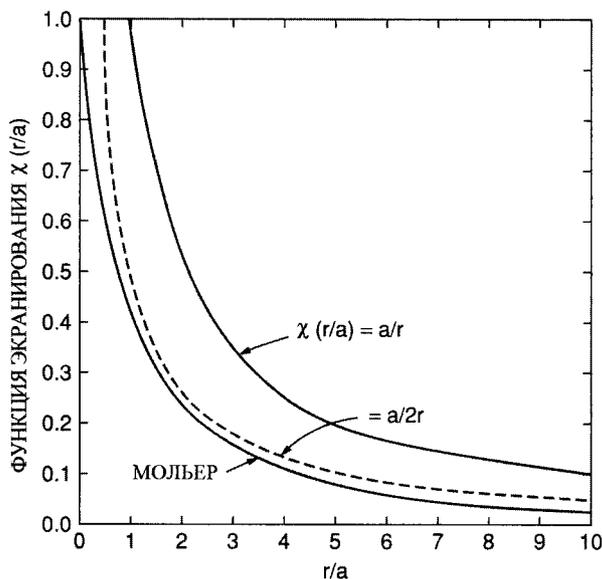
$$\chi(r/a) = a/2r, \quad (4.6)$$

что приводит к выражению для потенциала экранирования

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2 a}{2r^2}. \quad (4.7)$$

Функции экранирования  $a/r$  и  $a/2r$  показаны на рис. 4.4, причем последняя из них в области  $r/a > 1$  близка к более точному потенциалу Мольера. Потенциал  $1/r^2$  не является хорошим приближением в случае  $r/a < 1$ , так как он не переходит в чисто кулоновский потенциал при  $r \rightarrow 0$ . В случае использования для распыления частиц низких энергий эта проблема не так существенна, поскольку расстояние наиболее близкого сближения с ядром велико, что исключает взаимодействие при малых  $r$ .

Аппроксимация импульса возможна для столкновений под малыми углами и с большими прицельными параметрами, которые, в основном, имеют место в рассеяниях, следующих друг за другом и определяющих траекторию частицы. Такая аппроксимация уже использовалась при рассмотрении электронного торможения в главе 3. В случае такой аппроксимации изменение импульса задается выражением



**Рис. 4.4.** Функция экранирования  $\chi$  в приближении Мольера. При  $r = a$  значение функции уменьшается приблизительно до 0,4, что подтверждает выбор приближенного размера атома для величины  $a$ . Также на графике показаны функции  $\chi = a/r$  и  $a/2r$

$$\Delta p = \int_{-\infty}^{+\infty} F_{\perp} dt, \quad (4.8)$$

или

$$\Delta p = \frac{1}{v} \int_{-\infty}^{+\infty} F_{\perp} dx, \quad (4.9)$$

где  $F_{\perp}$  — составляющая силы, действующая на ион в направлении, перпендикулярном его направлению падения. С учетом геометрии рис. 3.3 эта сила может быть записана, используя  $r = \sqrt{x^2 + b^2}$ , как

$$F_{\perp} = \frac{\partial V(r)}{\partial y} = - \frac{\partial V(\sqrt{x^2 + b^2})}{\partial b}. \quad (4.10)$$

Следовательно,

$$\Delta p = \frac{1}{v} \frac{\partial}{\partial b} \int_{-\infty}^{+\infty} V(\sqrt{x^2 + b^2}) dx, \quad (4.11)$$

или с учетом (4.7)

$$\Delta p = \frac{1}{v} \frac{\partial}{\partial b} \int_0^{\infty} \frac{Z_1 Z_2 e^2 a}{(x^2 + b^2)} dx, \quad (4.12)$$

что сводится к выражению

$$\Delta p = \frac{\pi Z_1 Z_2 e^2 a}{2vb^2}. \quad (4.13)$$

Энергия отдачи, передаваемая ядру,  $T$ , равна

$$T = \frac{\Delta p^2}{2M_2},$$

$$T = \frac{\pi^2 Z_1^2 Z_2^2 e^4 a^2}{8M_2 v^2 b^4}. \quad (4.14)$$

Поперечное сечение  $d\sigma(T)$  передачи энергии атому в интервале от  $T$  до  $T + dT$  равно

$$d\sigma = -2\pi b db$$

или

$$d\sigma = -\frac{\pi^2 Z_1 Z_2 e^2 a}{8\sqrt{(M_2/M_1)E}} T^{-3/2} dT, \quad (4.15)$$

где  $E = M_1 v^2/2$ . Удобно выразить полученный результат с помощью величины максимальной переданной энергии  $T_{\max}$

$$T_{\max} = \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} E.$$

Тогда

$$d\sigma = -\frac{\pi^2 Z_1 Z_2 e^2 a}{4T_{\max}^{1/2}} \frac{M_1}{(M_1 + M_2)} T^{-3/2} dT. \quad (4.16)$$

Поперечное сечение  $S_n$  ядерного торможения задается выражением

$$S_n = - \int T d\sigma.$$

или

$$S_n = \frac{\pi^2 Z_1 Z_2 e^2 a}{2T_{max}^{1/2}} \left( \frac{M_1}{M_1 + M_2} \right) T^{1/2} \Big|_0^{T_{max}},$$

$$S_n = \frac{\pi^2 Z_1 Z_2 e^2 a M_1}{2(M_1 + M_2)}. \quad (4.17)$$

Ядерные потери энергии задаются выражением

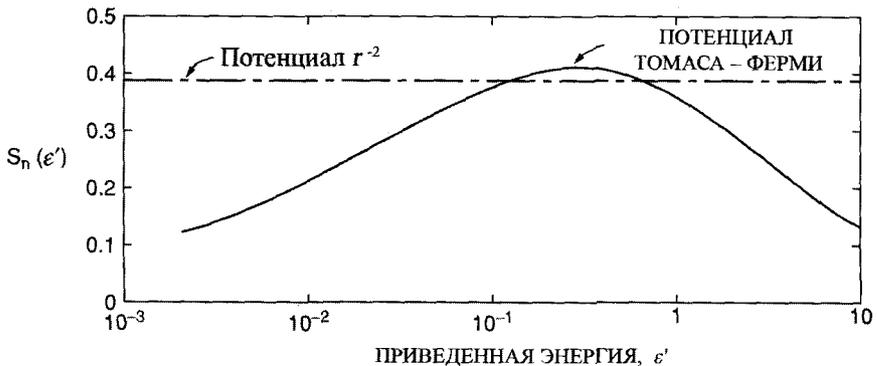
$$\frac{dE}{dx} \Big|_n = N S_n, \quad (4.18)$$

где  $N$  – количество атомов в единице объема конденсированного вещества (концентрация). Заметим, что при таком приближении  $dE/dx|_n$  не зависит от энергии частицы:

$$\frac{dE}{dx} \Big|_n = N \frac{\pi^2}{2} Z_1 Z_2 e^2 a \frac{M_1}{M_1 + M_2}. \quad (4.19)$$

На рис. 4.5 приведено сравнение этой не зависящей от энергии величины с ядерными потерями энергии, полученными с использованием потенциала Томаса – Ферми; данный рисунок построен согласно модели Линдхарда, в которой ядерные потери выражаются в единицах приведенной энергии  $\varepsilon'$ . Величина этой энергии задается отношением расстояния экранировки Томаса к расстоянию наибольшего сближения

$$\varepsilon' = \frac{M_2}{M_1 + M_2} E \frac{a}{Z_1 Z_2 e^2}, \quad (4.20a)$$



**Рис. 4.5.** Зависимость приведенного сечения ядерного торможения  $S_n(\varepsilon')$  (или  $d\varepsilon'/d\rho$ ) от  $\varepsilon'$ . Кривая для потенциала Томаса – Ферми дает наиболее точные значения  $S_n$ ; горизонтальная линия изображает результат уравнения 4.17 для потенциала  $r^{-2}$

и приведенной длины  $\rho$ , определяемой через поперечное сечение  $\pi a^2$  и отношение энергий  $T_{\max}/E$  в виде

$$\rho = xNM_24\pi a^2 M_1 / (M_1 + M_2)^2 . \quad (4.20)$$

С помощью этой формулы для любой комбинации падающей частицы любой энергии и атома мишени можно определить энергию торможения. В рамках такого подхода  $d\varepsilon'/d\rho = S_n(\varepsilon')$ , а согласно (4.20а) и (4.20б)

$$\left. \frac{dE}{dx} \right|_n = 4\pi a n Z_1 Z_2 e^2 \frac{M_1}{M_1 + M_2} S_n(\varepsilon'), \quad (4.21)$$

где  $S_n(\varepsilon')$  зависит от формы потенциала  $V(r)$ . Эта величина независимая от энергии ядерных потерь в приведенных единицах энергии и длины составляет 0,393 в соответствии со значением  $dE/dx|_n$ , полученным в (4.19). Это значение несколько отличается от приводимого в работе Линдхарда (Lindhard, 1963), поскольку мы использовали аппроксимацию импульса, в то время как авторы этой работы произвели более полную оценку интеграла рассеяния.

Отметим, что сделанное нами приближение, (4.19) дает правильный порядок величины энергии торможения, но имеет существенные отклонения для зависимости от энергии. Наиболее важно то, что это выражение не указывает на зависимость  $1/E$  при высоких энергиях. Это связано с использованием для потенциала зависимости  $1/r^2$  вместо  $1/r$ . Очевидно, что приближение  $1/r^2$  хуже при высоких энергиях, где важны близкие соударения. Точное значение ядерных потерь  $dE/dx|_n$  можно получить из (4.21) и из рис. 4.5, на котором представлены значения  $S_n(\varepsilon')$  для более точного потенциала Томаса – Ферми (см. раздел 4.9).

При облучении мишени из элемента средней массы, Cu, ионами Ar с энергией 1 кэВ,  $a = 0,0103$  нм и  $\varepsilon' = 0,008$ , а для ионов O с энергией 10 кэВ, падающих на Cu,  $a = 0,115$  нм и  $\varepsilon' = 0,27$ . (Ионы Ar и O обычно используются для получения профилей распределения по глубине). Таким образом, для энергий ионов от 1 до 10 кэВ значения  $\varepsilon'$  лежат в диапазоне от 0,01 до 0,3; этот интервал энергий расположен ниже плато в зависимости величины  $dE/dx$ . Значение независимой от энергии величины  $S_n(\varepsilon') \cong 0,393$  может использоваться в качестве приближения для оценки величины  $dE/dx|_n$ . Для ионов аргона, облучающих Cu,  $dE/dx|_n = 12,4$  эВ/нм, а для ионов кислорода, падающих на Cu,  $dE/dx|_n \cong 3,2$  эВ/нм.

#### 4.4. Выход распыления

Выход продуктов распыления от аморфного вещества мишени, состоящей только из одного элемента, представлен в формуле 4.2 в виде произведения двух членов: первый,  $A$ , включает в себя параметры материала, а второй,  $F_D$ , поглощаемую энергию. Вывод выражения для  $A$  включает определение количества атомов отдачи, способных преодолеть поверхностный потенциальный барьер и покинуть тело:

$$Y = \Lambda F_D, \quad (4.22a)$$

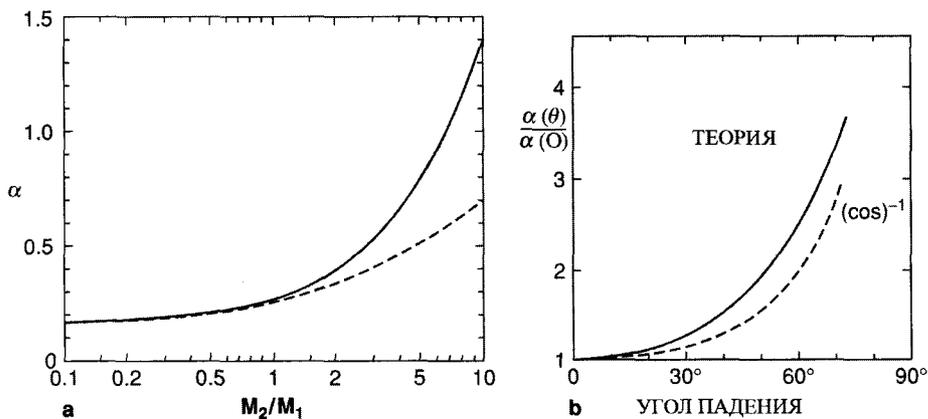
где

$$\Lambda = \frac{4,2 \cdot 10^{-3}}{NU_0} \left( \frac{\text{нм}}{\text{эВ}} \right), \quad (4.22b)$$

где  $N$  – концентрация (выраженная в  $\text{нм}^{-3}$ ) и  $U_0$  – поверхностная энергия связи (в эВ). Оценка величины  $U_0$  может быть сделана по теплоте сублимации (приблизительно равной теплоте испарения); как правило,  $U_0$  принимает значения в диапазоне от 2 до 4 эВ. В уравнении 4.3 для поглощенной энергии

$$F_D = \alpha NS_n. \quad (4.22c)$$

Величина  $\alpha$  является функцией отношения масс и принимает значения от 0,2 до 0,4, как показано на рис. 4.6. Значение  $\alpha$  возрастает с увеличением угла падения из-за роста поглощения энергии около поверхности. В случае распыления, вызванного нормальным падением ионов средней массы, типичное значение  $\alpha$  составляет 0,25.



**Рис. 4.6.** Зависимость множителя  $\alpha$ , входящего в (4.3) для выхода обратно распыленных частиц, от: (а) отношения масс  $M_2/M_1$ . Сплошная линия соответствует расчетам, основанным только на упругом рассеянии без учета поверхностных поправок. Штриховая линия получена из экспериментов по распылению кремния, меди, серебра и золота ионами с энергией 45 кэВ. (Различие кривых обусловлено главным образом пренебрежением поверхностными поправками при больших значениях отношения масс); (б) угла падения. Сплошная линия соответствует теоретическим предсказаниям для иона аргона на меди. Штриховой линией отмечена зависимость вида  $(\cos\theta)^{-1}$ , которая имеет место главным образом в приближении больших скоростей [Из работы Sigmond, 1981.]

При падении ионов аргона на медь (в которой  $N = 85$  атомов/нм<sup>3</sup>) значение  $NS_n = 1240$  эВ/нм. Поверхностная энергия связи  $U_0$ , найденная по теплоте испарения,  $\approx 3$  эВ, составляет  $\sim 3$  эВ. Подставляя в (4.2), получаем

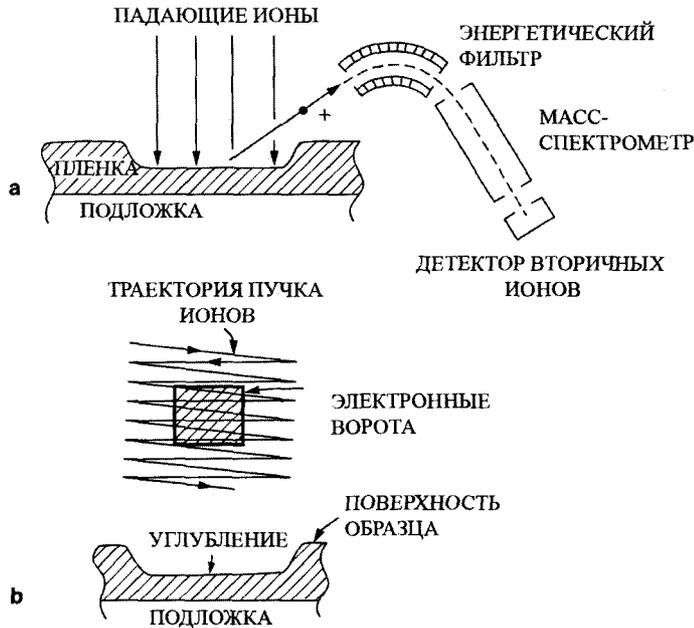
$$Y = \frac{4,2}{NU_0} \alpha NS_n = \frac{4,2 \cdot 0,25 \cdot 1240 \text{ эВ/нм}}{84,5/\text{нм}^3 \cdot 3 \text{ эВ}} = 5,1.$$

Данный результат находится в удовлетворительном согласии с данными измерений – около 6. Эти оценки пригодны для идеального случая аморфной мишени, состоящей из одного элемента. Выходы продуктов распыления на монокристалле, поликристаллической мишени или для сплавов могут существенно отличаться от этих приведенных выше простых оценок. На мишенях, состоящих из атомов нескольких типов, преимущественное распыление одного из элементов может привести к изменениям в составе поверхностного слоя. Эти изменения отразятся на выходе Оже-электронов, что приведет к получению информации об измененном, а не об исходном слое. Другой проблемой является перемешивание ионных пучков (перераспределение в каскаде столкновений), которое может привести к уширению внутренней границы раздела в процессе исследования слоистых мишеней. В большинстве таких случаев для определения толщины слоев или концентрации основных компонентов можно использовать резерфордское обратное рассеяние. Полученная этим способом информация может использоваться для калибровки профиля распыления.

#### 4.5. Масс-спектроскопия вторичных ионов (ВИМС-SIMS)

Поверхностные слой материала разрушается в процессе распыления, что позволяет непосредственное определение состава такого слоя с помощью измерения относительного содержания продуктов распыления. Распыленный материал испускается в виде нейтральных частиц, находящихся в различных возбужденных состояниях, в виде положительных и отрицательных ионов, заряженных однократно или многократно, и в виде кластеров. Относительное количество ионизованных и нейтральных частиц может изменяться для одного и того же образца на несколько порядков в зависимости от условий на поверхности. Анализ продуктов распыления является самым чувствительным методом исследования поверхности. Обычно он используется для идентификации и измерения низких концентраций чужеродных атомов в твердых телах.

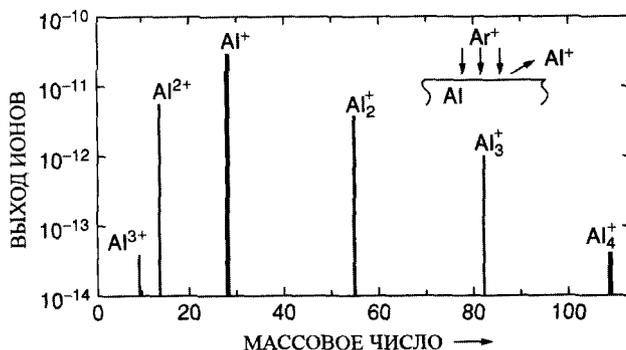
Одним из наиболее распространенных методов, использующих распыление, является регистрация и анализ ионизованных продуктов распыления – вторичных ионов. Как показано на рис. 4.7, вторичные ионы сначала разделяются по энергии с помощью фильтра, являющегося, как правило, электростатическим анализатором, а затем попадают в масс-спектрометр. Отсюда название данного метода – *масс-спектроскопия вторичных ионов* (ВИМС или SIMS от английского secondary ion



**Рис. 4.7.** (а) Схематическое изображение установки для масс-спектропии вторичных ионов. Пучок ионов, падая на мишень, вызывает распыление мишени, частицы которой проходят через электростатический фильтр энергий, масс-спектрометр и затем регистрируются детектором ионов; (б) как правило, пучок ионов падает на большую площадь образца, а сигнал регистрируется только от центральной части места падения. Это минимизирует эффекты, связанные с краями углубления

mass-spectroscopy). Приборы ВМС-SIMS обеспечивают возможность анализа состава поверхности и определения профилей распределения концентрации элементов по глубине. В одном из режимов работы пучок ионов перемещается по поверхности образца, на которой в результате распыления появляется углубление. Для того чтобы не получать сигнал от стенок, электронная система детектирования пропускает только те ионы, которые испущены из центральной части этого углубления. Существуют также приборы прямого наблюдения – ионные микроскопы, в которых производится детектирование вторичных ионов, испущенных с определенных участков поверхности таким образом, чтобы получить картину распределения состава на поверхности.

Спектры заряженных вторичных ионов обоих знаков достаточно сложны, представляя не только однократно или многократно заряженные ионы атомов, но также и все другие ионизованные кластеры атомов мишени. Как показано на рис. 4.8, масс-спектр, полученный при бомбардировке алюминиевой мишени ионами аргон-



**Рис. 4.8.** Спектр вторичных ионных кластеров, полученных при бомбардировке алюминия ионами аргона. По оси ординат использован логарифмический масштаб. Преобладающим продуктом распыления являются  $\text{Al}^+$ , но  $\text{Al}_2^+$  и  $\text{Al}_3^+$  также имеются в большом количестве [Из работы Werner, 1978]

на, указывает на наличие не только однократно, но также двукратно и трехкратно ионизованных атомов, а также кластеров из двух, трех и четырех атомов. Однако в большинстве случаев преобладает выход однократно ионизованных атомов.

Распределение по энергиям распыленных частиц, покидающих поверхность твердого тела, соответствует флуктуациям, связанным с многочисленными отдельными столкновениями, из которых состоит процесс распыления. Общий выход распыленных частиц связан с энергетическим спектром  $Y(E)$  таким образом, что

$$Y = \int_0^{E_{\max}} Y(E) dE, \quad (4.23)$$

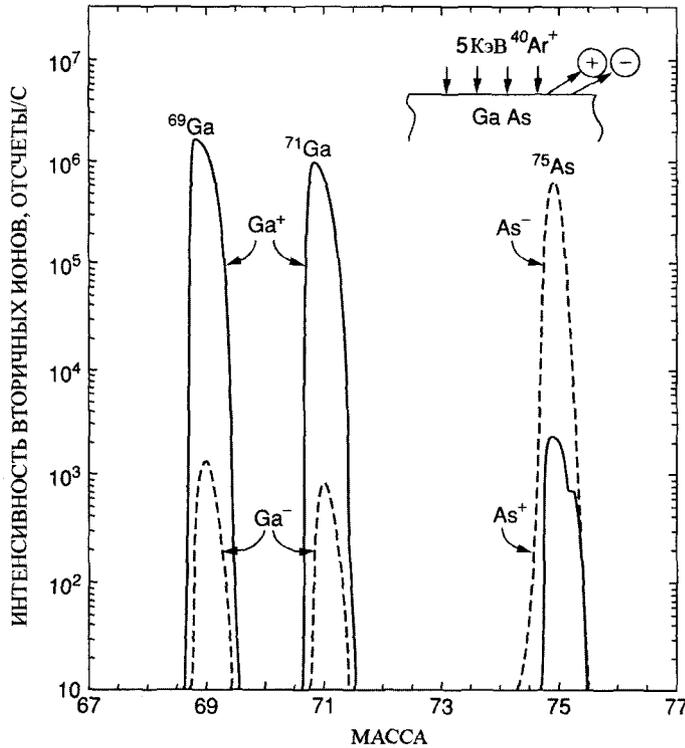
где  $E_{\max}$  – максимальная энергия распыленных частиц. Выход положительно заряженных ионов  $Y^+(E)$  связан с общим выходом распыления соотношением

$$Y^+(E) = \alpha^+(E)Y(E), \quad (4.24)$$

а полный выход положительно заряженных ионов равен

$$Y^+ = \int_0^{E_{\max}} \alpha^+(E)Y(E) dE, \quad (4.25)$$

где вероятность ионизации  $\alpha^+(E)$  зависит от энергии частицы и типа подложки. Как показано на рис. 4.9, выход ионизованных частиц может изменяться на три порядка по величине для продуктов распыления, имеющих примерно одинако-



**Рис. 4.9.** Выход положительно заряженных (сплошная линия) и отрицательно заряженных (штриховая линия) ионов при бомбардировке GaAs ионами аргона с энергией 5 кэВ. На спектре видна большая разница в чувствительности метода ВИМС-SIMS к различным ионизованным состояниям при практически идентичных полных выходах распыления Ga и As [Magee, *Nucl. Instr. Meth.* 191, 297 (1981)]

вый полный выход. Основной проблемой в количественном анализе с помощью ВИМС-SIMS является определение  $\alpha^+(E)$ .

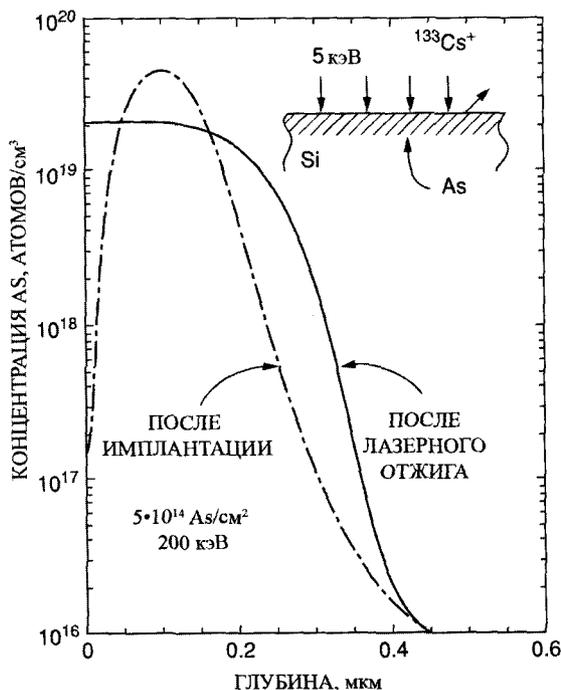
Измеряемый сигнал  $I^+$ , обычно получаемый в количестве отсчетов в секунду, от мишени, состоящей из одного изотопа элемента массой  $A$  с концентрацией  $C_A$ , определяется выражением

$$I_A^+ = C_A i_p \beta T \alpha^+(E, \theta) Y(E, \theta) \Delta \Omega \Delta E, \quad (4.26)$$

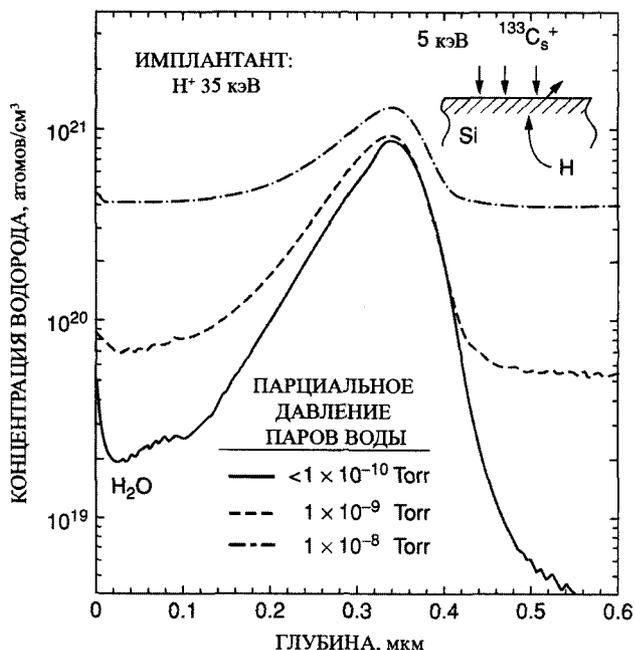
где  $i_n$  – ток первичного пучка (ион/с), а  $\theta$  и  $E$  представляют собой угол и энергию отсечки системы детектирования,  $\Delta \Omega$  и  $\Delta E$  – телесный угол и ширина полосы пропускания энергетического фильтра,  $\beta$  и  $T$  – чувствительность детектора и эффективность прохождения через систему регистрируемых ионов. Параметры  $\alpha^+$  и  $Y$  зависят от состава образца. Этой зависимостью обычно можно пренебречь, если

требуется определить распределение концентрации компоненты с низким уровнем содержания в однородной по составу матрице. Хорошим примером задачи такого рода является измерение профилей распределения ионно-имплантированных в полупроводник примесей (рис. 4.10). Максимальная концентрация примесей не превышает  $10^{-3}$ , следовательно, присутствие As практически не влияет на значение  $a^+$ . Характерной особенностью ВИМС-SIMS является возможность исследования содержания водорода в широком диапазоне концентраций (см. рис. 4.11). Однако в этом случае присутствие паров воды на поверхности образца может сильно повлиять на динамический диапазон метода.

Выход вторичных ионов очень чувствителен к присутствию электроположительных или электроотрицательных ионов на поверхности мишени. Процесс нейтрализации положительного иона, покидающего поверхность, определяется, в том числе, уровнями энергии испускаемых атомов и наличием на поверхности твердого тела электронов, которые могут заполнить свободный уровень. С одной стороны, этот процесс наиболее вероятен, когда в твердом теле имеются электро-



**Рис. 4.10.** Профиль концентрации мышьяка, имплантированного в кремний с энергией 200 кэВ при общей дозе  $5 \cdot 10^{14}$  атомов/см<sup>2</sup>, полученный методом ВИМС-SIMS. Сплошная линия соответствует перераспределению концентрации As в результате последующего импульсного лазерного плавления внешнего слоя образца. Измеренные профили концентрации спускаются ниже уровня  $10^{18}/\text{см}^3$



**Рис. 4.11.** Измеренные методом ВИМС-SIMS профили концентраций ионов водорода, имплантированных в Si с энергией 35 кэВ при общей дозе  $10^{18}$  ионов/см<sup>2</sup>. Очевидно влияние парциального давления водяных паров в камере на результаты измерений [Magee, Botnick, 1981]

ны с энергией связи, в точности равной энергии незанятого уровня. При этих условиях может произойти нейтрализация вылетающей частицы в результате резонансного туннелирования (рис. 4.12). Таким образом, вероятность нейтрализации зависит от зонной структуры твердого тела и атомных уровней энергии распыляемых ионов. Для получения большого выхода ионизованных частиц необходимо уменьшить вероятность нейтрализации. Этого можно достигнуть созданием тонкой окисной пленки, приводящей к образованию большой запрещенной зоны и к уменьшению числа электронов, доступных для нейтрализации. Например, адсорбция кислорода вызывает увеличение выхода вторичных ионов. На рис. 4.13 показаны величины выхода вторичных ионов при бомбардировке ионами аргона с энергией 3 кэВ чистой и покрытой кислородом поверхностей металлов. Диапазон увеличения выхода составляет от двух до трех порядков. На рис. 4.13б показана зависимость увеличения выхода от концентрации кислорода в Si. Чувствительность метода к поверхностям, покрытым окислами, может быть преимуществом; по этой причине анализ при помощи ВИМС-SIMS часто проводится для поверхностей, «залитых» кислородом или подвергнутых облучению пучком кислорода.

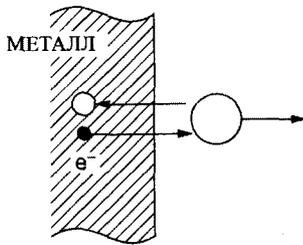
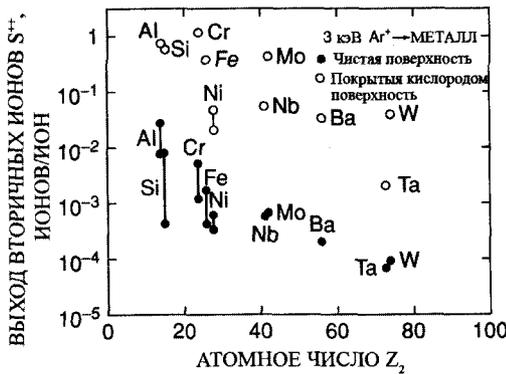
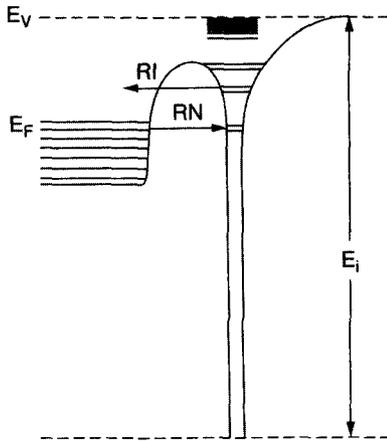
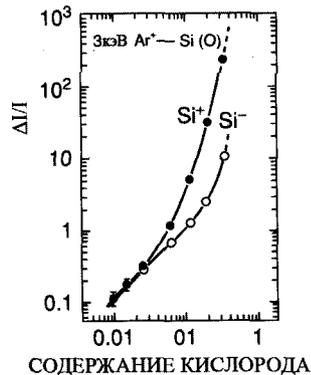


Рис. 4.12. Модель электронной структуры иона или атома вблизи поверхности металла.  $E_F$  – энергия Ферми;  $E_i$  – энергия ионизации;  $RI$  – резонансная ионизация; и  $RN$  – резонансная нейтрализация



a



b

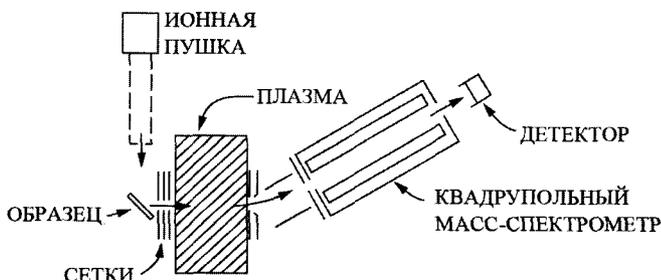
Рис. 4.13. (а) Сравнение выходов вторичных положительных ионов на чистой и покрытой кислородом металлических поверхностях, подвергнутых распылению ионами  $Ag$  с энергией 3 кэВ; (б) зависимость отношения интенсивностей  $\Delta I/I$  для выходов ионов  $Si^+$  и  $Si^-$  из кремния с имплантированным в него кислородом от относительного содержания атомов кислорода. Распыление ведется ионами  $Ag$  с энергией 3 кэВ. Вызванное присутствием кислорода уменьшение интенсивности равно  $\Delta I = I - I_c$ , где  $I_c$  – интенсивность выхода из кремния, содержащего кислород. (Оба рисунка взяты из работы Wittmaack, *Surface Sci.* 112, 168 (1981).)

## 4.6. Масс-спектропия вторичных нейтральных частиц (ВНМС-SNMS)

Как показано на рис. 4.13, выход вторичных ионов из кремния может меняться по величине более чем на три порядка в зависимости от концентрации кислорода. Можно избежать этих эффектов, связанных с окружающей средой, если для исследования состава использовать нейтральные распыленные частицы. Поскольку для регистрации с помощью системы анализа массы необходимы ионы, то в методе ВНМС-SNMS используется ионизация нейтральных частиц после их распыления с поверхности образца (постионизация) для разделения процесса эмиссии (распыления) и ионизации (переноса заряда).

На рис. 4.14 приведен пример системы ВНМС-SNMS, основное отличие которой от обычного ВИМС-SIMS (см. рис. 4.7) состоит в наличии ионизационной плазменной камеры, установленной перед масс-спектрометром. Сетки действуют как электрические диафрагмы между образцом и камерой, препятствующие входу и выходу ионов обоих знаков. В ионизационную камеру, таким образом, попадают только нейтральные частицы, а частицы, подвергшиеся ионизации в камере, не могут вернуться на образец.

Для ионизации нейтральных частиц в камере можно использовать плазму высокочастотного разряда в разреженном газе, активированную циклотронным резонансом электронов (Oechsner, 1984). Коэффициент постионизации  $\alpha_A^0$  для распыленных частиц  $A$  зависит от параметров плазмы, вероятности ионизации этих частиц электронным ударом и временем пролета частиц  $A$  через ионизатор. Значения  $\alpha_A^0$ , близкие к  $10^{-1}$ , можно получить для ионов благородных металлов, а для переходных металлов типа тантала – порядка  $10^{-2}$ . Коэффициент постионизации  $\alpha_A^0$  зависит от условий в экспериментальной установке, и для некоторых частиц  $A$  его величина может считаться некоторой постоянной для данного оборудования.



**Рис. 4.14.** Установка для масс-спектропии вторичных нейтральных частиц (ВНМС-SNMS), в которой распыленные нейтральные частицы попадают в плазму для ионизации. Образовавшиеся ионы детектируются квадрупольным масс-спектрометром

Величина измеряемого сигнала  $I_A^0$  для нейтральных частиц А может быть записана в виде

$$I_A^0 = i_p Y_A \alpha_A^0 (1 - \alpha_A^+ - \alpha_A^-) \eta_A^0, \quad (4.27)$$

где  $i_p$  – ток исходного пучка,  $Y_A$  – выход распыления, для частиц А,  $\alpha^+$  и  $\alpha^-$  – выходы вторичных ионов и  $\eta_A$  – приборная постоянная. Вероятности ионизации  $\alpha^+$  и  $\alpha^-$ , как правило, много меньше единицы, поэтому значение  $(1 - \alpha^+ - \alpha^-)$  может считаться равным примерно единице. Из-за незначительности влияния основного вещества образца на фактор постиионизации,  $\alpha_A^0$  калибровка системы может быть проведена с помощью существующих эталонов. Чувствительность метода ВНМС-SNMS к низким концентрациям примесей сравнима с чувствительностью ВИМС-SIMS и составляет приблизительно  $10^{-6}$  (1ppm). Однако в методе ВНМС-SNMS изменение свойств подложки не приводит к большим изменениям выхода. Для ионизации нейтральных частиц вместо плазмы также могут использоваться мощные лазеры.

#### 4.7. Избирательное распыление и анализ распределения по глубине

При описании распыления многокомпонентной системы необходимо учитывать влияние избирательности распыления и поверхностной сегрегации. В случае однородного образца, состоящего из двух компонент А и В, концентрация веществ на поверхности  $C^s$  равна концентрации в объеме  $C^b$ , если на поверхности отсутствует сегрегация, которая может происходить, например, в результате тепловых процессов. Тогда на начальной стадии распыления выполняется соотношение

$$C_A^s / C_B^s = C_A^b / C_B^b. \quad (4.28)$$

Парциальный выход частиц веществ А и В определяется согласно (4.11):

$$Y_{A,B} = \frac{\text{число испущенных атомов } A, B}{\text{число падающих частиц}}, \quad (4.29)$$

в которой парциальный выход распыления,  $Y_A$ , частиц А пропорционален концентрации  $C_A^s$ , аналогично  $Y_B$  пропорционален  $C_B^s$ . Отношение этих парциальных выходов задается выражением

$$\frac{Y_A}{Y_B} = f_{AB} \frac{C_A^s}{C_B^s}, \quad (4.30)$$

где коэффициент распыления  $f_{AB}$  учитывает различия поверхностных энергий связи, глубины выхода распыленных частиц и энергии, передаваемой в каскаде. Как правило, измеряемые значения  $f_{AB}$  лежат в пределах от 0,5 до 2.

При условии, что  $f_{AB}$  равно единице,  $Y_A / Y_B = C_A^s / C_B^s$  и измерение выходов распыленных частиц позволяет непосредственно определить отношения объемных концентраций. В случае  $f_{AB} \neq 1$ , поверхностные концентрации и выходы продуктов

распыления будут меняться от своих исходных значений  $C_A^s(0)$  и  $Y_A(0)$  до величин  $C_A^s(\infty)$  и  $Y_A(\infty)$ , измеренных через промежуток времени, необходимый для достижения постоянных значений.

В начале процесса распыления, т. е. при  $t = 0$ ,

$$\frac{Y_A(0)}{Y_B(0)} = f_{AB} \frac{C_A^s(0)}{C_B^s(0)} = f_{AB} \frac{C_A^s}{C_B^s}. \quad (4.31)$$

По истечению времени, необходимого для достижения стационарных условий, в соответствии с законом сохранения массы отношение парциальных выходов станет равным отношению объемных концентраций:

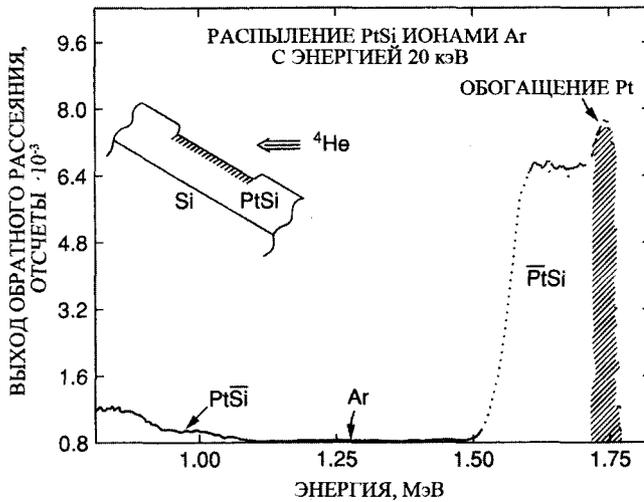
$$\frac{Y_A(\infty)}{Y_B(\infty)} = \frac{C_A^b}{C_B^b}. \quad (4.32)$$

Например, при наличии преимущественного распыления с  $f_{AB} > 1$  выход элементов А будет больше выхода элементов В, и поверхность будет обогащаться элементами В. Это обогащение поверхности элементами В приводит к увеличению выхода компоненты В (из-за большего количества атомов В) и к уменьшению выхода компоненты А (из-за меньшего количества атомов А). Если распыляются макроскопически большие количества вещества (более 10 нм), то увеличение концентрации элементов В уравнивает преимущественное распыление А. Поэтому в условиях стационарного процесса отношение концентраций на поверхности будет отличаться от отношения объемных концентрация, если  $f_{AB} \neq 1$ :

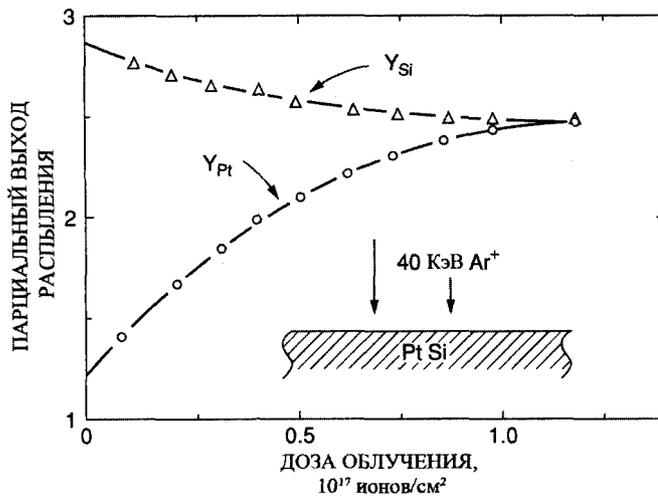
$$\frac{C_A(\infty)}{C_B(\infty)} = \frac{1}{f_{AB}} \frac{C_A^b}{C_B^b}. \quad (4.33)$$

Другими словами, состав поверхности изменяется так, что полный выход распыления дает объемный состав, несмотря на различие выходов отдельных элементов. Анализ состава образовавшегося поверхностного слоя привел бы к результату, сильно отличающемуся от состава в объеме образца.

Пример изменения состава слоя силицида показан на рис. 4.15 для образца PtSi, распыляемого ионами аргона с энергией 20 кэВ и затем исследуемого с помощью ионов  $^4\text{He}$  с энергией 2 МэВ. Спектр резерфордовского обратного рассеяния указывает на обогащение поверхностного слоя атомами платины. Отношение концентраций платины и кремния увеличивается от первоначального значения, равного единице, присущей объемным концентрациям, до значения в два раза больше, соответствующего поверхностным концентрациям. Увеличение концентрации Pt объясняется тем, что парциальный выход распыления кремния больше, чем платины:  $Y_{\text{Si}} > Y_{\text{Pt}}$ . На рис. 4.16 показаны парциальные выходы Si и Pt как функции дозы облучения ионами аргона. Как и ожидалось, при малых дозах облучения выход распыления Si намного превышает выход Pt. В начале распыления отношение выходов составляет  $Y_{\text{Si}}(0)/Y_{\text{Pt}}(0) = 2,4$ . В процессе бомбардировки парциальные выходы распыления стремятся к одной и той же величине. Равенство выходов Pt и



**Рис. 4.15.** Спектр резерфордского обратного рассеяния для пленки PtSi, подвергнутой распылению ионами Ar с энергией 20 кэВ. Заштрихованная часть сигнала от Pt указывает на увеличение содержания Pt в приповерхностной области в результате преобладающего распыления Si [Liau et al., J. Appl. Phys. 49, 5295 (1978).]



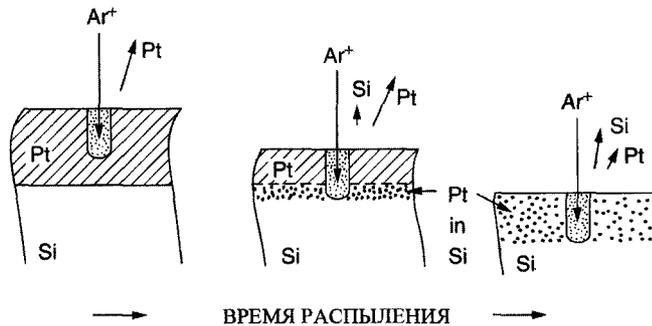
**Рис. 4.16.** Зависимость парциальных выходов распыленных Si и Pt от дозы облучения в процессе бомбардировки образца PtSi ионами Ar с энергией 40 кэВ [Liau and Mayer, 1980]

Si отражает тот факт, что после установления стационарного режима отношение выходов равно отношению концентраций в объеме образца, которое равно единице для PtSi.

#### 4.8. Уширение внутренней границы раздела и ионное перемешивание

Одним из применений распыления является удаление нанесенных или выращенных слоев в тонкопленочных структурах для исследования состава на границе раздела между пленкой и подложкой. При этом ионы распыляющего пучка, проникая в вещество, могут вызвать перемешивание атомов пленки и подложки в результате сильных атомных смещений и диффузии, происходящих вокруг траектории движущегося иона во время каскада столкновений. Это перемешивание приводит к искусственному уширению распределения концентрации на границе раздела.

Процесс распыления подразумевает под собой бомбардировку поверхности образца первичными ионами подходящих энергий (обычно 1–20 кэВ), пробег которых намного превышает глубину выхода распыляемых ионов и обычно превышает глубину наблюдения в электронной спектроскопии. Поэтому из-за порождаемого ионами перемешивания в каскаде столкновений размер области материала с измененными свойствами превосходит размер зоны, анализируемой в процессе послойного удаления. Рис. 4.17 иллюстрирует ионное перемешивание, возникающее при исследовании методом SIMS осажденной на кремнии платиновой пленки, которую распыляют бомбардировкой атомами аргона. Когда ионы аргона проникают через границу раздела Pt/Si, некоторая часть атомов кремния из подложки



**Рис. 4.17.** Процесс распыления слоя Pt толщиной 100 нм на кремнии ионами Ar в три различных момента времени. Когда пробег ионов Ar меньше толщины слоя Pt, распыляются только ионы Pt. Когда ионы начинают проникать через границу раздела Pt/Si, происходит перемешивание атомов Pt и Si в области границы, и сигнал от Si появляется в выходе распыления. После полного удаления платиновой пленки сигнал от Pt продолжает все еще наблюдаться из-за внедрения Pt в кремниевую подложку. [Liau et al., *Vac. Sci. Technol.* 16, 121 (1979)]

переносится ближе к внешней поверхности платинового слоя, откуда они могут быть распылены. Таким образом, сигнал от кремния появляется до того, как слой платины будет полностью распылен. Также происходит внедрение атомов платины в кремний и, следовательно, сигнал от платины будет также присутствовать в спектрах ВИМС-SIMS на глубинах, существенно превосходящих толщину исходного слоя Pt.

Оценка эффекта уширения границы раздела может быть сделана в таких системах, приравнивая пробег  $R$  распыляющего иона полуширине соответствующего распределения сигнала. Пробег иона дается выражением

$$R = \int_{E_0}^0 \frac{1}{dE/dx} dE, \quad (4.34)$$

которое (для случая ионов средней массы с энергиями порядка кэВ в предположении, что доминируют ядерные потери энергии, которые не зависят от энергии ионов) можно аппроксимировать выражением

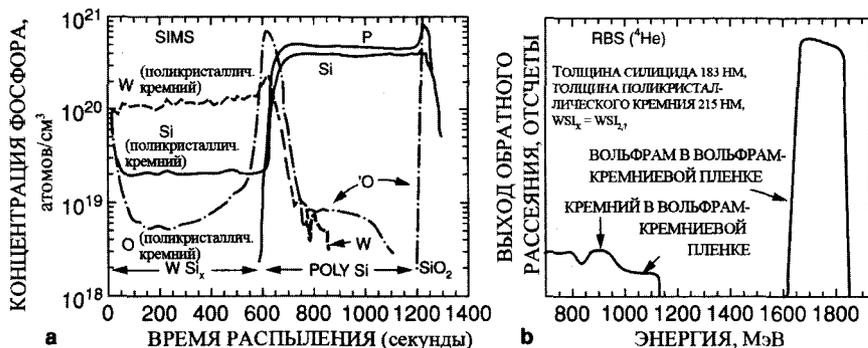
$$R = E_0 / (dE/dx)_n, \quad (4.35)$$

где значение  $(dE/dx)_n$  задается уравнением 4.19. Потери энергии  $(dE/dx)_n$  в случае ионов аргона в меди составляют около 1000 эВ/нм, что является основой для мнемонического правила о том, что толщина измененного слоя превышает 1 нм/кэВ.

Уширение границы раздела может быть уменьшено подбором энергий и углов падения ионов, используемых для получения профилей распределения с помощью распыления. Во многих случаях распыление позволяет получить распределение по глубине с более высоким разрешением, чем дает спектрометрия обратного рассеяния.

При возможности предпочтительно использовать два или более различных аналитических метода, обеспечивающих получение взаимно дополняющей информации. На рис. 4.18 изображены результаты исследования пленки силицида вольфрама, нанесенной на поликристаллический кремний (poly-Si). Масс-спектроскопия вторичных ионов (рис. 4.18а) используется здесь для определения концентрации фосфора в поликремнии и для обнаружения примесей кислорода на границе раздела. Спектрометрия обратного рассеяния (рис. 4.18б) предоставляет данные о масштабе изменений по глубине и составе полученного распылением силицидного слоя, составляющего в данном случае 183 нм ( $WSi_{2,7}$ ). Данные ВИМС-SIMS о концентрации фосфора в поликремнии были откалиброваны по эталону, полученному путем имплантации фосфора в кремний.

Отношение амплитуд сигналов от вольфрама и кремния в данных ВИМС-SIMS (см. рис. 4.18а) не дает информации о составе силицида; кроме того, при переходе от силицида к кремнию сигнал от Si увеличивается на порядок. Эти эффекты обусловлены влиянием окружающей среды на выход вторичных ионов. Пик сигнала от W на границе раздела силицида с кремнием объясняется увеличением выхода ионов W из-за присутствия кислорода на этой границе (также можно отметить



**Рис. 4.18.** Анализ многослойного образца методом масс-спектрометрии вторичных ионов (а) и методом резерфордовского обратного рассеяния ионов гелия (б). На рис. б стрелками указаны сигналы от поликристаллического кремния, от кремния в вольфрам-кремниевой пленке и от вольфрама в вольфрам-кремниевой пленке

увеличение выхода фосфора на границе Si – SiO<sub>2</sub>). Спектр резерфордовского обратного рассеяния (рис. 4.18б) показывает отсутствие пика в распределении W около границы раздела и соответствует составу силицида WSi<sub>2,7</sub>. Увеличение амплитуды сигнала от кремния около 950 кэВ обусловлено увеличением концентрации Si при переходе от силицида к Si, а уменьшение амплитуды сигнала вблизи 800 кэВ объясняется наличием слоя SiO<sub>2</sub> толщиной 70 нм между поликремнием и кремниевой подложкой. Сигнал от фосфора, содержащегося в количестве 1 атомного % в поликремнии, не может быть зарегистрирован с помощью спектрометрии РОР, но такой сигнал легко регистрируется методом ВИМС-SIMS. Вклад уширения границы раздела минимален при анализе распределения по глубине методом ВИМС-SIMS, что позволяет уверенно определять концентрацию элементов с небольшими массами (кислорода и фосфора). Сильное влияние окружающей среды на выход ионов не позволяет провести точное определение относительной концентрации основных компонент (вольфрама и кремния). Эти величины определяются одновременно с толщиной слоя, используя спектры резерфордовского обратного рассеяния. Применение этих двух взаимодополняющих методов (СРОР-RBS и ВИМС-SIMS) дает довольно точное описание состава образца.

#### 4.9. Статистическая модель атома Томаса – Ферми

В случае столкновений с малыми скоростями значение прицельного параметра достаточно велико, так что заряд ядра атома экранируется электронами. Это приводит к модификации потенциала рассеяния по сравнению с незэкранирован-

ным кулоновским потенциалом,  $V = Z_1 Z_2 e^2 / r$ . Вид модифицированного потенциала можно найти из теории Томаса – Ферми, в которой все атомы считаются одинаковыми за исключением размерных коэффициентов.

В модели Томаса – Ферми предполагается, что к электронам применимо статистическое описание, а именно статистика Ферми – Дирака, согласно которой они ведут себя как идеальный газ частиц, заполняющих потенциальную яму вокруг положительно заряженного ядра. Плотность состояний  $n(E)$  свободного электронного газа получается в результате использования периодических граничных условий и нормировочного элемента объема в виде куба со стороной  $L$ :

$$n(E) = \frac{L^3}{2\pi^2 \hbar^3} (2m)^{3/2} E^{1/2}. \quad (4.36)$$

Энергия газа растет с увеличением числа электронов. Число электронов  $Z(r)$  в окрестности точки с координатой  $r$  определяется выражением

$$Z(r) = \int_0^{E_F(r)} n(E) dE = \frac{L^3 (2m)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^{E_F(r)} E^{1/2} dE = \frac{L^3 (2m)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} E_F(r)^{3/2}, \quad (4.37)$$

где  $E_F(r)$  – максимальная энергия ансамбля электронов в окрестности точки  $r$ , т. е. энергия Ферми. Энергия Ферми может быть определена просто как энергия наиболее высокого заполненного состояния. В рассматриваемых нами многоэлектронных атомах полная энергия электрона,  $E_r$ , в точке  $r$  равна  $E_r = E_k + V(r)$ , где  $E_k$  – кинетическая энергия. Для связанных электронов  $E_r \leq 0$ , откуда следует, что максимальная кинетическая энергия связанного электрона равна  $E_F = -V(r)$ . Из (4.37) следует, что

$$\rho(r) = \frac{Z(r)}{L^3} = \frac{(2m)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} [-V(r)]^{3/2}. \quad (4.38)$$

Условие самосогласованности состоит в том, что потенциал, порождаемый распределением электронов с плотностью в (4.38), а также соответствующим зарядом ядра, должен правильно воспроизводить потенциальную энергию  $V(r)$ . Следовательно, плотность заряда  $-e\rho$  и электростатический потенциал  $-[V(r)/e]$  должны удовлетворять уравнению Пуассона:

$$-\frac{1}{e} \nabla^2 V = -4\pi(-e\rho),$$

или

$$\nabla^2 V = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dV}{dr} \right) = 4\pi e^2 \rho = \frac{4e^2 [-2mV(r)]^{3/2}}{3\pi \hbar^3}. \quad (4.39)$$

Уравнения (4.38) и (4.39) могут быть решены одновременно для  $\rho$  и  $V$  со следующими граничными условиями: при  $r \rightarrow 0$  основной вклад в потенциальную

энергию должен определяться ядром, т. е.  $V(r) \rightarrow -Ze^2/r$ ; а при  $r \rightarrow \infty$  заряд вне сферы радиуса  $r$  должен быть равен нулю и поэтому  $V$  убывает быстрее, чем  $1/r$ , а  $rV(r) \rightarrow 0$ . (4.39) и граничные условия, приведенные выше, удобно выразить в безразмерной форме, в которой величины  $Z$ ,  $m$ ,  $E$  и  $\hbar$  входят только в размерные коэффициенты. Положим

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r}\chi, \quad r = ax$$

и

$$a = \frac{1}{2} \left( \frac{3\pi}{4} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{me^2 Z^{1/3}} = \frac{0,885a_0}{Z^{1/3}}, \quad (4.40)$$

где  $a_0 = \hbar^2/me^2$  – боровский радиус. (4.8) указывает, что размерный параметр, описывающий размер атома, обратно пропорционален корню третьей степени из атомного номера. (В электронной спектроскопии, в которой важную роль играют переходы между глубокими уровнями около ядра, радиус  $1s$  орбиты может быть аппроксимирован величиной  $a_0/Z$ .) После этих подстановок (4.39) принимает вид

$$x^{1/2} \frac{d^2\chi}{dx^2} = \chi^{3/2}. \quad (4.41)$$

В этом безразмерном уравнении Томаса – Ферми (ТФ) потенциал аналогичен простому кулоновскому взаимодействию при  $r \rightarrow 0$ . Точное решение (4.41) получено численными методами, но существуют также аналитические приближения решения в виде экспонент или степенных разложений. Наиболее часто в компьютерных моделированиях для экранирующей функции Томаса – Ферми применяется аппроксимация Мольера, представленная на рис. 4.4 и определяемая выражением

$$\chi(x) = 0,35e^{-0,3x} + 0,55e^{-1,2x} + 0,10e^{-6,0x}, \quad (4.42)$$

где  $x = r/a$ .

## Задачи

- 4.1. Для потенциала Томаса – Ферми ядерные потери энергии достигают максимального значения, когда приведенная энергия  $= 0,3$ . Какому значению энергии (в кэВ) соответствует  $= 0,3$  в случае ионов аргона, падающих на кремний?
- 4.2. При условии преобладания ядерных потерь энергии и независимости поперечного сечения торможения от энергии частицы найти пробег ионов аргона с энергией 10 кэВ в меди.
- 4.3. Используя аппроксимацию импульса, показать, что для столкновения, описываемого экранированным кулоновским потенциалом с  $\chi = a/2r$ , прицельный параметр  $b$  пропорционален  $(a/E\theta)^{1/2}$  и вывести выражение для  $\sigma(\theta)$ .

- 4.4. Вычислить отношение сечений  $d\sigma/dT$  для неэкранированного и экранированного ядра в следующих случаях: (1) ионы гелия с энергией 2,0 МэВ падают на золото, (2) ионы гелия с энергией 0,1 МэВ падают на золото, (3) ионы аргона с энергией 1 кэВ падают на медь.
- 4.5. Найти зависимость потерь  $dE/dx$  от энергии для потенциала рассеяния  $V(r) \sim r^{-3}$ .
- 4.6. Используя приближение экранированного потенциала, вычислить выход распыления ионов аргона с энергией 45 кэВ, бомбардирующих кремний ( $U_0 = 4,5$  эВ). Сравнить полученный результат с представленным на рис. 4.2.
- 4.7. Если при распылении вещества АВ выход элемента А в два раза превышает выход элемента В, то каково отношение А и В в потоке распыленных частиц и на поверхности образца в (а) начальный момент времени, (б) после достижения равновесного состояния?
- 4.8. Определить время (в секундах), необходимое для распыления слоя кремния толщиной 50 нм, используя пучок ионов 45 кэВ (а) неона, (б) криптона, (в) ксенона, при условии, что плотность тока пучка составляет 10 мкА/см<sup>2</sup>. (Использовать данные, изображенные сплошной линией на рис. 4.2.)

## Литература

1. E. E. Anderson, *Modern Physics and Quantum Mechanics* (W.B. Saunders Co., Philadelphia, 1971).
2. H. H. Anderson and H. L. Bay, "Sputtering Yield Measurements," in *Sputtering by Particle Bombardment I*, R. Behrisch, Ed. (Springer-Verlag, New York, 1981), Chapter 4.
3. R. Behrisch, Ed., *Sputtering by Particle Bombardment I and II* (Springer-Verlag, New York, 1981 and 1983).
4. G. Carter and J. S. Colligon, *Ion Bombardment of Solids* (Elsevier Science Publishing Co., New York, 1968).
5. G. Carter, B. Narvinsek, and J. L. Whitton, "Heavy Ion Sputtering Induced Surface Topography Development," in *Sputtering by Particle Bombardment II*, R. Behrisch, Ed. (Springer-Verlag, New York, 1983).
6. W. K. Chu, "Energy Loss of High Velocity Ions in Matter," in *Atomic Physics*, P. Richard, Ed., *Methods of Experimental Physics*, Vol. 17 (Academic Press, New York, 1980), Chapter 2.
7. Z. L. Liau and J. W. Mayer, "Ion Bombardment Effects on Material Composition," in *Ion Implantation*, J. K. Hirvonen, Ed., *Treatise on Materials Science and Technology*, Vol. 18, N. Herman, Ed. (Academic Press, New York, 1980), Chapter 2.
8. J. Lindhard, M. Scharff, and H. E. Schiott, "Range Concepts and Heavy Ion Ranges (Notes on Atomic Collision, II)," *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.* 33(14) (1963).
9. C. Magee and E. M. Botnick, *J. Vac. Sci. Technol.* 19(47) (1981).
10. J. A. McHugh, "Secondary Ion Mass Spectrometry," in *Methods of Surface Analysis*, A. W. Czanderna, Ed. (Elsevier Science Publishing Co., New York, 1975), Chapter 6.

11. J. M. McCrea, "Mass Spectrometry," in *Characterization of Solid Surfaces*, P. F. Kane and G. B. Larrabee, Eds. (Plenum Press, New York, 1974), Chapter 2.
12. H. Oechsner, Ed., *Thin Film and Depth Profile Analysis* (Springer-Verlag, New York, 1984).
13. P. Sigmund, "Sputtering Processes: Collision Cascades and Spikes," in *Inelastic Ion-Surface Collisions*, N. Tolk et al., Eds. (Academic Press, New York, 1977), pp. 121–152.
14. P. Sigmund, "Sputtering by Ion Bombardment; Theoretical Concepts," in *Sputtering by Particle Bombardment I*, R. Behrisch, Ed. (Springer-Verlag, New York, 1981), Chapter 2.
15. I. M. Torrens, *Interatomic Potentials* (Academic Press, New York, 1972).
16. P. D. Townsend, J. C. Kelley, and N. E. W. Hartley, *Ion Implantation, Sputtering and Their Applications* (Academic Press, New York, 1976).
17. H. W. Werner, "Introduction to Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS)," in *Electron and Ion Spectroscopy of Solids*, L. F. Ermans et al., Eds. (Plenum Press, New York, 1978).

## ГЛАВА 5

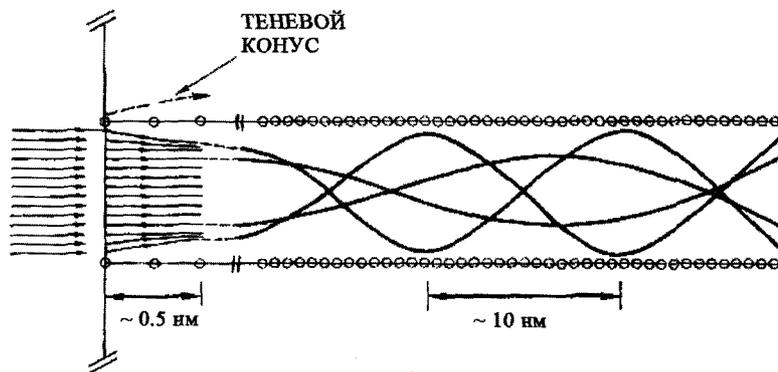
### Каналирование ионов

#### 5.1. Введение

Расположение атомов в твердом теле определяет свойства материала, а в монокристалле еще и величину взаимодействия падающего иона с атомом мишени. Влияние кристаллической решетки на траектории ионов, проникающих в кристалл, известно как *каналирование* — термин, отражающий способность упорядоченно расположенных атомов направлять движущиеся с высокой скоростью ионы вдоль *каналов* между атомными рядами и плоскостями. Эффективность этого направляющего действия может приводить к стократному уменьшению выхода обратно рассеянных частиц. В данной главе описано каналирование ионов высоких энергий в монокристаллах и показано, как использование этого эффекта может улучшить *разрешение по глубине* методов ионного рассеяния и повысить их чувствительность к низким концентрациям примесей. Комбинация резерфордовского обратного рассеяния и каналирования играет важную роль при решении многих задач анализа тонких пленок, расположенных на поверхности монокристаллов. Монокристаллы широко применяются в современных технологиях, поскольку практически все компоненты электроники изготавливаются на основе полупроводниковых монокристаллов.

#### 5.2. Каналирование в монокристаллах

Эффект каналирования движущихся с высокой скоростью ионов возникает, когда направление распространения пучка устанавливается точно вдоль направления главной симметрии кристалла (Lindhard, 1965). Под этим направлением главной симметрии кристалла подразумевается одно из направлений, которые выглядят в монокристалле свободными от атомов, упорядочено расположенных в виде цепочек. На рис. 5.1 показан вид сбоку для такого процесса, в котором большая часть ионного пучка направляется (каналируется) вдоль каналов, сформирован-



**Рис. 5.1.** Схематичное изображение траекторий частиц, рассеивающихся на поверхности и каналируемых в кристалле. Для наглядности масштаб глубины уменьшен по отношению к ширине канала

ных этими цепочками атомов. Каналированные частицы не могут близко подойти к ядрам атомов кристалла, чтобы испытать резерфордское рассеяние на большой угол; в результате чего рассеяние от подложки резко уменьшается примерно на два порядка. Это увеличивает чувствительность ионного рассеяния к низким концентрациям примесей на поверхности. В процессе каналирования имеет место взаимодействие всех ионов падающего пучка с первыми монослоями твердого тела. Это *поверхностное взаимодействие* приводит к улучшению *разрешения по глубине* в таких экспериментах.

Траектория каналированного иона определяется тем, что он испытывает скользящие малоугловые столкновения с осями (осевое каналирование) или плоскостями (плоскостное каналирование) кристалла и не приближается к ядрам атомов на расстояния менее чем 0,01 нм. Поскольку направление движения каналированной частицы определяется столкновениями с большим количеством атомов, можно использовать модель, в которой заряд атомных ядер в цепочке (или плоскости) равномерно и непрерывно распределен вдоль этой цепочки (или плоскости). Взаимодействие такой каналированной частицы с цепочкой атомов описывается непрерывным потенциалом  $U_a(r)$ , где  $r$  – кратчайшее расстояние от частицы до цепочки атомов. Значение потенциала  $U_a(r)$  получается усреднением атомного потенциала вдоль цепочки атомов, расположенных друг от друга на расстоянии  $d$ :

$$U_a(r) = \frac{1}{d} \int_{-\infty}^{+\infty} V(\sqrt{z^2 + r^2}) dz, \quad (5.1)$$

где  $V(\tilde{r})$  – экранированный кулоновский потенциал,  $\tilde{r}$  – сферическая радиальная координата, равная  $\sqrt{z^2 + r^2}$ . Вместо потенциала Мольера, воспользуемся более удобной формой кулоновского экранированного потенциала, которая широко используется в теории каналирования, так как это делает возможным аналитический вывод параметров каналирования без большой потери точности. Такой *стандартный потенциал* определяется выражением

$$V(\tilde{r}) = Z_1 Z_2 e^2 \left( \frac{1}{\tilde{r}} - \frac{1}{\sqrt{\tilde{r}^2 + C^2 a^2}} \right), \quad (5.2)$$

где  $C^2$  обычно выбирается равным 3 и  $a$  – расстояние экранировки Томаса – Ферми (см. уравнение 4.5). Тогда для осевого непрерывного потенциала получаем

$$U_a(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{d} \ln \left[ \left( \frac{Ca}{r} \right)^2 + 1 \right], \quad (5.3)$$

где  $d$  – среднее расстояние между атомами в цепочке. Величина этого потенциала по порядку величины равна атомному потенциалу; например, 223 эВ при  $r = 0,01$  для осевого каналирования гелия вдоль направления  $\langle 110 \rangle$  в кремнии ( $d = 0,384$  нм).

Непрерывность потенциала и закон сохранения энергии позволяют найти критический угол каналирования. Полная энергия  $E$  частицы внутри кристалла задается выражением

$$E = \frac{p_{\parallel}^2}{2M} + \frac{p_{\perp}^2}{2M} + U_a(r), \quad (5.4)$$

где  $p_{\parallel}$  и  $p_{\perp}$  – компоненты импульса, параллельные и перпендикулярные направлению цепочки, соответственно (см. рис. 5.2). Тогда

$$p_{\parallel} = p \cos \psi, \quad p_{\perp} = p \sin \psi,$$

и

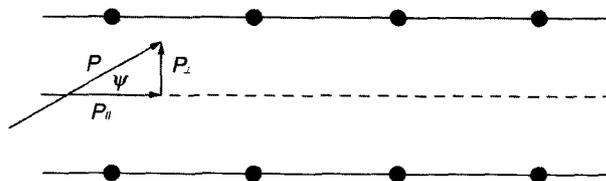
$$E = \frac{p^2 \cos^2 \psi}{2M} + \frac{p^2 \sin^2 \psi}{2M} + U_a(r). \quad (5.5)$$

Углы каналирования малы, поэтому (1) воспользуемся малоугловым приближением и (2) приравняем последние два члена в (5.2) поперечной энергии

$$E_{\perp} = \frac{p^2 \psi^2}{2M} + U_a(r), \quad (5.6)$$

имеющей вклады от кинетической и потенциальной энергии. Полная энергия частицы сохраняется, а в нашем приближении сохраняется и поперечная энергия. Следовательно, критический угол  $\psi_c$  можно получить, приравнявая значение поперечной энергии в точке поворота  $U(r_{\min})$  значению поперечной энергии в средней точке:

$$E \psi_c^2 = U(r_{\min}), \quad (5.7)$$



**Рис. 5.2.** Компоненты начального импульса частицы, падающей под углом скольжения  $\psi$  на цепочку атомов

откуда

$$\psi_c = \left( \frac{U(r_{\min})}{E} \right)^{1/2}. \quad (5.8)$$

Тепловые колебания атомов ограничивают снизу минимальное расстояние, при котором может возникнуть согласованная последовательность рассеяний, необходимая для выполнения условий каналирования. В наиболее полезном первом приближении значение критического угла получается подстановкой  $r_{\min} = \rho$  в (5.3) и (5.8), где  $\rho^2$  равно  $2/3$  среднеквадратичной амплитуды тепловых колебаний:

$$\psi_c(\rho) = \frac{\psi_1}{\sqrt{2}} \left| \ln \left[ \left( \frac{Ca}{r} \right)^2 + 1 \right] \right|^{1/2}, \quad (5.9)$$

где

$$\psi_1 = \left( \frac{2Z_1 Z_2 e^2}{Ed} \right)^{1/2}. \quad (5.10)$$

Тепловые колебания и значение  $\rho$  обсуждается в разделе 8.3.

Значения  $\psi_c(\rho)$  отличаются от экспериментальных значений не более чем на 20% и также следуют экспериментальной зависимости от температуры. Для ионов He с энергией 1,0 МэВ, падающих на Si<110> при комнатной температуре,  $\psi_c(\rho) = 0,65^\circ$ , в то время как экспериментально полученное значение составляет  $0,55^\circ$ .

Понятие расстояния наибольшего сближения,  $r_{\min}$ , позволяет сделать простой геометрический вывод для доли каналированных частиц при падении пучка параллельно оси кристалла ( $\psi = 0$ ). На рис. 5.3 изображен вид спереди на такой кристалл. Вокруг каждой цепочки атомов показана область площадью  $\pi r_{\min}^2$ , внутри которой частицы не могут каналировать; частицы, падающие на кристалл с  $r > r_{\min}$ , могут каналировать. Поэтому доля неканалированных частиц равна отношению  $\pi r_{\min}^2 / \pi r_0^2$ , где  $r_0$  – радиус круга одной цепочки:

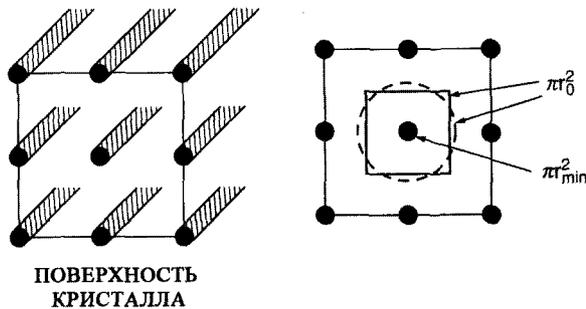


Рис. 5.3. Схематичное изображение идеального кристалла с непрерывными рядами атомов. Показаны области  $\pi r_0^2$  и  $\pi r_{\min}^2$  (см. указания в тексте)

$$\pi r_0^2 = \frac{1}{Nd} \quad (5.11)$$

Здесь  $N$  – концентрация атомов,  $d$  – расстояние между атомами вдоль цепочки. В литературе отношение  $\pi r_{\min}^2 / \pi r_0^2$  обычно называется *минимальным выходом*  $\chi_{\min}$ . Например в экспериментах по обратному рассеянию,  $\chi_{\min}$  представляет собой выход частиц, испытавших близкие столкновения в процессе каналирования. Поскольку  $r_{\min} \sim 0,01 \text{ нм}$ , минимальный выход составляет примерно 1%, т. е. доля каналированных частиц составляет  $\sim 99\%$ .

Такое приближение непрерывного потенциала может быть применено к описанию плоскостного каналирования, также как и к осевому. Для плоскостей двумерное усреднение атомного потенциала приводит к заряженному слою и соответствующему непрерывному потенциалу плоскости  $U_p(y)$ :

$$U_p(y) = Nd_p \int V(\sqrt{y^2 + r^2}) 2\pi r dr, \quad (5.12)$$

где  $Nd_p$  – среднее число атомов плоскости, приходящееся на единицу площади,  $d_p$  – расстояние между плоскостями,  $y$  – расстояние от плоскости. Для стандартного случая потенциал  $U_p(y)$  имеет вид

$$U_p(y) = 2\pi Z_1 Z_2 e^2 a N d_p \left\{ \left[ \left( \frac{y}{a} \right)^2 + C^2 \right]^{1/2} - \frac{y}{a} \right\}. \quad (5.13)$$

По аналогии с аксиальным каналированием, критический угол для плоскостного каналирования может быть определен как

$$\psi_p = \left( \frac{U_p(y_{\min})}{E} \right)^{1/2}, \quad (5.14)$$

где  $y_{\min} \cong \rho/\sqrt{2}$  – амплитуда одномерных колебаний. Определим характеристический угол плоскостного каналирования как

$$\psi_2 = \left( \frac{2\pi Z_1 Z_2 e^2 a N d_p}{E} \right)^{1/2}. \quad (5.15)$$

Это выражение дает порядок величины критического угла для плоскостного каналирования. Экспериментальные значения критического угла для плоскостного каналирования в 2–4 раза меньше значений критических углов для осевого каналирования.

Геометрия плоскостного каналирования указывает, что для нее минимальный выход  $\chi_{\min}$  приближенно равен

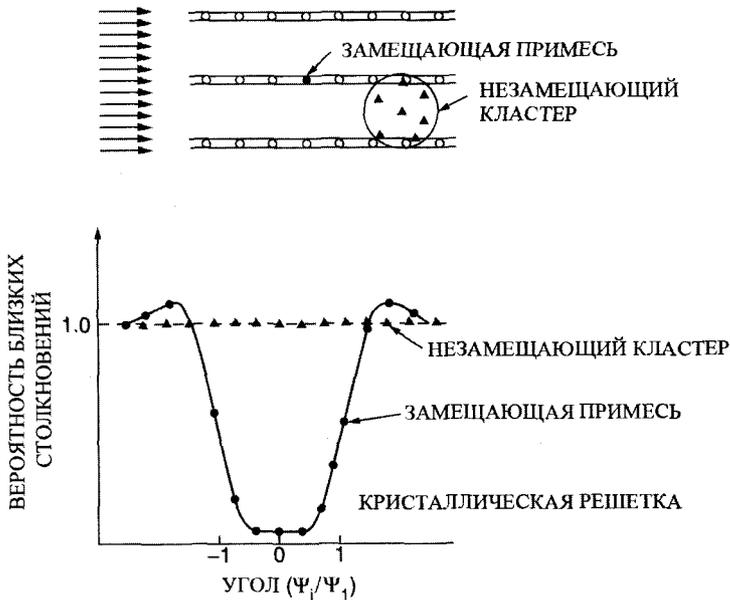
$$\chi = \frac{2y_{\min}}{d_p}, \quad (5.16)$$

что намного больше соответствующего значения для осевого каналирования. Значение минимального выхода для хороших направлений плоскостного каналирования, как правило, имеет порядок 10–25%.

### 5.3. Определение расположения примесей в кристаллической решетке

Одним из применений каналирования является определение расположения примесей (замещающих или не замещающих) в кристаллической решетке. Для малых концентраций, < 1%, наличие примесей не влияет на свойства каналирования кристаллической решетки. Поэтому вероятность близких столкновений ионов пучка с замещающими атомами примеси имеет такую же угловую зависимость, как и вероятность близких столкновений с основными атомами решетки. Несколько примесных атомов, занимающих различные положения в решетке, как это может быть, например, для примесного кластера, не проявляются в угловой зависимости выхода. Схематичное изображение угловых зависимостей выхода рассеяния для замещающих примесей и для кластера со случайным расположением атомов показано на рис. 5.4.

Обычно для исследования расположения в кристаллической решетке примесей, имеющих атомную массу больше, чем атомы решетки кристалла, используется резерфордское обратное рассеяние. Кинематика рассеяния разделяет сигналы от примеси и решетки. В случае если примесные атомы легче основных атомов решетки, для контроля над взаимодействием между пробными частицами и атомами примеси используется анализ выход ядерных реакций (глава 13) и вызванное взаимодействием с ионами рентгеновское излучение (глава 11). Кривая угловой зависимости выхода рассеяния, изображенная на рис. 5.4, получена из анализа выходов для примесных атомов в решетке. Одновременная регистрация угловых зависимостей обоих выходов обеспечивает способ для чувствительно-



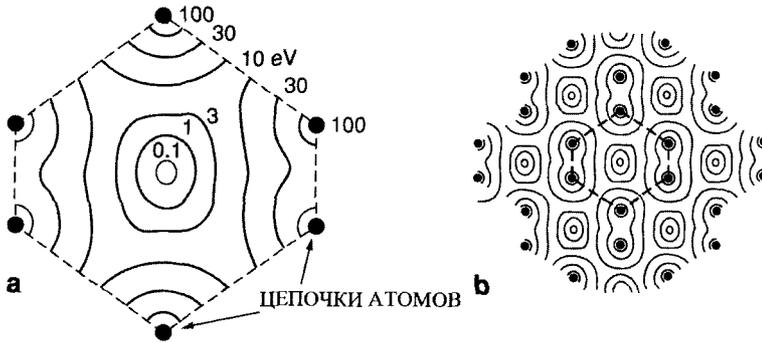
**Рис. 5.4.** Схематичное изображение кривых угловой зависимости вероятности близких столкновений, ожидаемых в случае замещающих примесей и незамещающего кластера

го экспериментального тестирования реальной степени замещения примесями основных атомов решетки. В случае замещающих примесей (т. е. тех примесей, которые замещают собой основные атомы в их положении в кристаллической решетке) угловая зависимость и минимальный выход рассеяния для примесей имеют такой же вид, как и для кристалла (см. рис. 5.4). Примеси, расположенные в междоузлиях, дают другую угловую зависимость. Интерпретация этих зависимостей требует знания распределения потока каналированных частиц.

#### 5.4. Распределение потока каналированных частиц

Каналированные частицы двигаются внутри области, ограниченной контуром линии равного потенциала  $U_T$ , как показано на рис. 5.5. Здесь  $U_T = \sum U_i$  – сумма отдельных потенциалов  $U_i$  близлежащих атомных рядов или плоскостей. Таким образом, частица с заданной поперечной энергией  $E_\perp$  должна всегда оставаться в области, определяемой неравенством  $U_T(r) < E_\perp$ .

В кремнии эквипотенциальный контур энергии 3 эВ замыкается вокруг центра канала (см. рис. 5.5), поэтому траектории частиц с поперечной энергией менее



**Рис. 5.5.** (а) Эквипотенциальные контуры непрерывного потенциала в случае падения ионов гелия в направлении  $\langle 110 \rangle$  кремния. Отметьте изменение формы контуров потенциала в соответствии с геометрией канала. (б) Эквипотенциальные контуры изображенного на рис. 5.5а типа для большого числа каналов

3 эВ будут лежать строго внутри одного канала. Канализованные частицы с более высокой поперечной энергией  $E_{\perp} \geq 10$  эВ не ограничены одним каналом, но движутся под действием цилиндрически симметричных потенциалов вокруг осевых рядов атомов (рис. 5.5). Если нормировать на единицу вероятность обнаружения частицы в разрешенной области  $A(E_{\perp})$ , то вероятность нахождения частицы с поперечной энергией  $E_{\perp}$  в произвольной точке  $\mathbf{r}$  равна

$$P(E_{\perp}, \mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{A(E_{\perp})}, & E_{\perp} \geq U_T(\mathbf{r}) \\ 0, & E_{\perp} < U_T(\mathbf{r}) \end{cases} \quad (5.17)$$

Окрестность  $A(E_{\perp})$  ограничена эквипотенциальным контуром, аналогично изображенному на рис. 5.5. Например, частицы с поперечной энергией  $E_{\perp} = 10$  эВ (это могут быть частицы с энергией 1 МэВ, движущиеся вдоль центра канала под углом  $0,18^\circ$ ) имеют одинаковую вероятность быть обнаруженными в любой точке области, ограниченной эквипотенциальным контуром  $U_T(\mathbf{r}) = 10$  эВ.

В дальнейшем распределение потока ионов для канализованного пучка ( $\psi = 0$ ) вычисляется с учетом следующих предположений:

1. В соответствии с законом сохранения поперечной энергии, частица, входящая в канал на расстоянии  $r_m$  от цепочки атомов, не может подойти к ней ближе.

2. Для двумерного осевого канализования частица имеет одинаковую вероятность обнаружения в своей разрешенной области; в цилиндрической симметрии площадь разрешенной области составляет  $\pi r_m^2$ , где  $r_m$  – начальное расстояние от частицы до цепочки на поверхности кристалла, т. е.

$$P(r_{in}, r) = \begin{cases} \frac{1}{\pi r_0^2 - \pi r_{in}^2}, & r > r_{in} \\ 0, & r < r_{in} \end{cases} \quad (5.18)$$

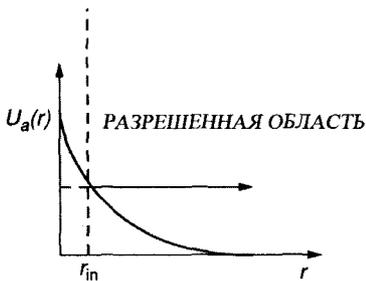
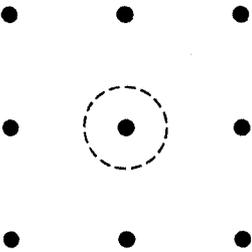
3. Для простоты будем считать, что имеется цилиндрическая симметрия (рис. 5.6)

Распределение потока в кристалле  $f(r)$  можно получить интегрированием по всем значениям прицельного параметра:

$$f(r) = \int_0^{r_0} P(r_{in}, r) 2\pi r_{in} dr_{in} = \int_0^{r_0} \frac{1}{\pi r_0^2 - \pi r_{in}^2} 2\pi r_{in} dr_{in} = \ln \frac{r_0^2}{r_0^2 - r^2}. \quad (5.19)$$

Эффект каналирования состоит в преобразовании пространственно однородного распределения к имеющему выраженные особенности распределению, изображенному на рис. 5.7. Это распределение потока показывает наиболее заметную особенность каналирования, состоящую в том, что интенсивность потока, а, следовательно, и вероятность близких столкновений стремится к нулю вблизи рядов атомов (при  $r \rightarrow 0$ ). Разложение  $f(r)$  при малых значениях  $r$ , т. е. вблизи атомных цепочек, дает

$$f(r) \approx \frac{r^2}{r_0^2}. \quad (5.20)$$

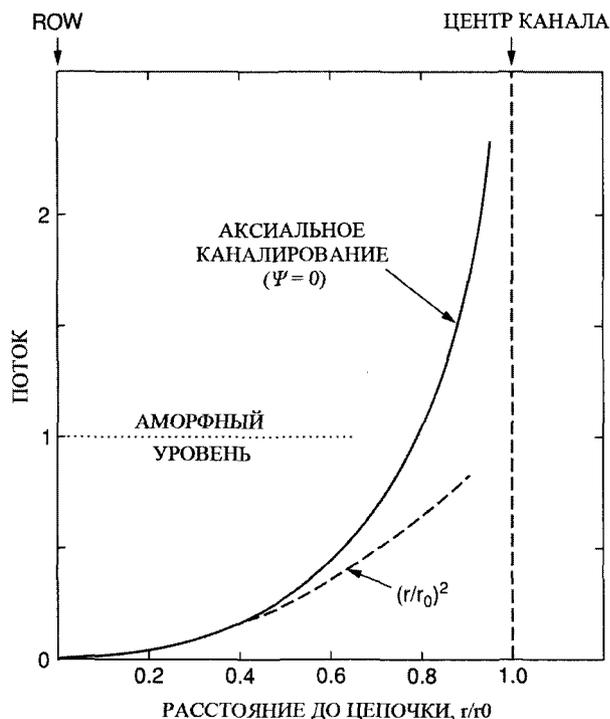


**Рис. 5.6.** Иллюстрация понятий цилиндрической симметрии и разрешенной области, используемых при выводе распределения каналированного потока (см. указания в тексте)

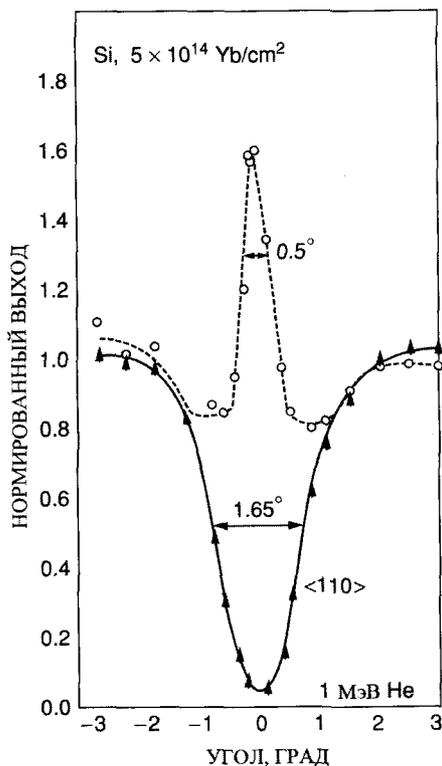
Это приближение показано штриховой линией на рис. 5.7. Такое простое распределение потока полезно для оценки интенсивности рассеяния на замещающих атомах примесей.

Рассмотрение рис. 5.7 указывает на другое свойство распределения каналированного потока: увеличение плотности потока частиц в центре каналов (при  $r \approx r_0$ ). Интенсивность в центре намного превышает единицу, т. е. значение, соответствующее плотности потока неканалированных частиц. Следовательно, выход рассеяния на междоузельных примесях, расположенных вблизи каналов ( $r \approx r_0$ ), будет намного превышать выход в отсутствие каналирования.

Эффект резкого увеличения плотности потока при  $r = r_0$  впервые был показан в экспериментах по определению расположения атомов Yb, имплантированных в Si (рис. 5.8). Замещающая примесь должна была бы дать угловую зависимость выхода рассеяния, эквивалентную зависимости для решетки кристалла. Очевидно, что атомы Yb не замещают основные атомы решетки, но расположены в тех местах, где интенсивность потока значительно больше, чем при отсутствии каналирования.



**Рис. 5.7.** Изменение интенсивности потока каналированного пучка в зависимости от расстояния до цепочки в случае параллельного падения ( $\psi = 0$ ) в предположении статистического равновесия и цилиндрической симметрии. Для сравнения показано приближение малых значений  $r/r_0$  (уравнение 5.20)



**Рис. 5.8.** Вероятность близких столкновений (нормированный выход) как функция угла между направлением пучка ионов гелия с энергией 1 МэВ и направлением  $\langle 110 \rangle$  в Si, в котором имплантированы атомы Yb с содержанием  $5 \cdot 10^{14}$  атомов/см<sup>2</sup> (60 кэВ, 450°С). Высокий выход рассеяния на атомах Yb указывает на увеличение плотности потока при каналировании [John A. Davies]

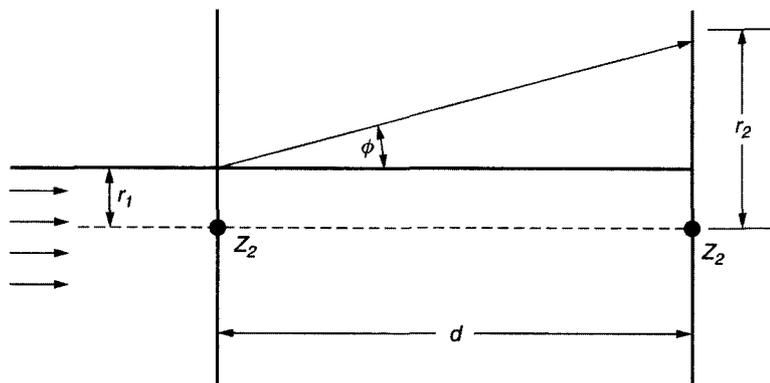
## 5.5. Поверхностное взаимодействие в двухатомной модели

Двухатомная модель является простым и показательным примером взаимодействия пучка ионов с атомной структурой на поверхности твердого тела. Рассчитаем эффект возникновения тени за отталкивающим центром рассеяния в виде атома, расположенного на внешней границе твердого тела. По существу, рассчитаем распределение потока  $f(r_2)$  на уровне атома из второго слоя, возникающее в результате рассеяния атомов из первого (внешнего) слоя. Малоугловое приближение для чисто кулоновского рассеяния дает  $\varphi = Z_1 Z_2 e^2 / Er_1$ , как показано на рис. 5.9. Тогда имеем

$$r_2 = r_1 + \varphi d = r_1 + \frac{Z_1 Z_2 e^2 d}{Er_1} = r_1 + \frac{R_C^2 / 4}{r_1}, \quad (5.21)$$

где радиус тени для кулоновского такого потенциала  $R_C$  определяется как

$$R_C = 2 \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2 d}{E} \right)^{1/2}. \quad (5.22)$$



**Рис. 5.9.** Геометрия теневого конуса, используемая при вычислении распределения потока у второго атома

Эта величина представляет собой расстояние наибольшего сближения с атомом из второго слоя (см. рис. 5.10). Распределение потока  $f(r_2)$  у такого второго атома дается выражением

$$f(r_2)2\pi r_2 dr_2 = f(r_1)2\pi r_1 dr_1, \quad (5.23)$$

где начальное распределение потока  $f(r_1)$  однородно и нормированно на единицу так, что

$$f(r_2) = \frac{r_1}{r_2} \left| \frac{dr_1}{dr_2} \right|. \quad (5.24)$$

Как показано на рис. 5.10, зависимость  $r_2$  имеет минимум, где  $dr_2/dr_1 = 0$ . Наиболее просто получить оценку для  $f(r_2)$  в два этапа: при  $r_1 < r_c$  и при  $r_1 > r_c$ ;  $r_2(r_{1c}) = R_c$ . Окончательный результат имеет вид

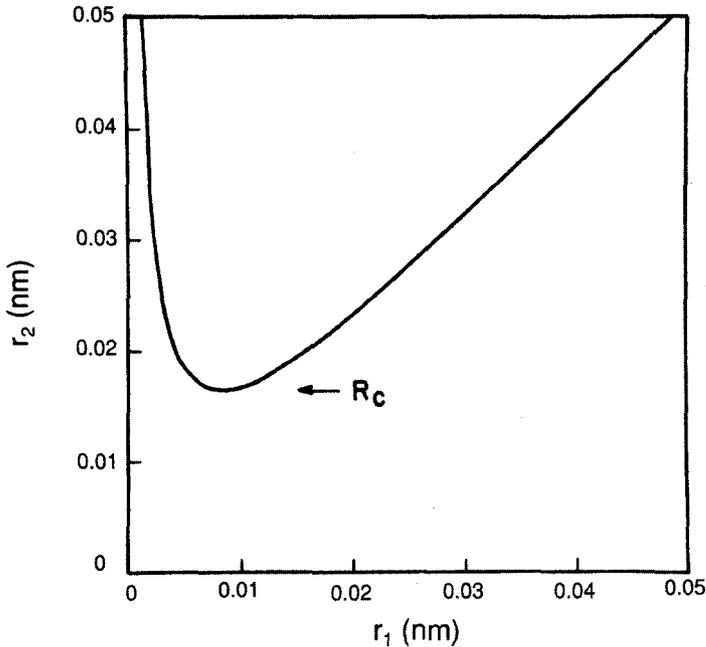
$$f(r_2) = \begin{cases} 0, & r_2 < R_c \\ \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{R_c^2}{r_2^2}}} + \sqrt{1 - \frac{R_c^2}{r_2^2}} \right], & r_2 > R_c \end{cases} \quad (5.25)$$

График функции  $f(r_2)$  схематически представлен на рис. 5.11.

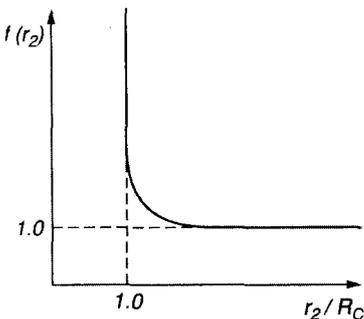
Кривизна зависимости распределения потока  $f(r_2)$  настолько велика, что все изменение происходит на расстояниях, значительно меньших по сравнению с амплитудой тепловых колебаний атомов в кристалле. Поэтому мы можем аппроксимировать  $f(r_2)$   $\delta$ -функцией:

$$f(r_2) = \begin{cases} 0, & r_2 < R_C \\ 1 + \frac{R_C^2}{2} \frac{\delta(r_2 - R_C)}{r_2}, & r_2 \geq R_C \end{cases} \quad (5.26)$$

Интенсивность рассеяния  $I_2$  на атоме второго слоя, которую мы рассматриваем как меру вероятности близких столкновений, задается степенью совпадения



**Рис. 5.10.** Зависимость  $r_2$  от начального прицельного параметра  $r_1$  для случая падения ионов гелия с энергией 1,0 МэВ на W(100); значение  $r_2$  вычислялось при  $d = 0,316$  нм, что соответствует расстоянию между атомами в направлении  $\langle 001 \rangle$ . Минимальное значение  $r_2$  совпадает с кулоновским радиусом теневого конуса  $R_C$



**Рис. 5.11.** Распределение потока  $f(r_2)$  как функция  $r_2/R_C$

распределения потока с гауссовым распределением  $P(r_2)$  для положения атома второго слоя:

$$I_2 = \int \tilde{P}(r_2) f(r_2) 2\pi r_2 dr_2, \quad (5.27)$$

где

$$\tilde{P}(r) = \frac{1}{\pi\rho^2} e^{-r^2/\rho^2}. \quad (5.28)$$

Это предполагает, что процесс близкого столкновения имеет характерный радиус взаимодействия, который очень мал по сравнению с амплитудами тепловых колебаний или с  $R_C$ ; процессами такого являются ядерные реакции, резерфордовское обратное рассеяние и возбуждение рентгеновского излучения при переходах между внутренними уровнями. Используя (5.26) и (5.28), получаем

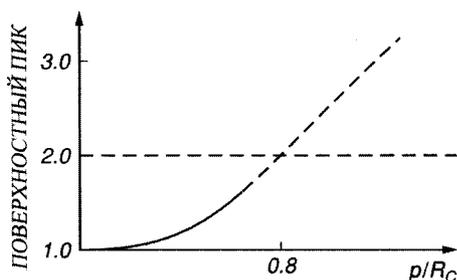
$$I_2 = \left[ 1 + \frac{R_C^2}{\rho^2} \right] e^{-R_C^2/\rho^2}, \quad (5.29)$$

а полная интенсивность поверхностного пика  $I$  задается вкладом первого атома, равным единице, и величиной  $I_2$  (рис. 5.12):

$$I = I_2 + 1. \quad (5.30)$$

Заметим, что интенсивность  $I_2$  определяется единственным параметром  $\rho/R_C$ , который определяет отношение амплитуды тепловых колебаний к радиусу конуса тени.

Для  $\rho < R_C$  самый верхний атом на внешней поверхности действительно затеняет нижележащие атомы от прямых, близких столкновений с частицами зондирующего пучка. Этот эффект поверхностного затенения наиболее ярко проявляется в спектре обратного рассеяния для чистых монокристаллов. В спектре доминирует поверхностный пик, соответствующий взаимодействиям с несколькими первыми монослоями твердого тела; при более низких энергиях присутствует непрерывная



**Рис. 5.12.** Интенсивность поверхностного пика как функция  $\rho/R_C$  для двухатомной модели

часть спектра, соответствующая рассеянию сравнительно небольшого числа неканализованных частиц. Как было показано выше, интенсивность поверхностного пика чувствительна к расположению атомов на поверхности.

## 5.6. Поверхностный пик

Возможность использования пучков ионов для определения структуры поверхности определяется (1) возможностью аккуратного измерения поверхностного пика в монослоях и (2) способностью предсказать характеристики поверхностного пика для заданной поверхностной структуры. Например, совмещенные спектры на рис. 5.13 отличаются интенсивностью поверхностного пика для различных поверхностных структур. Реконструированная поверхность показывает более высокий выход, чем идеальная поверхность, из-за смещения поверхности.

Более тщательное рассмотрение поверхностного пика принимает в расчет тот факт, что в его формирование могут дать вклад более двух атомов и что потенциал, определяющий взаимодействие, является не чисто кулоновским, а, например, экранированным потенциалом Мольера. Интенсивность поверхностного пика устанавливается численными методами. Результаты большого числа расчетов показывают, что по порядку величины интенсивность поверхностного пика сохраняется; масштабным параметром выступает величина  $\rho/R_M$ , где  $R_M$  – радиус конуса тени, связанный с потенциалом Мольера, и примерно равный  $R_M \cong R_C$ .

Амплитуды поверхностных пиков в единицах, равных числу атомов на один ряд, были вычислены для большого числа случаев, в которых предполагалось, что поверхность идеальна и ее атомная структура аналогична *объему*. Результаты представлены на рис. 5.14 в виде *универсальной кривой* для интенсивности этого поверхностного пика как функции от параметра  $\rho/R_M$ , где  $\rho$  – амплитуда двумерных колебаний.

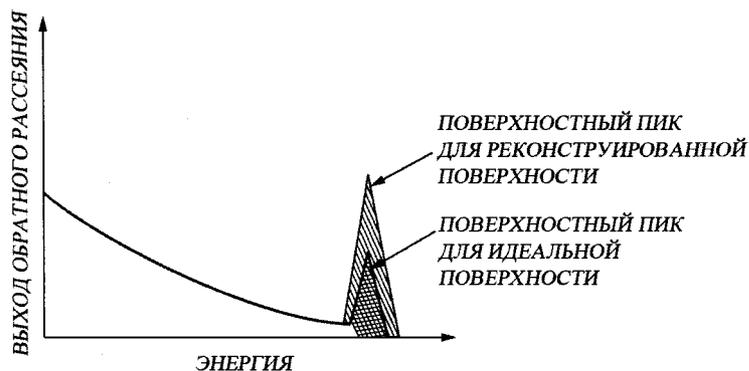
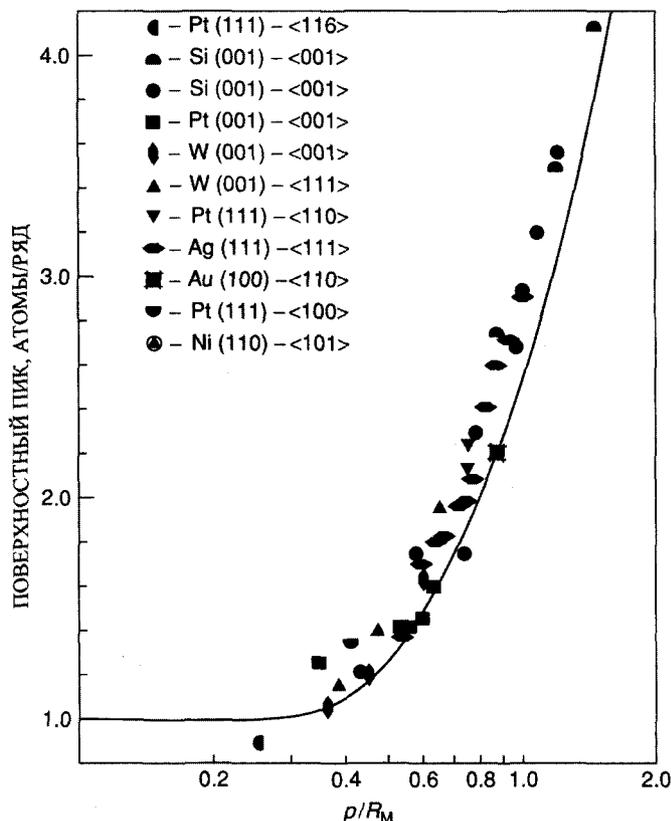
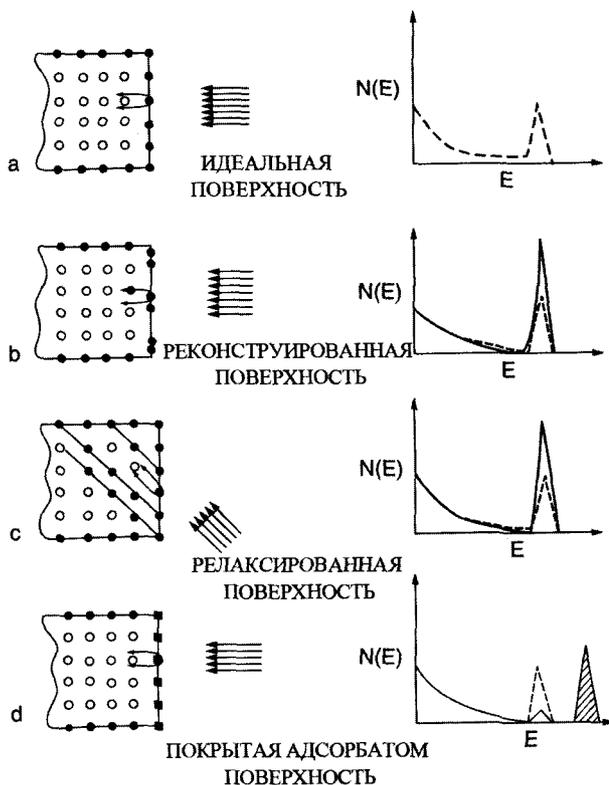


Рис. 5.13. Спектр обратного рассеяния при каналировании, демонстрирующий поверхностный пик в случае идеальной и реконструированной поверхностей



**Рис. 5.14.** Сравнение универсальной кривой с экспериментальными значениями для большого числа различных поверхностей с *объемоподобной* структурой. Экспериментальные значения определялись измерением обратного рассеяния. Запись Pt (111) – <116> обозначает кристалл Pt с плоскостью поверхности (111); обратное рассеяние проводилось для направления <116>

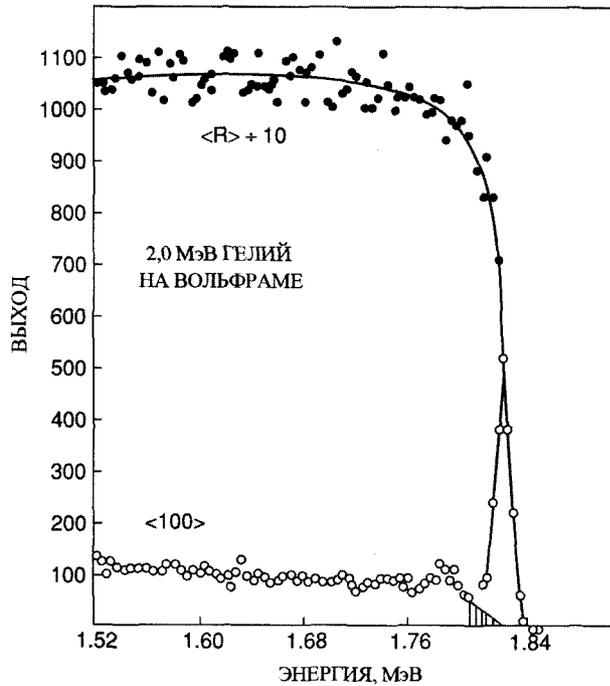
Четыре случая простых поверхностных структур и соответствующие им поверхностные пики представлены на рис. 5.15. Пунктиром обозначены зависимости выхода рассеяния для кристалла с идеальной поверхностью в случае, когда амплитуда тепловых колебаний  $\rho$  намного меньше радиуса конуса тени  $R_M$  (рис. 5.15а). Это условие гарантирует, что интенсивность поверхностного пика соответствует одному атому на ряд в таком идеальном случае. Второй атом не затеняется в случае, если реконструкция поверхности кристалла происходит таким образом, что поверхностные атомы смещаются в плоскости, совпадающей с поверхностью (рис. 5.15б). В этом случае интенсивность поверхностного пика в два раза больше, чем в случае идеального кристалла. Для обнаружения релаксации, вызванной смещением атомов перпендикулярно поверхности (рис. 5.15в),



**Рис. 5.15.** Схематичные изображение простого кубического кристалла с различными типами поверхности. Справа указаны спектры обратного рассеяния, ожидаемые от различных поверхностных структур. Штриховая линия соответствует сигналу от объемоподобного кристалла

необходимо использовать наклонное падение пучка, чтобы теневой конус, создаваемый внешними атомами, не был параллелен рядам атомов в объеме. Нормальное падение привело бы в этом случае к интенсивности поверхностного пика, эквивалентной одному монослою. Сравнение результатов измерений при нормальном и наклонном падении позволяет обнаружить наличие релаксации. Атомы, адсорбированные на поверхности, могут затенять атомы подложки, если  $R_{\text{adsorbate}} > \rho_{\text{substrate}}$ . Чувствительность ионного рассеяния к массам атомов позволяет отличить подложку от адсорбата. На рис. 5.15г атомы адсорбата расположены в точности над атомами поверхности и поэтому снижают амплитуду поверхностного пика подложки.

На рис. 5.16 показано сравнение спектра, полученного для падающего пучка, направленного вдоль оси  $\langle 100 \rangle$  в вольфраме (спектр *ориентированного* кристалла), и спектра, полученного для пучка, направление которого не совпадает с кри-



**Рис. 5.16.** Спектры обратного рассеяния ионов гелия с энергией 2,0 МэВ, падающих на чистую поверхность  $W(001)$  вдоль направления  $\langle 100 \rangle$  (белые кружки) и вдоль направления, не совпадающего с главными кристаллографическими осями (черные кружки). Обратите, что во втором случае т. н. *случайного спектра* размер спектра уменьшен в 10 раз

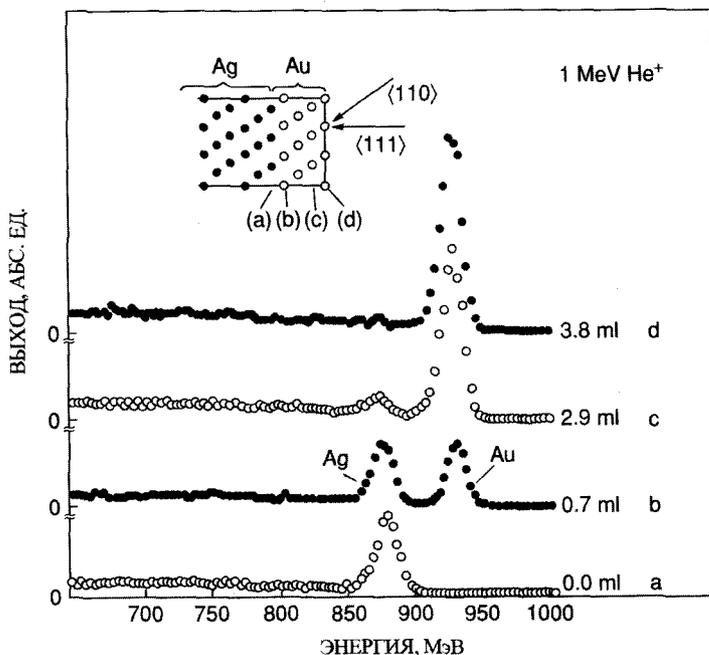
сталлографической осью, (*разориентированный* спектр). Поверхностный пик отчетливо виден и соответствует приблизительно двум атомам на ряд ( $\rho/R_M = 0,65$ ). Рассеяние от объема кристалла в такой ориентированной геометрии приблизительно на два порядка меньше, чем выход рассеяния при неориентированном падении из-за эффекта объемного каналирования. Именно подавление рассеяния в объеме образца, которое наблюдается в спектре от ориентированного кристалла, позволяет провести измерения поверхностного пика.

### 5.7. Затенение подложки $Ag(111)$ эпитаксиальным $Au$

Важным применением ионного рассеяния является изучение начальных стадий эпитаксии. Возможность контроля эпитаксиального роста, начиная с самого первого монослоя, продемонстрирована на рис. 5.15г. Если осажденные на поверхность атомы располагаются в точности над атомами подложки, то конусы

тени, создаваемой этими адсорбированными атомами, будут экранировать атомы подложки от падающего пучка ионов.

Этот принцип затенения показана на рис. 5.17 для случая осаждения монослоя золота на поверхности серебра (111). На верхней части рисунка изображен поперечный срез поверхности (111). Плоскость рисунка совпадает с плоскостью (011) серебра, в которой находится также направление нормального падения  $\langle 111 \rangle$  и наклонного падения  $\langle 110 \rangle$ . Вдоль направления  $\langle 111 \rangle$  ионный пучок «видит» только первые три монослоя серебра без дополнительных покрытий на его поверхности; в то время как в направлении  $\langle 011 \rangle$  виден только первый монослой. На рис. 5.17 показан спектр обратного рассеяния ионов гелия с энергией 1,0 МэВ, падающих по направлению  $\langle 110 \rangle$  на чистую поверхность серебра и на поверхность, покрытую приблизительно одним, тремя и четырьмя монослоями золота. Уменьшение интенсивности поверхностного пика серебра в присутствии пленки золота напрямую свидетельствует о том, что атомы в слое золота упорядочены по отношению к атомам серебряной подложки, т. е. имеет место эпитаксия золота на серебре. Более высокая точность в определении степени упорядоченного согласования в расположении атомов при нанесении очередных монослоев имеет место

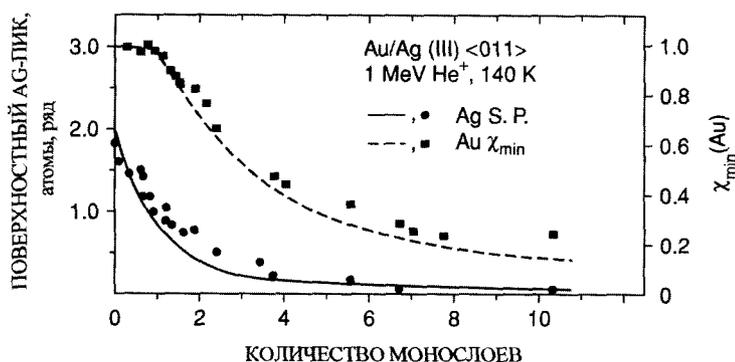


**Рис. 5.17.** Спектры обратного рассеяния ионов гелия с энергией 1,0 МэВ, падающих вдоль направления  $\langle 110 \rangle$  на чистую (а) (111) поверхность серебра, на поверхность, покрытую слоем золота различной толщины (b), (c) и (d). Интенсивность поверхностного пика уменьшается из-за адсорбции

для направления  $\langle 110 \rangle$ , для которого все возможные положения атомов серебра экранируются единственным монослоем золота.

Уменьшение интенсивности поверхностного пика в зависимости от толщины покрытия золотом показано на рис. 5.18 для низкотемпературной эпитаксии (140 К) и для анализа в направлении  $\langle 011 \rangle$ . Сплошная линия показывает результат компьютерного моделирования, в котором предполагается, что атомы золота равномерно покрывают поверхности слой за слоем. Соответствие экспериментальных результатов и расчетной кривой показывает, что золото образует однородное эпитаксиальное покрытие.

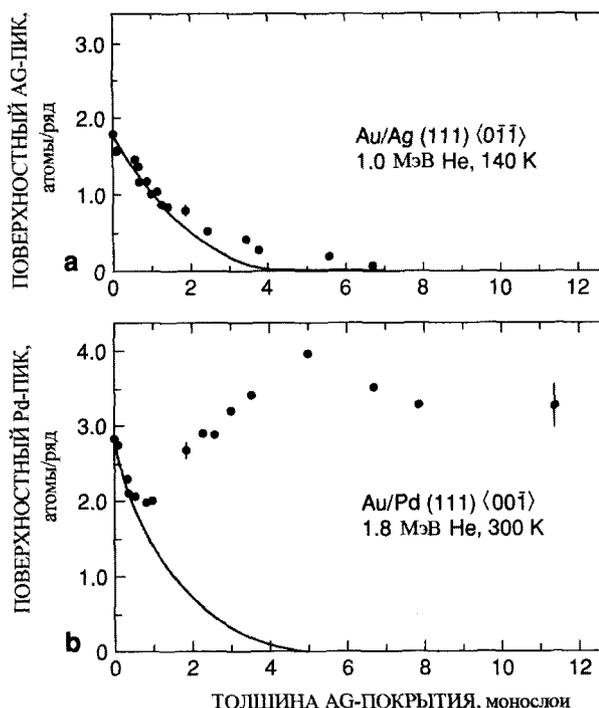
Обнаружение первого монослоя золота на Ag-подложке возможно с помощью уменьшения поверхностного пика серебра. Образование последующих Au-слоев на исходном Au-слое можно проконтролировать по эффекту затенения золота золотом. Отношение сигнала Au для направления пучка вдоль  $\langle 011 \rangle$  к сигналу для разориентированного направления  $-\chi_{\min}(\text{Au})$  имеет разрыв при толщине покрытия, равной одному монослою, и существенно снижается при дальнейшем увеличении толщины (см. рис. 5.18). Штриховой линией показана кривая, полученная в результате компьютерного моделирования. Соответствие экспериментально полученной кривой и зависимости, рассчитанной при помощи компьютерного моделирования, подтверждает факт эпитаксии золота. Уменьшение интенсивности поверхностного пика от серебра с увеличением толщины покрытия золота является мерой сопряжения эпитаксиального слоя с подложкой; уменьшение  $\chi_{\min}(\text{Au})$  характеризует качество эпитаксиальной пленки.



**Рис 5.18.** Интенсивность поверхностного Ag-пика как функция толщины Au-покрытия (в монослоях), производимого на (111)-поверхности Ag при температуре 140 К, для ионов гелия с энергией 1,0 МэВ, падающих вдоль направления  $\langle 110 \rangle$ . Показано также отношение Au-сигналов при падении вдоль оси  $\langle 110 \rangle$  и при случайном падении как функция толщины Au-покрытия (правая ось координат). Как сплошная, так и штриховая линии рассчитаны в предположении псевдоморфного послойного роста. При расчете использованы трехмерные тепловые колебания, корреляции тепловых колебаний не учитывались [Culbertson et al., 1981]

## 5.8. Эпитаксиальный рост

Рост золота на серебре является хорошим примером роста эпитаксиальной пленки высокого качества. Такая комбинация материалов удовлетворяет самому главному критерию эпитаксии, а именно хорошему соответствию постоянных решеток; в этом случае рассогласование составляет менее 0,2 %. На рис. 5.19 приводится сравнение уменьшения поверхностных пиков подложки в случае эпитаксии Au на Ag (111) и Au на Pd (111). В последнем случае имеется сильное рассогласование ~ 4,7 %. Отметим, что в обоих случаях происходит одновременное уменьшение поверхностного пика соответствующее росту псевдоморфного слоя. Однако в случае Au/Pd этот псевдоморфный рост прекращается через два монослоя. Это заключение согласуется с теорией эпитаксии, рассматривающей упругое напряжение в эпитаксиальной пленке, возникающее из-за рассогласования параметров и вклада случайных напряжений, вызванных дислокациями. Расчетная толщина



**Рис. 5.19.** Уменьшение поверхностного пика подложки как функция толщины Ag-покрытия: (а) подложка - Ag (110); осаждение и анализ проводились при 140 К, используя ионы гелия с энергией 1,0 МэВ, падающие вдоль направления  $\langle 110 \rangle$ ; (б) подложка Pd (100); осаждение и анализ проводились при 140 К, используя ионы гелия с энергией 1,8 МэВ, падающие вдоль направления  $\langle 100 \rangle$ . Сплошной линией отмечены результаты расчета для псевдоморфного послойного роста с учетом тепловых колебаний

пленки, при которой начинают появляться дислокации, в случае Au/Pd составляет  $\sim 2$  монослоя. В пленке с дислокациями атомы верхних слоев не сопрягаются с кристаллической решеткой, и поэтому не затеяют атомов подложки.

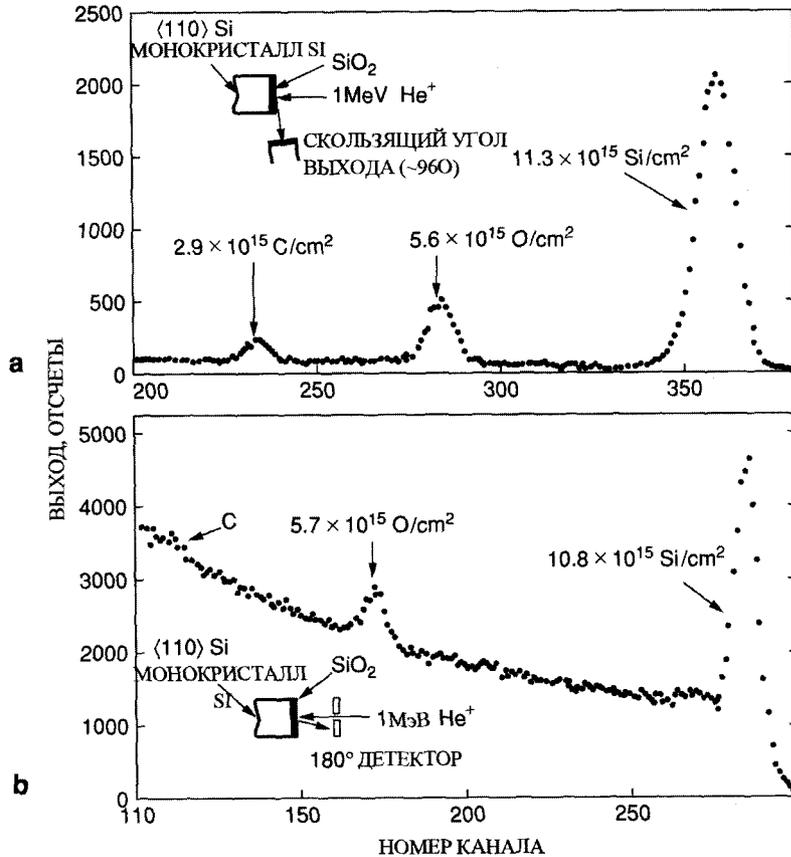
## 5.9. Анализ тонких пленок

Важным применением каналирования является подавление рассеяния от монокристаллической подложки. При этом подавление рассеяния от аморфных слоев, таких как оксидов, не происходит. Непосредственным результатом данного эффекта является повышение чувствительности к небольшим количествам примесей, а также возможность получения информации о структуре приповерхностной области. В данном разделе обсуждается эксперимент, выявляющий стехиометрию и наличие приповерхностных напряжений в системе  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ .

Чувствительность экспериментов такого рода можно улучшить, используя геометрию скользящих углов выхода, о чем свидетельствуют спектры на рис. 5.20, полученные для кремния с тонким покрытием из  $\text{SiO}_2$ . Расположение детектора не влияет на взаимодействия посредством близких столкновений и на каналирование падающего пучка, но изменяет соотношение между шириной энергетического спектра и толщиной слоя. В случае скользящих углов выхода (рис. 5.20а) длина обратной траектории вылетающих рассеянных частиц может в пять раз превышать длину пути в случае рассеяния на угол  $180^\circ$  (рис. 5.20б). Растяжение масштаба глубины приводит к распределению полного числа регистрируемых событий рассеяния на данной толщине по более широкому интервалу энергий и, следовательно, уменьшает число отсчетов в каждом канале для массивного кристалла. В рассматриваемом здесь образце толщина слоя ( $\sim 1,3$  нм оксида) мала по сравнению с разрешением по глубине, поэтому ширина сигнала определяется разрешающей способностью по энергии системы детектирования.

Спектр рассеяния на ориентированном должным образом кристалле с тонкой окисной пленкой состоит из (1) пика от кремния, вклад в который дает рассеяние на кремнии в  $\text{SiO}_2$ , рассеяния на неупорядоченных атомах кремния в приповерхностной области, и собственно поверхностного пика от монокристаллической подложки, а также из (2) пика при меньших значениях энергии, соответствующего наличию слоя кислорода. Площади этих пиков могут быть пересчитаны в количество атомов на  $\text{см}^2$  с точностью  $\sim 5\%$ .

Значения отношения интенсивностей пиков от кремния и кислорода для окисных пленок толщиной до  $\sim 4,0$  нм приведены на рис. 5.21. Практически для всего диапазона эту зависимость можно аппроксимировать прямой, соответствующей стехиометрии  $\text{SiO}_2$  и дополнительному вкладу  $8,6 \cdot 10^{15}$  атомов  $\text{Si}/\text{см}^2$ . Большая часть этого дополнительного вклада является ожидаемым вкладом поверхностного пика от кремниевой подложки. Из рис. 5.21 видно, что окись  $\text{SiO}_2$  имеет в основном правильную стехиометрию и что внутренняя граница раздела является резкой. Приведенные данные позволяют сделать предположение о том, что вну-



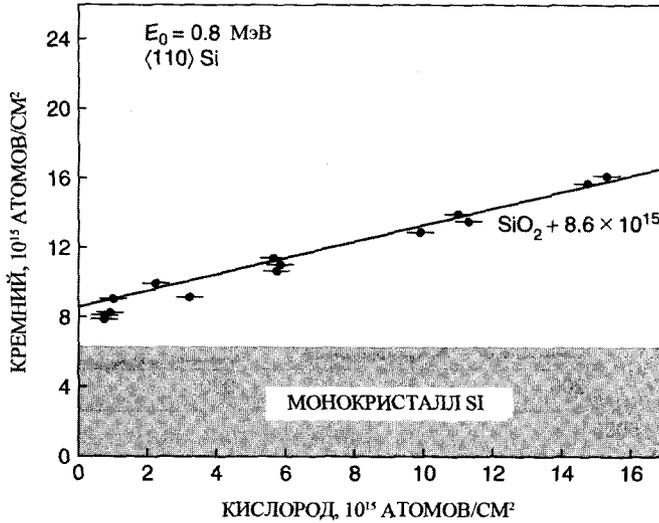
**Рис. 5.20.** Энергетические спектры рассеяния в геометрии каналирования для монокристалла Si (110), покрытого пленкой  $\text{SiO}_2$  толщиной – 0,15 нм. Верхний рисунок соответствует размещению детектора при скользких углах выхода, нижний рисунок – при углах выхода  $\sim 180^\circ$

трения поверхность может состоять либо из двух монослоев кремния, несопряженных с монокристаллом, либо из тонкого ( $< 0,5 \text{ нм}$ ) слоя окиси с неправильной стехиометрией.

## Задачи

5.1. Вычислить и сравнить значения стандартного потенциала, потенциала Томаса – Ферми и потенциала  $1/r^2$  при  $r/a = 0,01; 0,1$  и  $1,0$  в случае падения ионов гелия на кремний.

5.2. Медь обладает кубической гранцентрированной решеткой с периодом



**Рис. 5.21.** Соотношение между плотностями атомов Si и O на единицу площади в пленках оксида кремния толщиной до  $\sim 0,4$  нм. Точками отмечены данные, полученные из спектров, аналогичных изображенным на рис. 5.20. Заштрихованная область соответствует интенсивности поверхностного пика для чистого монокристалла Si (110) с объемоподобной поверхностной структурой.

0,3615 нм. Вычислить критические углы осевого и плоскостного каналирования, а также минимальный выход рассеяния ионов гелия с энергией 2 МэВ, падающих в направлении  $\langle 100 \rangle$ , если амплитуда тепловых колебаний равна 0,012 нм.

5.3. Вычислить радиус теневого конуса  $R$  и амплитуду поверхностного пика в двухатомной и универсальной моделях (положить  $R_c = R_M$ ) для случая каналирования ионов гелия с энергией 1,0 МэВ, падающих вдоль направления  $\langle 100 \rangle$  в алюминии (постоянная решетки равна 0,405 нм,  $\rho = 0,014$  нм). Какая энергия соответствует единичной интенсивности поверхностного пика ( $\rho/R_M = 0,4$ )?

5.4. Используя приближение  $r/r_0^2$  для нахождения функции распределения потока (5.20), рассчитайте минимальное значение выхода рассеяния на атоме примеси, расположенном на расстоянии 0,01, 0,03 и 0,05 нм от цепочки атомов. Амплитуду тепловых колебаний положить равной 0,01 нм, значение  $r_0$  взять соответствующим каналированию вдоль направления  $\langle 010 \rangle$  в кремнии.

5.5. Каналирование может происходить не только вдоль цепочек атомов, но и между атомными слоями, образующими атомные плоскости. В этом случае в качестве потенциала, задающего поперечное движение, может быть использован параболический потенциал

$$V(y) = \frac{1}{2}ky^2, \quad 0 \leq |y| \leq d_p/2,$$

где  $d_p$  – расстояние между плоскостями,  $y$  – расстояние, отсчитываемое от середины канала. Пользуясь принципом движения в гармоническом потенциале, вывести формулу для длины волны осцилляций. Вычислить значение этой длины волны для плоскостного каналирования ионов с энергией 1,0 МэВ, падающих в плоскости (100) в вольфраме. Коэффициент упругости  $k$  можно оценить, заметив, что  $V(2) = U_p(0)$  (см. (5.13)).

### Литература

1. J. U. Anderson, O. Andreason, J. A. Davies, and E. Uggerhoj, *Rad. Eff.* 7, 25 (1971).
2. B. R. Appeltion and G. Foti, "Channeling," in *Ion Beam Handbook for Material Analysis*, J. W. Mayer and E. Rimini, Eds. (Academic Press, New York, 1977).
3. W. K. Chu, J. W. Mayer, and M.-A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry* (Academic Press, New York, 1978).
4. G. Dearnaley, J. H. Freeman, R. S. Nelson, and J. Stephen, *Ion Implantation* (North-Holland, Amsterdam, 1973).
5. L. C. Feldman, J. W. Mayer, and S. T. Picraux, *Materials Analysis by Ion Channeling* (Academic Press, New York, 1982).
6. D. S. Gemmell, "Channeling and Related Effects in the Motion of Charged Particles Through Crystals," *Rev. Mod. Phys.* 46(1), 129–227 (1974).
7. J. Lindhard, *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.* 34(14), 1 (1965).
8. D. V. Morgan, Ed., *Channeling* (John Wiley and Sons, New York, 1973).
9. R. S. Nelson, *The Observation of Atomic Collisions in Crystalline Solids* (North-Holland, Amsterdam, 1968).
10. P. D. Townsend, J. C. Kelly, and N. E. W. Hartley, *Ion Implantation, Sputtering and Their Applications* (Academic Press, New York, 1976).
11. R. J. Culbertson, L. C. Feldman, and P. J. Silverman, *Phys. Rev. Lett.* 47, 657 (1981).

## **ГЛАВА 6**

### **Электрон-электронные взаимодействия и чувствительность анализа с помощью электронной спектроскопии к глубине**

#### **6.1. Введение**

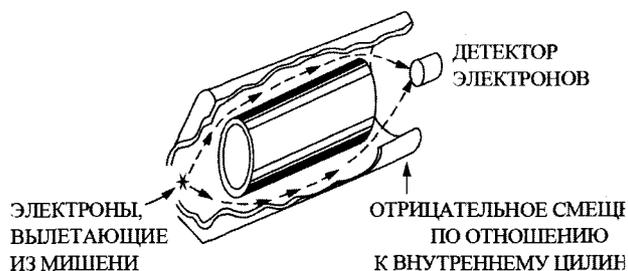
Регистрация наличия того или другого элемента в приповерхностной области твердого тела как правило заключается в измерении энергии электрона, имеющей величину, характерную для определенного атома. Разрешение по глубине данной методики определяется, таким образом, толщиной материала, через которую испущенный электрон сможет пройти, не испытывая неупругих столкновений на своем пути и, следовательно, не изменяя энергии. Рассмотрим такие процессы неупругого взаимодействия, чтобы получить количественные представления о толщине исследуемого слоя. Понимание этих явлений особенно полезно при планировании исследований поверхности, когда экспериментатор зачастую может выбрать энергию электронов и таким образом задать глубину зондирования. В этой главе с использованием понятия о рассеянии частиц, развитыми в главах 2 и 3, выводятся классические соотношения для электрон-электронных столкновений. Эти соотношения позволяют получить полезные оценки для глубины выхода электронов и для поперечных сечений ударной ионизации.

#### **6.2. Анализ энергии с помощью методов электронной спектроскопии**

В методах анализа поверхности фотоэлектронной и Оже-электронной спектроскопии, обсуждаемых в следующих главах, используются фотоны и электроны для возбуждения электронов, которые вылетают из твердого тела со строго определенными энергиями. Электронные, испускаемые с энергиями порядка 100 эВ имеют глубины выхода порядка 1,0 нм. При подходящем выборе параметров падающего пучка и системы детектирования эти методы электронной спектроско-

пии приобретают чрезвычайно высокую чувствительность к состоянию поверхности. По ряду причин методы электронной спектроскопии нашли самое широкое применение в анализе поверхностей. Электроны легко фокусируются в пучки, их наличие и интенсивность могут быть эффективно определены, а их распределение по углам и энергиям может быть исследовано с помощью электростатических линз и отклоняющих систем.

Методы электронной спектроскопии основаны на анализе распределения по энергиям электронов, испущенных поверхностью. Различные особенности эмиссионных спектров, а также требования, налагаемые методикой исследования, привели к разработке множества анализаторов для измерения распределений энергии (см. также главу 10). В цилиндрическом зеркальном анализаторе (ЦЗА-СМА) (рис. 6.1) испущенные электроны электростатически фокусируются таким образом, что только электроны с энергиями из определенного малого интервала проходят через анализатор и попадают в коллектор. Фокусировка достигается приложением разности потенциалов  $V_a$  между двумя коаксиальными электродами, которая создает электрическое поле с цилиндрическими эквипотенциальными поверхностями. Внешний цилиндрический электрод имеет отрицательный потенциал по отношению к внутреннему электроду. Электроны, входящие в анализатор через кольцевое отверстие, отклоняются по направлению к внутреннему цилиндру. Конструкция анализатора позволяет электронам с энергией около  $E = eV_a$  в диапазоне шириной  $\Delta E$  выйти через выходную щель, чтобы попасть в коллектор; разрешение по энергии  $\Delta E/E$ , как правило, находится в пределах от 0,1 до 1 %. Пропускная способность такого анализатора достаточна велика, так как он обладает большим углом захвата электронов. Узкий характеристичный пик может быть отделен от фонового сигнала с помощью однократного или двукратного дифференцирования, которое выполняется с помощью наложения на разность потенциалов между цилиндрическими электродами модулирующего переменного напряжения.



**Рис. 6.1.** Схематическое изображение цилиндрического зеркального анализатора, используемого для определения энергии электронов в различных методах электронной микроскопии

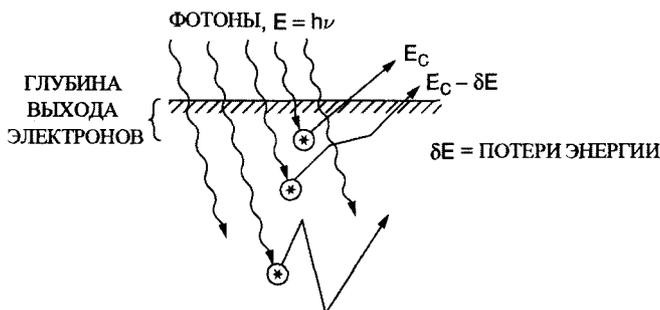
### 6.3. Глубина выхода электронов и объем исследуемой области вещества

Для количественного анализа важно определить глубину выхода электронов, т. е. расстояние, которое электроны с определенной энергией  $E_C$  могут пройти без потерь энергии (рис. 6.2). Падающее излучение (фотоны или электроны) имеет достаточно высокую энергию, чтобы проникнуть в твердое тело на глубину, расположенную далеко за пределами области выхода электронов с характеристическими энергиями. Электроны, испытывающие неупругие столкновения и теряющие энергию  $\delta E$  при движении от точки возбуждения к поверхности, покидают твердое тело с меньшей энергией и дают вклад в фон или «хвост» сигнала (энергетического спектра), который может распространяться на несколько сотен эВ вниз от главного пика. По аналогии с экспериментальными методиками, используемыми для определения глубины выхода электронов, рассмотрим вещество как источник электронов определенной энергии  $E_C$  с интенсивностью потока  $I_0$ , на поверхность которого нанесена тонкая поглощающая пленка. Любое неупругое столкновение в пленке удаляет электроны из группы частиц с энергией  $E_C$ . Будем считать, что сечение неупругого столкновения равно  $\sigma$  и что в одном см<sup>3</sup> осажденной пленки содержится  $N'$  рассеивающих центров. Число  $dI$  электронов, удаляемых из исходной группы, в расчете на один рассеивающий центр составляет  $\sigma I$ , а убыль электронов  $dI$  в слое толщиной  $dx$  задается выражением

$$-dI = \sigma I N' dx,$$

откуда

$$I = I_0 e^{-\sigma N' x}. \quad (6.1)$$



**Рис. 6.2.** Схема возникновения характеристических электронов в глубине твердого тела при падении фотонов высокой энергии на поверхность. Только электроны, возбужденные вблизи поверхности, могут выйти из твердого тела без потери энергии

По определению средняя длина свободного пробега связана с поперечным сечением рассеяния как

$$l/\lambda = N'\sigma, \quad (6.2)$$

поэтому (6.1) может быть переписана следующим образом:

$$I = I_0 e^{x/\lambda}. \quad (6.3)$$

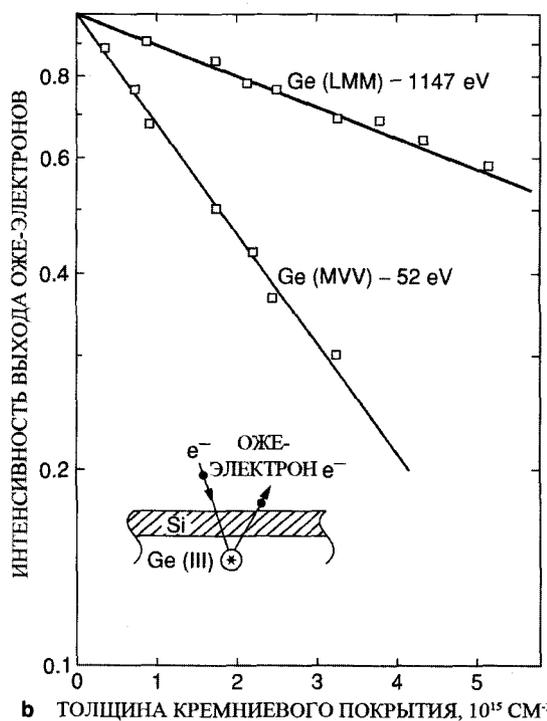
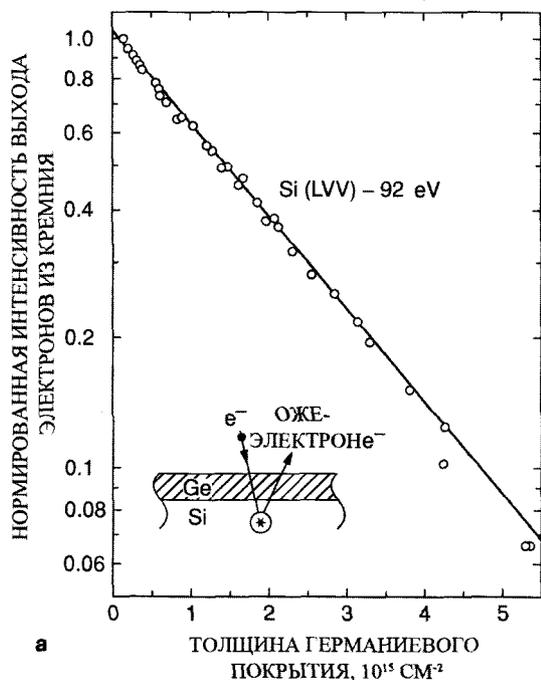
Согласно этой формуле, число электронов, которые могут выйти на поверхность поглощающей пленки, экспоненциально убывает с ростом толщины пленки. В данном случае мы считаем среднюю длину свободного пробега равной глубине выхода и обозначаем их одним и тем же символом  $\lambda$ . Выход электронов из твердого тела, возбуждаемого равномерно по глубине, дается выражением  $\int I(x) dx = I_0 \lambda$ , рассматривая толстую подложку в качестве мишени толщиной  $\lambda$ .

Для определения степени ослабления потока электронов производится определение зависимости величины сигнала электронов, образовавшихся в подложке, от толщины нанесенного внешнего слоя для различных металлов. На Рис. 6.3 представлена относительная интенсивность потока Оже-электронов с энергией 92 эВ из кремния как функция толщины поверхностного слоя германия. Толщина слоя германия была определена с помощью резерфордовского обратного рассеяния (см. главу 3). Данные на рис. 6.3 показывают, что интенсивность экспоненциально уменьшается с ростом толщины слоя германия с длиной затухания  $\lambda$ , эквивалентной  $2,5 \cdot 10^{15}$  атомов германия/см<sup>2</sup> (примерно 0,5 нм). Такое ослабление потока электронов зависит от величины характеристической энергии выходящих электронов. На рис. 6.3б для двух различных характеристических значений энергии электронов, испускаемых из германия (LMM, 1147 эВ; MVV, 52 эВ), показана энергетическая зависимость ослабления как функция толщины кремниевого покрытия. Длины свободных пробегов соответствуют  $9,81 \cdot 10^{15}$  атомов/см<sup>2</sup> и  $2,34 \cdot 10^{15}$  атомов/см<sup>2</sup>. Терминология Оже-переходов обсуждается в главе 12.

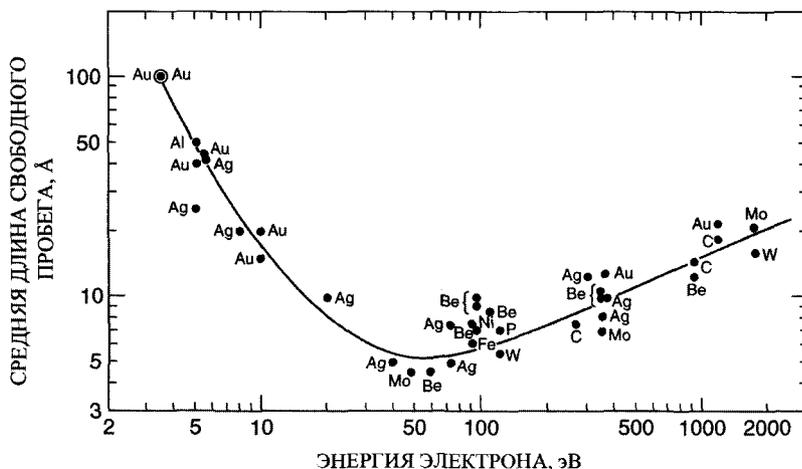
Приведенные значения средних длин свободного пробега хорошо согласуются с результатами других измерений этих величин, представленными на рис. 6.4. Эти результаты показывают, что зависимость средней длины свободного пробега имеет вид пологой кривой с минимумом около 100 эВ. Величина средней длины свободного пробега относительно нечувствительна к типу материала, в котором движутся электроны. Подобные кривые зависимостей средней длины свободного пробега получили название *универсальных кривых*.

#### 6.4. Неупругие электрон-электронные столкновения

Выражение для поперечного сечения неупругого столкновения может быть получено, используя импульсное приближения (см. главу 3) для рассеяния в поле



**Рис. 6.3.** (а) Ослабление потока Оже-электронов из кремния (переход LVV, 92 эВ) как функция толщины германиевого покрытия. Средняя длина свободного пробега равна  $\sim 0,5$  нм в германии. В данном примере осаждение германиевого слоя проводилось при 300 К. (б) Ослабление двух потоков электронов (LMM, 1147 эВ и MVV, 54 эВ) из германия как функция толщины кремниевого покрытия [Из книги Feldman and Mayer, 1986]



**Рис. 6.4.** Универсальная кривая зависимости средней длины свободного пробега от энергии [Из книги G. Somerjai, *Chemistry in Two Dimensions: Surfaces* (Cornell University Press, Ithaca, NY, 1981)]

центральной силы. Электрон, движущийся со скоростью  $v$ , передает электрону мишени момент импульса, равный

$$\Delta p = \frac{2e^2}{bv}, \tag{6.4}$$

где  $b$  – прицельный параметр. Здесь мы воспользовались результатами главы 3 для случая рассеяния на малые углы, положив  $Z_1 = Z_2 = 1$  и  $M_1 = M_2 = m$  (рис. 6.5). Обозначим  $T$  энергию, переносимую электроном с энергией  $E = \frac{1}{2}mv^2$ , тогда

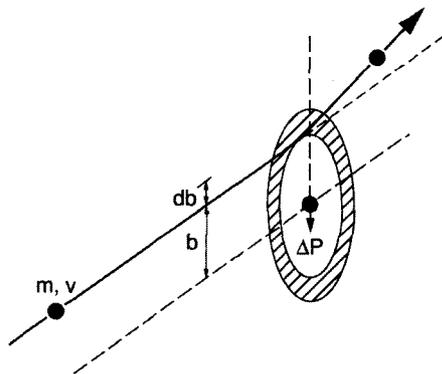
$$T = \frac{(\Delta p)^2}{2m} = \frac{e^4}{Eb^2}. \tag{6.5}$$

Дифференциальное сечение  $d\sigma(T)$  для переноса энергии в интервале от  $T$  до  $T + dT$  дается выражением

$$d\sigma(T) = -2\pi b db. \tag{6.6}$$

Из (6.5) следует, что  $2bdb = -(e^4/ET^2)dT$ , поэтому

$$d\sigma(T) = \frac{\pi e^4 dT}{E T^2}. \tag{6.7}$$



**Рис. 6.5.** Схема взаимодействия движущегося электрона со свободным неподвижным электроном

Поперечное сечение для электрона, соответствующее передаче энергии в интервале от  $T_{min}$  до  $T_{max}$ , определяется выражением

$$\sigma_e = \int_{T_{min}}^{T_{max}} d\sigma(T), \quad (6.8)$$

$$\sigma_e \cong \pi \frac{e^4}{E} \left( \frac{1}{T_{min}} - \frac{1}{T_{max}} \right). \quad (6.9)$$

В случае электронов с энергией  $E$  порядка сотен эВ или больше максимальная величина передаваемой энергии ( $T_{max} = E$ , если  $M_1 = M_2$ ) намного превосходит величину  $T_{min}$ , поэтому

$$\sigma_e \cong \pi \frac{e^4}{E} \frac{1}{T_{min}} = \frac{6,5 \cdot 10^{-14}}{ET_{min}} \text{ см}^2 \quad (6.10)$$

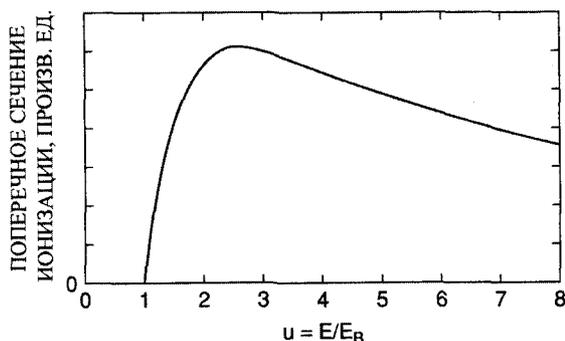
где  $E$  и  $T_{min}$  измеряются в электронвольтах, а  $e^2 = 1,44$  эВ нм.

## 6.5. Поперечное сечение ударной электронной ионизации

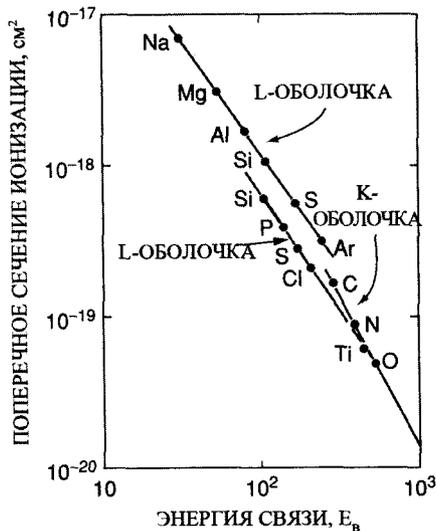
Значение поперечного сечения ударной электронной ионизации можно оценить, положив в (6.10)  $T_{min} = E_B$ :

$$\sigma_e \cong \frac{\pi e^4}{EE_B} = \frac{\pi e^4}{UE_B^2}, \quad (6.11)$$

где  $U = E/E_B$  и  $E_B$  — энергия связи орбитального электрона. При энергиях падающих частиц меньших  $E_B$ , т. е. в случае  $U < 1$  сечение должно быть равно нулю. Действительный вид зависимости поперечного сечения от  $U$  представлен на рис. 6.6. Величина поперечного сечения ионизации имеет максимум вблизи значений, соответствующих величине приведенной энергии  $U \cong 3 - 4$ . Для  $E_B = 100$  эВ и  $U = 4$  величина поперечного сечения составляет  $1,6 \cdot 10^{-18}$  см<sup>2</sup>. Данное значение находится в хорошем согласии с измеренными значениями максимума поперечного сечения ударной ионизации (при значениях  $U$ , близких к 4), что показано на рис. 6.7.



**Рис. 6.6.** Зависимость поперечного сечения ударной ионизации от приведенной энергии для взаимодействий с твердым телом [С. С. Chang в работе P. F. Kane, G. B. Larrabee, Eds, Characterization of Solid Surfaces, Plenum Press, NY, 1974]



**Рис. 6.7.** Максимальное значение поперечного сечения ударной электронной ионизации (при  $U = 4$ ) как функция энергии различных электронных оболочек [J. Kirschner в работе H. Ibach, 1977]

## 6.6. Плазмоны

В твердых телах коллективные возбуждения газа электронов проводимости приводят к появлению дискретных пиков в спектрах энергетических потерь электронов. Квант таких коллективных (плазменных) осцилляций, называемый плазмоном, имеет энергию около 15 эВ. С классической точки зрения плазменная частота определяется осцилляциями валентных электронов в металле по отношению к положительно заряженным остовам атомов (рис. 6.8). Рассмотрим флуктуацию  $\delta r$  расстояния  $r$  между положительно заряженным остовом и газом, содержащим свободные электроны с концентрацией  $n$ . Если газ расширяется по отношению к равновесному состоянию на величину  $\delta r$ , то электроны, содержащиеся в сферической оболочке  $\delta n = 4\pi r^2 \delta r$ , создают электрическое поле

$$\mathcal{E} = \frac{e}{r^2} \delta n = 4\pi e \delta r. \quad (6.12)$$

Возвращающая сила  $F$ , возникающая в результате такого расширения

$$F = -e\mathcal{E} = -4\pi e^2 n \delta r. \quad (6.13)$$

Частота гармонического осциллятора, соответствующая силе, задаваемой (6.13), равна

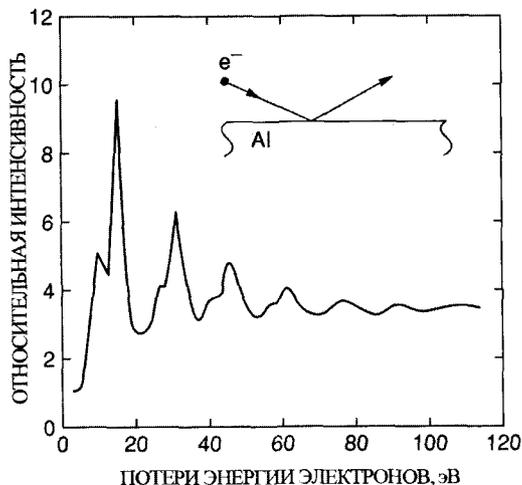
$$\omega_p = \left( \frac{4\pi e^2 n}{m_e} \right)^{1/2}, \quad (6.14)$$

где  $m_e$  - масса электрона. Для металлов, как правило,  $n \cong 10^{23} \text{ см}^{-3}$ , поэтому частота осцилляций  $\omega_p = 1,8 \cdot 10^{18} \text{ рад/с}$ , а энергия  $\hbar\omega_p = 12 \text{ эВ}$ . Эта плазменная частота может рассматриваться, как *естественная* частота колебаний системы из электронов и ионов, возбуждаемой заряженными частицами.

Измеренное значение энергии плазмона для магния составляет 10,6 эВ, а для алюминия - 15,3 эВ. На рис. 6.9 представлен спектр энергетических потерь электронов, отражаемых алюминиевой пленкой. Пики потерь энергии соответствуют

**Рис. 6.8.** Электронный газ из  $4/3\pi r^3 n$  электронов вокруг положительно заряженного остова испытывает радиальное сжатие  $\delta r$





**Рис. 6.9.** Спектр энергетических потерь электронов, отраженных от алюминия. Начальная энергия электронов равна 2 кэВ. Пики потерь соответствуют возбуждению связанных поверхностных и объемных плазмонов

комбинации объемного плазмона с энергией 15,3 эВ и поверхностного плазмона с энергией 10,6 эВ. Частота поверхностного плазмона ( $s$ ) связана с частотой объемного плазмона соотношением

$$\omega_p(s) = \frac{1}{\sqrt{2}} \omega_p. \tag{6.15}$$

Было обнаружено, что это соотношение выполняется для многих металлов и полупроводников. Вычисленные значения энергии плазмона для кремния и германия равны 16,0 эВ в предположении, что на каждый атом приходится четыре валентных электрона и что все облако валентных электронов осциллирует вокруг ионного остова. Экспериментально полученные значения составляют 16,4–16,9 эВ для кремния и 16,0–16,4 – для германия.

### 6.7. Средняя длина свободного пробега электрона

Оценка величины средней длины свободного пробега может быть получена на основе общей формулы для электронной потери энергии в твердом теле, содержащем  $n$  электронов в единице объема, (3.10):

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi e^4 n}{mv^2} \ln B, \tag{6.16}$$

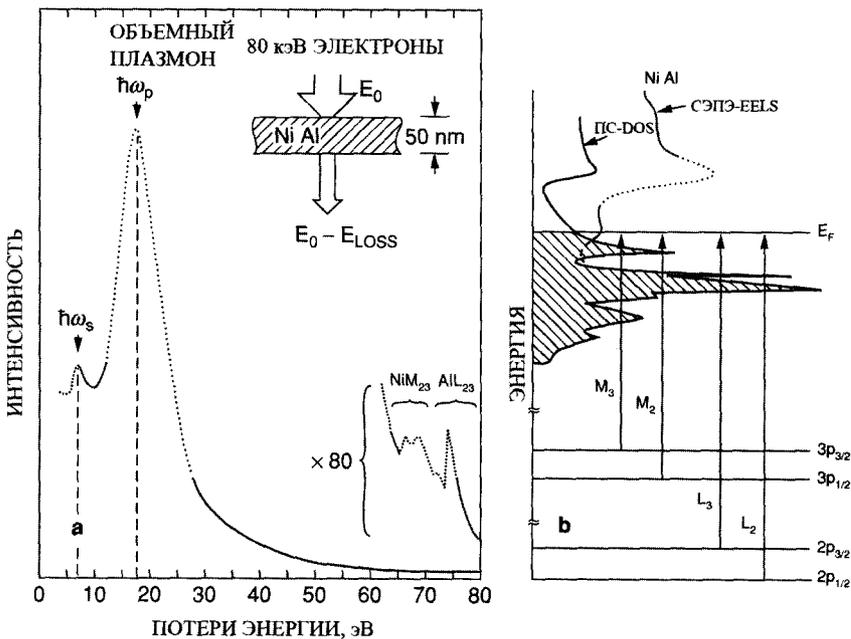
где  $B$  – отношение энергии частицы к энергии возбуждения. Возбуждение плазменных осцилляций, плазмонов в процессе столкновений с большим прицельным

параметром является преимущественным способом потерь энергии электронами в твердом теле. Такие электронные потери для электронов с энергией 80 кэВ, проходящих через тонкую фольгу NiAl, показаны на рис. 6.10. Наиболее важной особенностью данного спектра является энергетическое распределение электронов, которые теряют при прохождении через пленку энергию 17,8 эВ, равную энергии объемного плазмона. Этот факт предполагает, что потери энергии происходят дискретными (квантовыми) порциями, равными  $\hbar\omega_p$ , поэтому мы положим

$$B = \frac{2mv^2}{\hbar\omega_p}, \quad (6.17)$$

а с помощью формулы  $\omega_p = (4\pi e^2 n/m)^{1/2}$  (6.14) запишем потери энергии через  $\omega_p$ :

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{\omega_p^2 e^2}{v^2} \ln \frac{2mv^2}{\hbar\omega_p}. \quad (6.18)$$



**Рис. 6.10.** (а) Спектр потерь энергии для электронов с начальной энергией 80 кэВ после прохождения через пленку NiAl толщиной 50 нм. На спектре указан доминирующий пик одноплазменных потерь энергии при  $\hbar\omega_p = 17,8$  эВ. Указаны также поверхностный плазмон ( $\hbar\omega_s = 7,1$  эВ) и возбуждение остова (Ni  $M_{23}$  и Al  $L_{23}$ ). (б) Расчетная плотность состояний (ПС-DOS) для NiAl (сплошная линия) и вероятность Al  $L_{23}$  – экспериментальные данные (отмечены точками), полученные из СЭПЭ-EELS-спектра, аналогичного изображенному на рис. а. Пороговые переходы на уровни остова указаны стрелками [Из книги Feldman and Mayer, 1986]

Аналогичное выражение выведено в работе Айбаха (1977). Если рассматривать плазмон в качестве главной причины потерь энергии при определении величины средней длины свободного пробега электронов  $\lambda$ , то можно записать:

$$\frac{1}{\lambda} = \left( -\frac{dE}{dx} \right) \frac{1}{\hbar\omega_p}. \quad (6.19)$$

Отсюда

$$\frac{1}{\lambda} = -\frac{\omega_p e^2}{\hbar v^2} \ln \frac{2mv^2}{\hbar\omega_p}. \quad (6.20)$$

Например, в случае электронов с энергией 350 эВ в Al вычисленное значение  $\lambda$  составляет 0,92 нм ( $\hbar\omega_p = 15$  эВ,  $v^2 = 2E/m = 1,23 \cdot 10^{18}$  см<sup>2</sup>/с<sup>2</sup> и  $\hbar^2 = 6,6 \cdot 10^{-16}$  эВ с). Данное значение находится в хорошем согласии с результатами, представленными на рис. 6. 4.

## 6.8. Влияние морфологии тонких пленок на уменьшение выхода электронов

Одним из наиболее известных применений методов электронной спектроскопии является диагностика различных способов роста пленок. Определение механизма роста чрезвычайно важно при создании однородных многослойных покрытий, в которых необходима высокая степень однородности состава при толщине менее 10 нм. Обычные типы роста включают:

1. Послойный рост, при котором сначала появляется полностью сформированный первый слой пленки, затем второй и т. д. Такой тип роста, как правило, называют *ростом Франка – ван дер Мерве*.
2. Рост слоев с островками, при котором первый слой полностью покрывает поверхность подложки, а последующие слои образуют островки осажденного материала. Этот тип роста называют *ростом Странски – Крастанова*.
3. Полностью островковый тип роста, при котором вещество с самого начала образует на поверхности островки. Такой тип роста обычно называется *ростом Волмера – Вебера*.
4. Статистическое осаждение, при котором рост пленки происходит по мере случайного заполнения участков поверхности в соответствии со статистикой Пуассона.

### 6.8.1. Послойный рост

В последующих обсуждениях для характеристических электронов, вылетающих из твердого тела, будет постоянно применяться экспоненциальная форма для

вероятности неупругого рассеяния. В качестве первого примера рассмотрим ослабление интенсивности потока электронов из подложки, возникающее в результате наличия покрытия, осаждаемого в режиме послойного роста. Несмотря на то, что приведенный здесь подход описывает ослабление выхода электронов из подложки, очень похожее рассмотрение может быть использовано для вывода формул для увеличения выхода электронов из покрытия.

Типичный эксперимент состоит в измерении интенсивности  $I_S$  потока характеристических Оже-электронов из подложки в зависимости от толщины  $l$  покрытия. (Покрытие, разумеется, имеет отличный от материала подложки состав.) Пусть средняя длина свободного пробега Оже-электрона в материале пленки равна  $\lambda$ . Тогда при толщине покрытия менее одного монослоя интенсивность потока Оже-электронов может быть записана как

$$I_S/I_{S_0} = (1 - x) + xe^{-\frac{l}{\lambda}}, 0 \leq x \leq 1, \quad (6.21)$$

где  $x$  – относительная часть поверхности, покрытой пленкой,  $I_{S_0}$  – интенсивность потока с чистой поверхности,  $l$  – толщина монослоя. В данном режиме роста пленки вплоть до достижения толщины в один монослой зависимость интенсивности от величины покрытия линейна по  $x$ . Аналогичная зависимость может быть записана для роста в пределах от первого монослоя до второго:

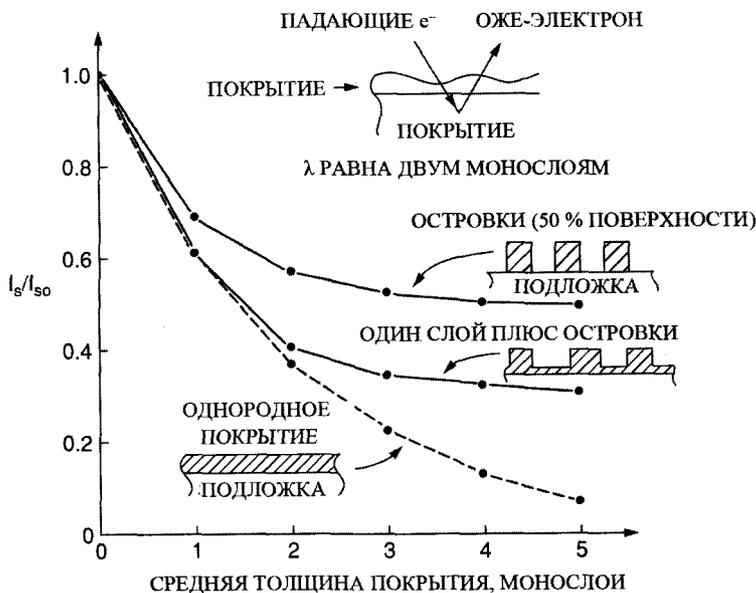
$$I_S/I_{S_0} = (1 - x)e^{-\frac{l}{\lambda}} + xe^{-\frac{2l}{\lambda}}, 0 \leq x \leq 1, \quad (6.22)$$

где  $x$  теперь является относительной частью поверхности, покрытой двумя монослоями, а  $(1 - x)$  – часть, покрытая только одним монослоем. Как и ранее, в диапазоне покрытия от одного до двух монослоев интенсивность также линейно зависит от  $x$ .

В общем случае можно записать формулу для перехода от  $n$  к  $(n + 1)$  монослою:

$$I_S/I_{S_0} = (1 - x)e^{-\frac{nl}{\lambda}} + xe^{-\frac{(n+1)l}{\lambda}}, 0 \leq x \leq 1, \quad (6.23)$$

где  $(1 - x)$  – относительная часть поверхности, покрытая  $n$  монослоями, а  $x$  – часть поверхности, покрытая  $(n + 1)$  монослоями. Характерный вид кривой, описывающей эту зависимость, представляет собой прямые линии (для графика в линейных координатах) с разрывами при степени покрытия, соответствующей целочисленному значению количества монослоев. Огибающая для точек, соответствующих этим целочисленным значениям степени покрытия, описывается экспоненциальной спадающей кривой  $e^{-m/\lambda}$  (см. рис. 6.11).



**Рис. 6.11.** Кривые затухания для характеристических электронов подложки как функции средней толщины покрытия. В этих примерах средняя длина свободного пробега  $\lambda$  взята равной толщине двух монослоев, что близко к минимально достижимой средней длине свободного пробега. В случае однородного покрытия считается, что рост происходит в режиме послойного образования пленки, а кривые затухания являются ломаными линиями, узлы которых лежат на убывающей экспоненте и соответствуют целому числу монослоев. Другие кривые соответствуют случаю монослоя с островками и случаю чистых островков. В последнем случае предполагается, что островки занимают 50% поверхности

### 6.8.2. Образование островков на сплошном слое

Второй тип режима роста пленок соответствует осаждению одного однородного слоя, на котором, затем, образуются островки. Пользуясь результатом предыдущего раздела, можно записать ослабление интенсивности потока электронов на стадии роста до завершения формирования монослоя:

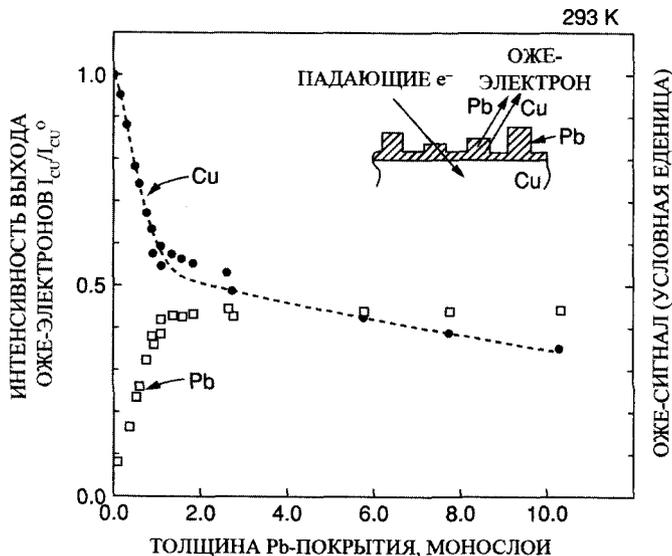
$$\frac{I_s}{I_{s0}} = (1 - x) + xe^{-\frac{l}{\lambda}}, 0 \leq x \leq 1, \tag{6.24}$$

где  $x$  – относительная часть покрытой поверхности. На второй стадии роста осаждаемое вещество образует островки неопределенных размеров, что не позволяет записать в простой аналитической форме формулу, которая зависит от степени покрытия поверхности. В качестве примера, однако, рассмотрим очень простой

случай, когда островки занимают 50% площади поверхности. Тогда формулу для случая покрытия вторым слоем материала можно записать как

$$I_S/I_{S_0} = (1 - x)e^{-\frac{l}{\lambda}} + xe^{-\frac{3l}{\lambda}}, 0 \leq x \leq 0,5, \quad (6.25)$$

где  $x$  – относительная часть поверхности, покрытой островками высотой в 2 монослоя. Аналогичная формула может быть записана и для любого другого режима покрытия, но с дополнительным членом в формуле величиной  $0,5e^{-l/\lambda}$  и дополнительными положительными слагаемыми. В итоге выход Оже-электронов из подложки всегда будет иметь конечное значение и не будет стремиться к нулю, как в случае послойного роста. Затухающая кривая для данного режима роста схематично изображена на рис. 6.11. Реальный случай роста пленки Pb на Cu(100) представлен на рис. 6.12. Можно отметить почти постоянный выход Оже-электронов из меди при толщине покрытия свыше одного монослоя. Подобные кривые могут быть легко аппроксимированы с использованием простых моделей образования островков, наподобие той, что была описана выше. Оже-сигнал от свинцовой пленки растет с увеличением толщины покрытия, но также достигает насыщения в соответствии с данной моделью.



**Рис. 6.12.** Кривая выхода Оже-электронов в случае создания свинцовой пленки на Cu(100) при комнатной температуре. Сплошными кружками отмечено ослабление сигнала из медной подложки и увеличение сигнала из свинцовой пленки. Такой тип роста пленки соответствует «монослою с островками». Средняя толщина Pb-покрытия измеряется методом обратного резерфордского рассеяния (POР-RBS) [Из работы R. J. Culbertson, неопубликованные результаты]

### 6.8.3. Образование островков

Как показано в предыдущем разделе, в случае образования островков зависимость выхода Оже-электронов из подложки от степени покрытия имеет более сложный вид, чем простой экспоненциальный спад. Для режима роста этого типа выход остается высоким, поскольку некоторая часть поверхности не покрыта пленкой. На рис. 6.11 показан ожидаемый вид кривой для простого случая, когда островки занимают 50 % площади поверхности. Очевидно, что выход никогда не может иметь значения ниже значения 0,5 в данном случае. Различия между кривыми затухания на рис. 6.11 указывают на разные типы режимов роста. Для интерпретации этих кривых требуются аккуратные измерения абсолютной величины степени покрытия и знания средней длины свободного пробега.

### 6.8.4. Распределение осажденных атомов

Под статистическим осаждением подразумевается процесс, в котором атомы осаждаемого вещества располагаются на поверхности согласно распределению Пуассона – так, как если бы они попадали в случайно выбранную точку поверхности и оставались там. При средней толщине степени покрытия  $\theta$  вероятность обнаружения на поверхности структуры высотой  $k$  атомных слоев равна

$$P_k = \frac{\theta^k e^{-\theta}}{k!}, \quad (6.26)$$

поэтому

$$P_0 = e^{-\theta}.$$

Полученное соотношение представляет собой обычное выражение для части поверхности, свободной от покрытия адсорбатом. В этом случае отношение интенсивностей Оже-выходов в случае пленки толщиной  $l$  равно

$$I_S/I_{S_0} = \sum_k P_k e^{-kl/\lambda} \quad (6.27)$$

или

$$I_S/I_{S_0} = e^{-\theta} \sum_k \frac{\theta^k}{k!} e^{-kl/\lambda}. \quad (6.28)$$

Данное выражение можно переписать как

$$I_S/I_{S_0} = e^{-\theta} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\theta e^{-l/\lambda})^k}{k!} \quad (6.29)$$

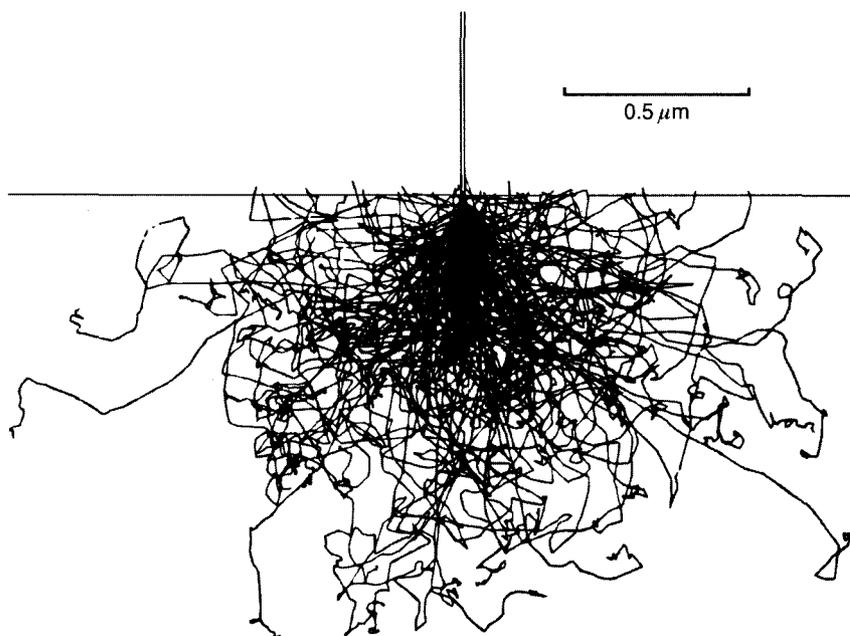
или

$$I_S/I_{S_0} = e^{-\theta}(1 - e^{-l/\lambda}). \quad (6.30)$$

Отметим, что данная кривая затухания имеет экспоненциальную форму для любых покрытий. Эффективная длина затухания в этом случае равна  $(1 - e^{-l/\lambda})^{-1}$ , а не  $\lambda$ .

## 6.9. Пробег электронов в твердых телах

В анализе материалов электроны высоких энергий используются для создания на внутренних оболочках атома вакансий, заполнение которых сопровождается Оже-эмиссией или рентгеновским излучением. При электронном микроанализе с помощью измерений характеристического рентгеновского излучения важна глубина, на которой происходит генерация этого излучения. В случае электронов с энергией от 1 до 50 кэВ ситуация представляется более сложной, чем для тяжелых ионов, траектории которых на протяжении большей части пробега являются почти прямыми. Для электронов значительные отклонения от направления падения возникают из-за упругого рассеяния. На рис. 6.13 схематически показаны ре-



**Рис. 6.13.** Изображение результата компьютерного моделирования методом Монте-Карло траекторий электронов с энергией 20 кэВ в случае их нормального падения на Fe. Плотность расположения траекторий дает наглядное представление об объеме взаимодействия [Goldstein et al., 1981]

зультаты расчетов методом Монте-Карло траекторий электронов в железе ( $E_0 = 20$  кэВ). Процесс упругого рассеяния включает в себя как столкновения с большими углами отклонения, так и многочисленные столкновения с малыми углами отклонений, которые также могут приводить к значительным отклонениям траекторий электронов. Пробег электронов  $R$  определяется как полное расстояние, которое электрон проходит в веществе вдоль своей траектории, и может быть записан следующим образом:

$$R = \int_{E_0}^0 \frac{dE}{dE/dx}. \quad (6.31)$$

Входящее в это выражение значение потерь энергии обсуждалось ранее. Формула для потерь энергии имеет вид

$$\frac{dE}{dx} \propto \frac{NZ_2}{E} \ln \frac{E}{I} \quad (6.32)$$

или

$$\frac{dE}{dx} \propto \frac{\rho}{E} \ln \frac{E}{I}, \quad (6.33)$$

где  $N$  – концентрация атомов, так что  $NZ_2$  пропорционально  $\rho$ , а  $I$  – средняя энергия ионизации, равная  $10Z_2$  (эВ). Из экспериментов следует, что длина пробега  $R$  зависит от энергии падающих частиц следующим образом:

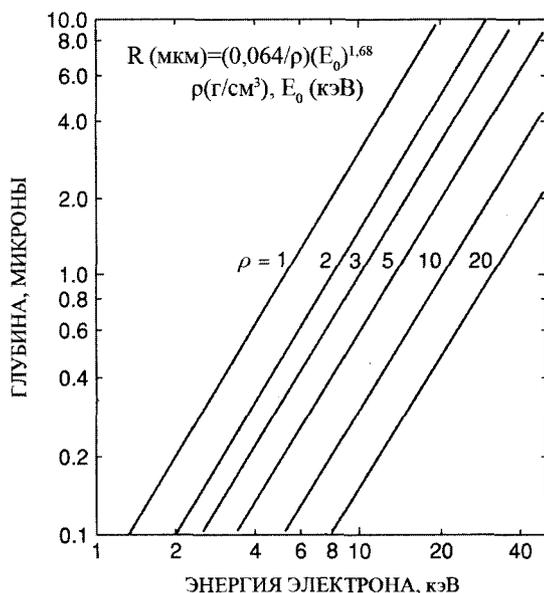
$$R = \frac{K}{\rho} E_0^\gamma, \quad (6.34)$$

где  $\rho$  – плотность (в г/см<sup>3</sup>),  $K$  – не зависящая от вещества константа, а  $\gamma$  варьируется от 1,2 до 1,7. Удобно использовать величину «массового пробега»  $\rho R$ , поскольку в первом приближении она оказывается не зависящей от вещества мишени. Зависимость пробега электронов  $R$  от энергии показана на рис. 6.14 в случае  $K = 0,064$ ,  $\gamma = 1,68$ .

Массовый пробег электронов  $\rho R_x$  для случая создания характеристического рентгеновского излучения имеет меньшую величину, чем пробег для электронов, так как характеристическое рентгеновское излучение может возбуждаться только при энергиях выше критической энергии возбуждения или энергии связи  $E_B$  данного элемента. Массовый пробег для случая генерации характеристического рентгеновского излучения дается формулой

$$\rho R_x = K(E_0^\gamma - E_B^\gamma). \quad (6.35)$$

Как показано в работе Гольдштейна (1981), уравнение для массового выхода в случае рентгеновского излучения может быть записано как

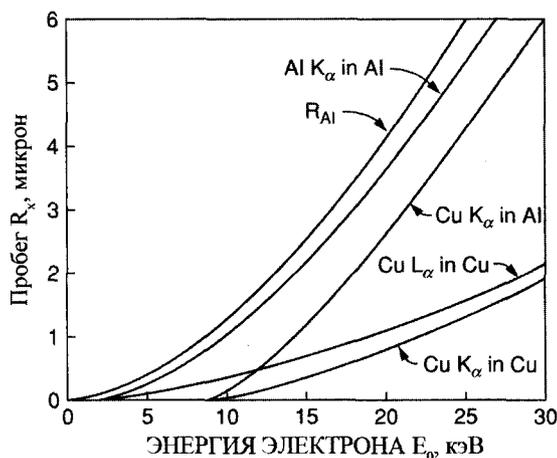


**Рис. 6.14.** Зависимость пробега  $R$  от начальной энергии  $E_0$  электрона для различной плотности  $\rho$  вещества. Расчет выполнялся по формуле (6.24) при  $K = 0,064$  и  $\gamma = 1,68$

$$\rho R_x = 0,064(E_0^{1,68} - E_B^{1,68}), \quad (6.36)$$

где  $E_0$  и  $E_B$  выражены в кэВ,  $\rho$  – в г/см<sup>3</sup>, а  $R_x$  – в микронах (мкм). На рис. 6.15 показаны пробег  $R$  электронов в Al, пробег  $R_x$  для генерации излучения на линиях  $AlK_\alpha$  и  $CuK_\alpha$ , возникающих в допированном медью алюминии и для генерации линий  $CuK_\alpha$  и  $CuL_\alpha$ , возникающих в чистой меди. Конечно, пробеги в случае генерации рентгеновского излучения зависят от плотности вещества ( $\rho_{Al} = 2,7$  г/см<sup>3</sup>,  $\rho_{Cu} = 8,9$  г/см<sup>3</sup>) и значения  $E_B$  ( $E_B = 8,98$  кэВ для  $CuK_\alpha$  и  $E_B = 0,93$  кэВ для  $CuL_\alpha$ ).

**Рис. 6.15.** Эффективные пробеги электронов  $R_x$  в Cu и Al в случае генерации рентгеновского излучения. Пробеги указывают конечную точку проникновения электронов при генерации характеристических  $K_\alpha$ - и  $L_\alpha$ -излучений [Goldstein et al., 1981]



## 6.10. Спектроскопия энергетических потерь электронов (СЭПЭ - EELS)

Характеристические потери энергии электронных пучков, проходящих через пленку или отражающихся от поверхности, могут дать важную информацию о природе твердого тела и соответствующих энергиях связи. Исследования методом спектроскопии энергетических потерь электронов (СЭПЭ или EELS – сокращение от английского названия *electron energy loss spectroscopy*) проводятся с использованием электронов в диапазоне энергий от 1 кэВ до ~1000 кэВ. Конкретный выбор обуславливается соображениями, обусловленными экспериментальными условиями, и интервалом энергий, представляющим интерес. Режим низких энергий используется главным образом в исследованиях поверхности, где основное внимание сконцентрировано на энергии колебательных возбуждений абсорбированных молекул. Спектр энергетических потерь в этом случае содержит дискретные пики, соответствующие колебательным состояниям абсорбированных молекул.

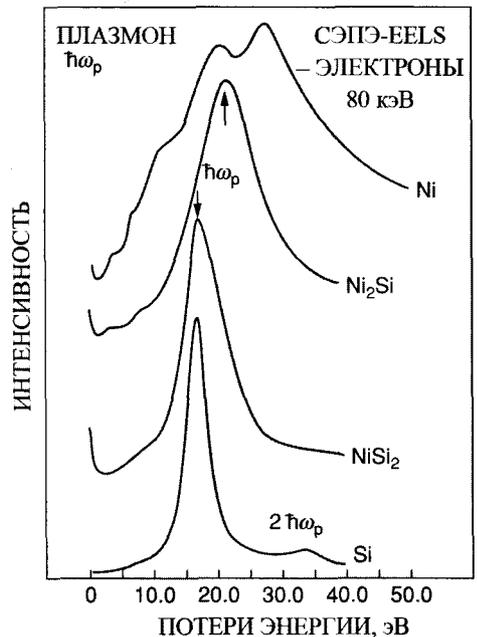
При больших энергиях, как показано в разделе 6.7, главный пик в спектре энергетических потерь соответствует плазмонным потерям. Подробное исследование спектра энергетических потерь может также показать дискретные ступеньки, соответствующие возбуждению и ионизации уровней атомного остова. Изучение этих особенностей дает возможность для идентификации элементов, что оказывается полезным в тех особых случаях, когда требуется пространственное разрешение, аналогичное электронному микроскопу. Ширина этих особенностей имеет тенденцию к увеличению в связи с тем, что падающий электрон может передавать связанному электрону любое значение энергии в широком диапазоне. Например, электрон остова может перейти на более высокий незанятый уровень (возбуждение) или даже покинуть твердое тело (ионизация). Поперечное сечение взаимодействия определяется в основном передачей энергии небольшими порциями, поэтому обычно преобладает процесс возбуждения. Исследование особенностей спектра потерь энергии с высоким разрешением может предоставить информацию о плотности незанятых состояний. Ниже мы приводим СЭПЭ-EELS спектры пленок  $Ni_xSi_y$ , полученные с помощью спектра неупругих столкновений для пучка электронов с энергией ~ 100 кэВ. Использование электронов высоких энергий (около 100 кэВ) объясняется тем, что большое расстояние между столкновениями (около 50–100 нм) позволяет выполнить исследование самоподдерживающихся пленок, которые могут быть закреплены на обычных сетках для образцов в электронной микроскопии. Обычно для этих целей используется электростатический анализатор с энергетическим разрешением 0,1–0,5 эВ, что обеспечивает контроль за изменениями в плотности состояний.

Энергетические потери электронов с энергией 80 кэВ, прошедших сквозь пленку из кристаллического NiAl толщиной 50,0 нм, приводились ранее на рис. 6.10. Основной особенностью данного спектра является большой пик объемного плазмона, помеченного как  $\hbar\omega_p$ , с максимумом около 17,8 эВ. В этом резонансе

участвуют все валентные электроны, и его положение сдвинуто к более высоким энергиям в NiAl по сравнению с объемным плазмоном в алюминии, имеющим энергию 15 эВ. Чувствительность энергии объемного плазмона к составу образца показана на рис. 6.16, где изображены спектры для образцов Si, NiSi<sub>2</sub> (содержащего наибольшее количество кремния среди силицидов никеля), Ni<sub>2</sub>Si и Ni. Пики объемных плазмонов уширяются и смещаются в сторону более высоких энергий по мере увеличения концентрации никеля. Энергии объемных плазмонов в Si, NiSi<sub>2</sub> и Ni<sub>2</sub>Si составляют, соответственно, 16,7, 17,2 и 21,8 эВ. Масштаб спектров на рис. 6.16 выбран таким образом, чтобы амплитуды всех плазмонных пиков были одинаковыми, несмотря на то, что абсолютная интенсивность плазмонного пика Si значительно больше соответствующих пиков в спектре Ni.

Объемный плазмон может быть использован также для оценки относительного количества множественных рассеяний. Рассеяние падающего электронного пучка, сопровождающееся последовательным возникновением двух объемных плазмонов, создает пик в спектре потерь с энергией, равной удвоенной энергии объемного плазмона, как это видно для пика в спектре Si с энергией 33,4 эВ на рис. 6.16. Из этого рисунка следует, что отношение интенсивностей пиков для двойного и одинарного плазмонов достаточно мало, указывая на то, что толщина образца меньше длины свободного пробега в случае возбуждения объемного плазмона.

Слабые, но узкие пики появляются в спектре СЭПЭ-EELS для NiAl (рис. 6.10) в области высоких значений потерь энергии ~70 эВ. Эти пики соответствуют возбуждению отдельных глубоко связанных электронов остова на незаполненные состояния зоны проводимости. Переход L<sub>23</sub> в алюминии с энергией около 75 эВ в



**Рис. 6.16.** Спектр энергетических потерь электронов с начальной энергией 80 кэВ, падающих на тонкие (~40 нм) самоподдерживающиеся пленки из Si, NiSi<sub>2</sub>, Ni<sub>2</sub>Si и Ni. Для обоих никелевых силицидов стрелками указаны пики объемных плазмонов. [J. C. Barbour et al., *Thin Films and Interfaces* 2, J. Baglin, J. Campbell, W.-K. Chu, Eds., North-Holland, Amsterdam, 1984]

спектре на рис. 6.10 соответствует возбуждениям 2р-остовных электронов алюминия на незанятые состояния, расположенные выше уровня Ферми. На этом рисунке изображенные точками результаты измерений показаны вместе с расчетными значениями (сплошная линия) плотности состояний (ПС – DOS). Эти экспериментальные точки соответствуют форме кривой плотности состояний, указывая этим, что СЭПЭ-EELS-измерения могут применяться для определения плотности состояний, расположенных выше зоны проводимости.

Спектры потерь энергии в силицидах никеля также имеют особенности, связанные с возбуждениями электронов с внутренних оболочек. Рис. 6.17а показывает спектр потерь энергии для электронов в самоподдерживающей пленке из  $\text{NiSi}_2$  толщиной 40 нм в диапазоне энергий от 0 до 138 эВ. Самый интенсивный пик соответствует объемному плазмону ( $\hbar\omega_p$ ), а пики, связанные с возбуждением остовных электронов  $\text{Ni M}_{23}$  и  $\text{Si L}_{23}$  увеличенные в 100 и 350 раз, соответственно, расположены при более высоких энергиях. В этом спектре СЭПЭ-EELS отсутствуют пики, указывающие на множественное рассеяние (нет пиков, соответствующих потерям в процессах с участием нескольких плазмонов), что указывает на то, что фон в низкоэнергетической области линии Ni до переднего края Ni M обусловлен в основном «хвостом» плазмонного пика. Высота скачков вблизи краев линий Ni M и Si L может быть использована для определения состава.

Для энергий ниже плазмонного пика (значение потерь энергии 0–15 эВ на рис. 6.17а) в спектре имеются пики, соответствующие внутризонным переходам. Следствием таких внутризонных переходов является форма пика в виде свертки плотностей состояний в валентной зоне и зоне проводимости, что затрудняет интерпретацию таких спектров в случае узких распределений в исходных состояниях.

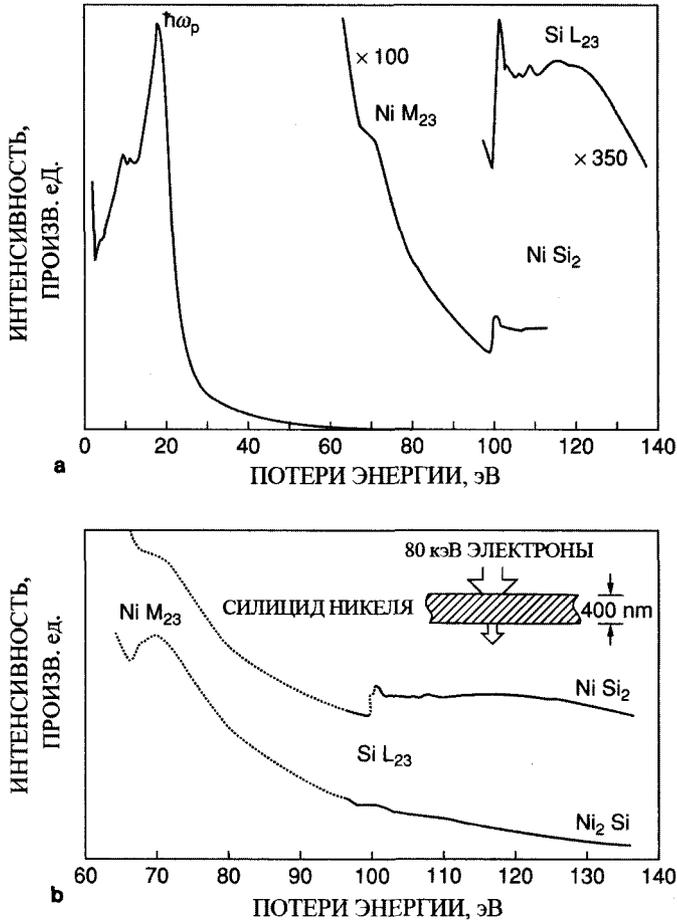
На рис. 6.17б, где изображены спектры, полученные для образцов  $\text{Ni}_2\text{Si}$  и  $\text{NiSi}_2$ , видны различия в высоте скачков для краев поглощения Ni и Si при различных отношениях концентраций Ni и Si. Выход  $Y_A$ , определяющий детектирование доли электронов, потерявших энергию  $E_A$  при прохождении через слой вещества толщиной  $t$  с концентрацией атомов  $N_A$ , равен

$$Y_A = Q N_A t \sigma_A \eta \Omega, \quad (6.37)$$

где  $Q$  – общая плотность тока налетающих электронов,  $N_A t$  – число атомов элемента  $A$ , дающих вклад в неупругие столкновения,  $\sigma_A$  – поперечное сечение возбуждения электрона, находящегося на данном уровне энергии атомного остова  $A$ ,  $\eta$  – эффективность сбора,  $\Omega$  – угол захвата детектора. В (6.37) предполагается, что регистрируемые электроны испытывают только однократные неупругие рассеяния. При условии, что эффективности сбора электронов, рассеянных на атомах  $A$  и  $B$ , одинаковы, получаем отношение концентраций элементов  $A$  и  $B$  в виде

$$(N_A/N_B) = (Y_A/Y_B)(\sigma_B/\sigma_A), \quad (6.38)$$

где  $Y_A$  и  $Y_B$  могут быть экспериментально измерены как площади сигналов, превышающие уровень фона в диапазоне энергий выше края поглощения. Вследствие этого точность полученного отношения концентраций чувствительна к вычисле-



**Рис. 6.17.** (а) Спектр энергетических потерь электронов в  $\text{NiSi}_2$ , демонстрирующий пик объемного плазмона и характеристические возбуждения остова  $\text{Ni M}_{23}$  и  $\text{Si L}_{23}$ ; (б) Сравнение СЭПЭ-EELS-спектров в области энергий, где расположены характеристические возбуждения остовов Ni и Si [J. C. Barbour et al., *Ultramicroscopy* 14, 79 (1984)]

нию сечений и зависит от точности определения относительных площадей для Ni M и Si L, получаемых подгонкой фона в этих областях с энергиями выше края поглощения.

Спектроскопия энергетических потерь электронов не является самым прямым или наиболее точным методом определения средних концентраций или следов примесей. Главным преимуществом данного метода является возможность анализа малых областей ( $< 100$  нм) с целью обнаружения небольших количеств примесей и изменений состава.

## 6.11. Тормозное излучение

Потери энергии электронов, движущихся в веществе, включают важную дополнительную компоненту, соответствующую радиационным потерям. Классическая физика говорит нам, что движущийся с ускорением заряд является источником излучения. Такое ускорение вызывается, например, отклонением электрона в поле атома во время его движения в веществе. Поскольку это ускорение равно в основном отношению электростатической силы к массе, то такая составляющая, связанная с излучением, значительно важнее для электронов, чем для тяжелых частиц. Как будет показано ниже, это тормозное излучение (часто используется немецкое наименование *bremsstrahlung*) приводит к возникновению фотонов, имеющих непрерывный спектр энергий, начиная от начальной энергии налетающего электрона и ниже. Тормозное излучение представляет определенный интерес при анализе материалов, поскольку оно может приводить к возникновению заметного фона в тех методах исследования, в которых используются электронные пучки и регистрируются характеристические фотоны. Это наиболее очевидно при электронном микронзондировании, когда характеристический рентгеновский спектр имеет фон в виде тормозного излучения.

Сечение упругого рассеяния заряженной частицы  $Z_1$  на ядре с зарядом  $Z_2$  определяется выражением (2.17):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{1}{\sin^4 \theta / 2}, \quad (6.39)$$

где  $\theta$  – угол рассеяния. Удобно выразить сечение рассеяния, используя соответствующую величину передаваемого импульса  $\Delta p$  (см. главу 2):

$$\Delta p = 2p \sin \theta / 2 \quad (6.40)$$

и

$$d\Omega = 2\pi \sin \theta d\theta = \frac{2\pi \Delta p d\Delta p}{p^2}.$$

Тогда поперечное сечение передачи импульса  $\Delta p$  дается

$$\frac{d\sigma}{d\Delta p} = 8\pi \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{v} \right) \frac{1}{(\Delta p)^3}. \quad (6.41)$$

В классической электродинамике показывается, что полная энергия, излучаемая в единичный интервал частот в результате одного столкновения, равна (см. работу Jackson, 1975):

$$\frac{dl}{d\omega} = \frac{2}{3\pi} \frac{(Z_1 e)^2 \Delta p^2}{m^2 c^3}, \quad (6.42)$$

где  $m$  – масса отклоняемой частицы. Данная формула получена в нерелятивистском случае для случая низких частот  $\omega$ ; в нашем случае оба эти условия выполняются. Следовательно, дифференциальное сечение излучения равно

$$\frac{d^2\chi}{d\omega d\Delta p} = \frac{dl}{d\omega} \frac{d\sigma}{d\Delta p'}$$

т. е. вероятность испускания фотона энергии  $\hbar\omega$ , связанного с передачей импульса  $\Delta p$ , умноженная на вероятность передачи импульса  $\Delta p'$ . В явном виде

$$\frac{d^2\chi}{d\omega d\Delta p} = \frac{16 Z_2^2 e^2 (Z_1^2 e^2)^2}{3 m^2 v^2 c^3} \frac{1}{\Delta p'} \quad (6.43)$$

Для определения частотного спектра проинтегрируем это выражение по всем возможным значениям передаваемых импульсов от  $\Delta p_{min}$  до  $\Delta p_{max}$ :

$$\frac{d\chi}{d\omega} = \frac{16 Z_2^2 e^2 (Z_1^2 e^2)^2}{3 m^2 v^2 c^3} \ln \frac{\Delta p_{max}}{\Delta p_{min}}$$

Чтобы определить отношение  $\Delta p_{max} / \Delta p_{min}$ , детально рассмотрим кинематику процесса. Законы сохранения энергии и импульса могут быть записаны в виде

$$E = E' + \hbar\omega$$

и

$$(\Delta p)^2 = (\mathbf{p} - \mathbf{p}' - \mathbf{k})^2 = (\mathbf{p} - \mathbf{p}')^2, \quad (6.44)$$

где  $E, p, E'$  и  $p'$  относятся к энергии и импульсу частицы до и после столкновения, а  $\hbar\mathbf{k}$  – импульс фотона тормозного излучения. В данном изложении мы пренебрегаем моментом, связанным с этим фотоном. Тогда

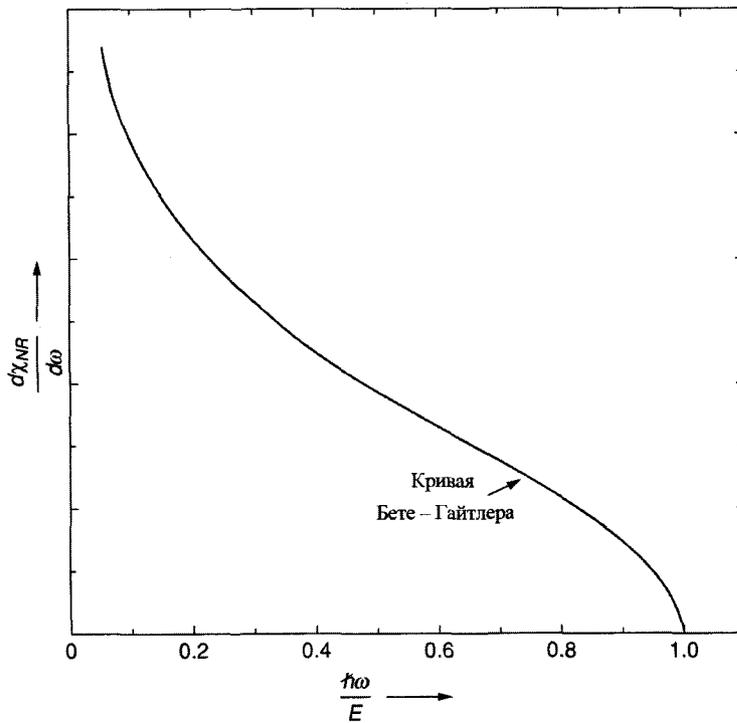
$$\frac{\Delta p_{max}}{\Delta p_{min}} = \frac{p + p'}{p - p'} = \frac{(\sqrt{E} + \sqrt{E - \hbar\omega})^2}{\hbar\omega},$$

поэтому

$$\frac{d\chi}{d\omega} = \frac{16 Z_2^2 e^2 (Z_1^2 e^2)^2}{3 m^2 v^2 c^3} \ln \left( \frac{2 - \hbar\omega/E + 2\sqrt{1 - \hbar\omega/E}}{\hbar\omega/E} \right). \quad (6.45)$$

Данная функция убывает как  $(\hbar\omega/E)$  при малых значениях  $(\hbar\omega/E)$ , затем ее наклон уменьшается, а конце она резко обрывается (отсекается) при  $E = \hbar\omega$  (рис. 6.18). Такой вид спектра тормозного излучения был впервые получен Бете и Гайфтером в 1934 г.

Поперечное сечение излучения  $d\chi/d\omega$  пропорционально  $Z_2^2 Z_1^4 / m^2$ , указывая на то, что такое излучение наиболее существенно для легких частиц (электронов) в



**Рис. 6.18.** Поперечное сечение излучательного процесса (энергия · площадь/частота) (6.45) для нерелятивистских кулоновских столкновений как функция  $\hbar\omega/E$

веществах с большим атомным номером. Полная потеря энергии на излучение для частицы, перемещающейся в веществе с концентрацией атомов  $N$ , равна

$$\frac{dE_{rad}}{dx} = N \int_0^{\omega_{max}} \frac{d\chi(\omega)}{d\omega} d\omega.$$

Полагая  $x = \hbar\omega/E$  и учитывая, что

$$\left(\frac{1 + \sqrt{1-x}}{\sqrt{x}}\right)^2 = \left(\frac{2-x + 2\sqrt{1-x}}{x}\right),$$

получим

$$\frac{dE_{rad}}{dx} = \frac{16 Z_2^2 e^2 (Z_1^2 e^2)^2}{3 c^3 \hbar} \int_0^1 \ln\left(\frac{1 + \sqrt{1-x}}{\sqrt{x}}\right) dx. \quad (6.46)$$

Этот интеграл равен единице. Существенным свойством потерь, связанных с излучением (излучательных), является их независимость от энергии. Отношение

излучательных потерь (электронов) и безызлучательным потерям  $dE_{rad}/dE_{nr}$  приблизительно равно

$$\frac{dE_{rad}}{dE_{nr}} \cong \frac{4}{3\pi} \frac{Z_2}{137} \left(\frac{v}{c}\right)^2 \quad (6.47)$$

и мало при  $v < c$ . При анализе с помощью электронных пучков необходимо иметь в виду, что фотон тормозного излучения может затруднить измерение величины исследуемой характеристической энергии. Как показано Эвансом, отношение поперечного сечения ионизации к поперечному сечению излучательного перехода можно грубо оценить как  $Z_2(v/c)^2/137$  или  $\sim 0,01$  для  $Z_2/137 = 4$  и энергии электронов 100 кэВ. Эта оценка дает предел чувствительности, равный приблизительно 1%, для определения содержания примеси в твердом теле.

## Задачи

- 6.1. Нарисовать кривую зависимости выхода Оже-электронов от толщины пленки для сигнала от слоя атомов на подложке в случае:
  - (а) однородный послойный рост пленки;
  - (б) рост с образованием островков, покрывающих 50 % поверхности.
 Принять среднюю длину свободного пробега  $\lambda$  равной двум монослоям.
- 6.2. Обычно поперечное сечение ударной электронной ионизации имеет максимум при  $E/E_B = 3$ . Вычислить значение энергии  $E$  падающих электронов при  $\sigma_{max}$  для K- и L-оболочек Si. Как было показано в тексте, величины поперечного сечения ионизации зависят главным образом от скорости падающих заряженных частиц; вычислить энергии падающих протонов, имеющих те же скорости, что и электроны в примерах с ионизацией K- и L-оболочек.
- 6.3. Алюминиевая пленка наносится на медную подложку. При исследовании проникновения атомов меди в алюминий используются электроны с энергией 3 кэВ, возбуждающие рентгеновское излучение  $CuL_\alpha$ -линии в пленке. Какую толщину должна иметь алюминиевая пленка, чтобы электроны не могли возбуждать излучение  $CuL_\alpha$ -линии в медной подложке? Принять  $K = 0,064$  и  $\gamma = 1,68$ , а также  $\Phi = 6.34$ .
- 6.4. В эксперименте по измерению энергетических потерь электронов начальная энергия электронов, проходящих сквозь алюминиевую пленку, составляет 100 кэВ, энергия объемного плазмона равна 15,3 эВ. Найти среднюю длину свободного пробега  $\lambda$  электронов с энергией 100 кэВ. Сравнить величины пробега электронов с энергией 100 кэВ, вычисленные по формуле (6.34) и по формуле (6.31), в которой величина  $dE/dx$  имеет постоянное значение, примерно соответствующее тому, которое имеет место при 50 кэВ.
- 6.5. Оже-электрон перехода Si LVV вылетает с энергией 92 эВ. В предположении, что единственным механизмом потерь является ионизация атомов кремния

(см. Приложение 4), вычислить среднюю длину свободного пробега таких электронов:

(а) при помощи соотношений раздела 6.7;

(б) полагая  $\lambda = 1/N\sigma$ , где поперечное сечение  $\sigma$  определяется (6.11).

- 6.6. В вакуумной системе поток атомов газа, падающих на поверхность, равен  $Nv/4$ , где  $N$  – число атомов в  $1 \text{ см}^3$  и  $v$  – скорость теплового движения атомов газа. Полагая, что каждый атом газа прилипает к поверхности, найти значение  $N$ , при котором абсорбированный слой атомов кислорода по толщине не превышает двух монослоев по прошествии одного часа. Выразить  $N$  в мм. рт. ст. при учете, что 1 атм (760 мм. рт. ст.) соответствует приблизительно  $2 \cdot 10^{19}$  атомов/ $\text{см}^3$ . Эти обстоятельства являются основными условиями, определяющими необходимость использования хорошего вакуума в ходе анализа тонких пленок.
- 6.7. Рассмотрим полупроводниковую структуру, состоящую из слоя кремния толщиной 2,5 нм, одного монослоя германия, слоя кремния толщиной 2,5 нм и одного монослоя германия на толстой кремниевой подложке. Пусть исследование этой структуры проводится с помощью Оже-анализа и распыления, в ходе которых регистрируются линии Ge MVV ( $\lambda = 1,0$  нм в кремнии). Полагая, что за время распыления удаляется один монослой вещества без уширения границы раздела или других эффектов перемешивания, записать выражение для выхода германия как функции удаляемого вещества и изобразить график зависимости для профиля распределения германия, ожидаемые в подобных исследованиях. (Пренебречь влиянием одиночных монослоев германия на длину поглощения.)

## Литература

1. C. R. Brundle and A. D. Baker, Eds., *Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications* (Academic Press, New York, 1981).
2. M. Cardona and L. Ley, Eds., *Photoemission in Solids, I, II, Topics in Applied Physics*, Vols. 26 and 27 (Springer-Verlag, New York, 1978 and 1979).
3. T. A. Carlson, *Photoelectron and Auger Spectroscopy* (Plenum Press, New York, 1975).
4. W. Czanderna, Ed., *Methods of Surface Analysis* (Elsevier Science Publishing Co., New York, 1975).
5. G. Ertl and J. Koppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry* (Verlag Chemie International, Weinheim, 1974).
6. R. D. Evans, *The Atomic Nucleus* (McGraw-Hill, New York, 1955).
7. J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, C. Fiori, and E. Lifshin, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis* (Plenum Press, New York, 1981).
8. H. Ibach, Ed., *Electron Spectroscopy for Surface Analysis, Topics in Current Physics*, Vol. 4 (Springer-Verlag, New York, 1977).
9. J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, 2nd ed. (John Wiley and Sons, New York, 1975).
10. L. C. Fledman and J.W. Mayer, *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis* (Prentice Hall, New Jersey, 1986).

## ГЛАВА 7

### Дифракция рентгеновских лучей

#### 7.1. Введение

Кристаллические структуры вводятся на основании наблюдений за дифракцией в твердых телах излучения с известными характеристиками. Трехмерная упорядоченность элементарных ячеек в кристаллических материалах приводит к когерентному рассеянию излучения. Направления распространения рассеянных лучей определяются длиной волны излучения и величиной межатомного расстояния ( $d_{hkl}$ ) для плоскости, в которой происходит рассеяние. Интенсивность рассеянного пучка зависит от положения каждого атома в ячейке и ориентации кристалла относительно падающего излучения. Пучки излучения, интенсивности которых при рассеянии складываются, приводят к появлению *разрешенных* отражений (рефлексов), имеющих интенсивности отличные от нуля. Те пучки, которые при рассеянии взаимно гасят друг друга, являются результатом *запрещенных* отражений (рефлексов), имеющих минимальные интенсивности. Сложение интенсивностей рассеиваемых пучков зависит от длины волны падающего излучения. В чем состоит важность длины волны? Одно из условий для дифракции состоит в том, что длина волны  $\lambda$  падающего излучения должна быть меньше расстояния между двумя соседними рассеивающими центрами. Как правило, в кристаллах измеряются расстояния между атомами, сравнимые с постоянными решетки, т. е. 0,2–0,4 нм. Следовательно, необходимо использовать излучение с длиной волны, меньшей 0,2 нм. Такой диапазон длин волн достижим для рентгеновского излучения и для электронов высоких энергий. Другое требование состоит в когерентности рассеяния, т. е. в равенстве энергий падающего и рассеянного излучения.

В.Л. Брэгг провел упрощенное описание когерентного рассеяния от ряда периодически расположенных рассеивающих центров, таких как атомы в кристалле. Скалярное описание рассеяния рассматривает случай монохроматического излучения, падающего на слои атомов, расположенные в кристалле на расстоянии  $d_{hkl}$  друг от друга. Длина волны излучения  $\lambda$  меньше межатомного расстояния  $d_{hkl}$

для определенной (hkl) плоскости. Основываясь на таком описании дифракции, можно проводить эксперименты, направленные на определение расстояния между отражающими плоскостями, кристаллографической структуры, коэффициента теплового расширения, текстуры, деформации и состава тонких пленок.

Рентгеновское излучение, используемое обычно в дифракционном анализе, проникает на глубину 1–2 мкм, в зависимости от атомного числа и плотности образца (см. раздел 8.8). Это делает возможным получение полезной информации для толщин в пределах, примерно, одного микрона.

## 7.2. Закон Брэгга в вещественном пространстве

Облучение твердого тела при определенных условиях, приводит к тому, что разрешенными оказываются только определенные отражения. Возможно ли *непосредственное предсказание угла для определенных отражений?*

Имеются исторические подтверждения того, что дифракционные эксперименты Лауэ проводились до публикации работ В.Л. Брэгга, в которых он объяснял дифракцию излучения в кристаллах. Однако эти работы, которые привели к формулировке знаменитого закона Брэгга, появились в результате настойчивых попыток В.Л. Брэгга разрешить спор между его отцом, В.Г. Брэггом, и Лауэ.

Лауэ утверждал, что только законы оптики определяют дифракции (имеются в виду законы взаимодействия волн). Излучение ведет себя как волна, поэтому и рассеяние зависит от оптических законов рассеяния (например, закона отражения) и от взаимного усиления лучей при их интерференции (т. е. волны, находящиеся в фазе, будут усиливать друг друга, а волны, находящиеся в противофазе, гасить друг друга). Эти опубликованные им законы даже получили название *Уравнений Лауэ*. (Эти уравнения будут рассмотрены при векторном выводе закона Брэгга в разделе 8.4). Описание дифракции Лауэ в трехмерном пространстве требовало решения трех уравнений с двенадцатью неизвестными. Уже одно это сильно затрудняет дальнейший вывод. Опровержение В.Г. Брэгга состояло в утверждении, что любой симметричный элемент в дифракционной картине уменьшает количество неизвестных, и что только взаимодействия между частицами порождают дифракцию. В соответствии с кинетической теорией частицы рассеиваются на атомах когерентно, т. е. падающие частицы не теряют никакой энергии в ходе рассеяния. Даже первые эксперименты Лауэ указывали на это. Собрав вместе все перечисленные соображения, В.Г. Брэгг произвел упрощенное описание когерентного рассеяния. Вначале оно было сделано в векторном виде. Тем не менее, наиболее узнаваемый вид оно приобретает в скалярной форме, представленной на рис. 7.1.

В скалярном описании дифракции рассматривается случай падения монохроматического излучения на два слоя атомов в кристалле, находящихся в отражающих плоскостях, расположенных на расстоянии  $d_{hkl}$  друг от друга. В соответствии с законом отражения  $\theta_{in} = \theta_{out}$ , что дает

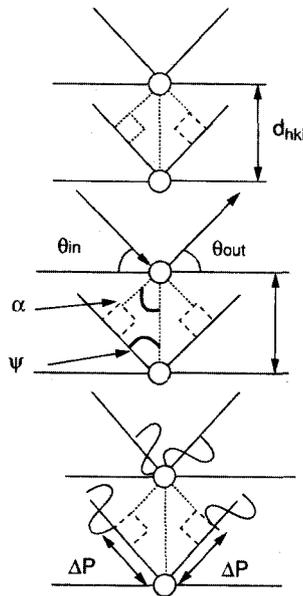


Рис. 7.1. К выводу закона Брэгга

$$180^\circ = \psi + 90^\circ + \alpha = (90^\circ - \theta) + 90^\circ + \alpha$$

$$\theta = \alpha.$$

Взаимное усиление в результате интерференции возможно тогда и только тогда, когда разность хода двух волн, рассеянных на атомах, будет равна целому числу  $n$  длин волн  $\lambda$ :

$$n\lambda = 2\Delta P = 2d_{hkl} \sin \theta. \quad (7.1)$$

Отсюда следует скалярная форма закона Брэгга  $n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$ , которая определяет условие дифракции.

### 7.2.1. Рентгеновский порошковый анализ

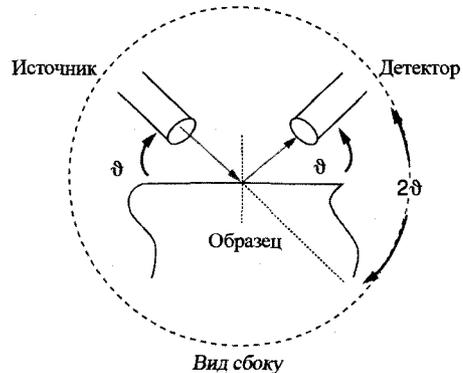
Самым простым из ныне существующих методов рентгеновского анализа является порошковый анализ при помощи рентгеновского дифрактометра. Данный метод может использоваться для исследования, как порошков, так и поликристаллических материалов. Исследуемый материал размельчается так, чтобы получить порошок из мелких, ориентированных случайным образом частиц, имеющих монокристаллическую структуру или представляющих собой агломерат из кристаллитов размером 10 мкм или меньше. Порошок помещается в углубление пластмассового держателя образцов так, чтобы его поверхность была ровной.

Основными устройствами, входящими в состав современных дифрактометров, являются источник монохроматического излучения, столик для образца (гониометр), детектор излучения, корпус и система безопасности. Наиболее распространенной конфигурацией прибора является вертикальная схема  $\theta - \theta$ . Дифрактометры такого типа оснащены подвижным детектором и источником рентгеновского излучения, которые могут вращаться по дуге окружности с центром на поверхности плоского порошкообразного образца. На рис. 7.2 показана схема такого прибора. Интенсивность дифрагированного пучка измеряется электронной полупроводниковой системой измерения. В этом детекторе происходит генерация электронно-дырочных пар в результате поглощения энергии попадающего в него рентгеновского излучения. Электронная система преобразует собранный заряд в импульсы напряжения. Интенсивность рентгеновского излучения на входе детектора пропорциональна количеству таких импульсов в единицу времени, которое определяется электронной схемой.

### 7.2.2. Анализ данных

Использование специального программного обеспечения для определения положения и интенсивности пиков позволяет проводить идентификацию неизвестных образцов с существенной экономией времени. Несмотря на эту прекрасную возможность, опытный экспериментатор рассматривает каждый пик спектра в каждом спектре, определяя его положение и форму, наличие или отсутствие пиков, а также относительный уровень фона. Использование программного обеспечения без понимания алгоритма его работы может привести к серьезным ошибкам в интерпретации спектров. Принимая это во внимание, рассмотрим основные принципы формирования дифракционной картины, начиная с простейшего случая анализа гранецентрированных и объемцентрированных кубических структур (ГЦК-ФСС и ОЦК-ВСС, соответственно).

**Рис. 7.2.** Схематичное изображение, показывающее положение  $\theta - \theta$ , при котором источник и детектор движутся с постоянной скоростью  $\theta$  град/с относительно образца. Следовательно, они движутся с постоянной скоростью  $2\theta$  град/с относительно друг друга. Данный метод идеально подходит для анализа порошков и больших образцов



Расшифровка дифракционной картины (называемой также *дифрактограммой* или *спектром*) включает определение постоянной кристаллической решетки и структуры, а также определение принадлежности каждого пика тому или другому рефлексу с соответствующими индексами  $hkl$ . Исходя из закона Брэгга, запишем выражение для  $d_{hkl}$ , используя величину постоянной решетки  $a_0$ , затем изменим форму записи уравнения, и возведем в квадрат обе его части:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta = \frac{2a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \sin \theta,$$

$$\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} = 2 \frac{a_0}{n\lambda} \sin \theta = \kappa \sin \theta, \quad (7.2)$$

$$h_1^2 + k_1^2 + l_1^2 = \kappa^2 \sin^2 \theta.$$

На следующем шаге мы поделим (нормируем) уравнение на выражение, соответствующее первому отражению:

$$\frac{(h_i^2 + k_i^2 + l_i^2)_i}{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)_1} = \frac{\kappa^2 \sin^2 \theta}{\kappa^2 \sin^2 \theta} = \frac{\sin^2 \theta}{\sin^2 \theta}. \quad (7.3)$$

Вычисления структурного фактора в последней части данной главы дают соотношение для разрешенных рефлексов в случае ГЦК-ФСС и ОЦК-ВСС структур:

ГЦК-ФСС –  $h, k, l$  либо все четные, либо все нечетные

ОЦК-ВСС –  $h + k + l$  равно четному числу.

В табл. 7.1 приведены нормированные значения для ГЦК-ФСС и ОЦК-ВСС структур, полученные из (7.3).

На рис. 7.3 представлена дифрактограмма, полученная с использованием излучения с длиной волны  $\lambda = 0,154056$  нм для неизвестного металла с ГЦК-ФСС

Таблица 7.1

Нормированные значения  $h^2 + k^2 + l^2$  для ОЦК-ВСС и ГЦК-ФСС структур

$(hkl)$	ВСС $\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a_0^2}$	Нормированное значение	$(hkl)$	ВСС $\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a_0^2}$	Нормированное значение
(011)	2	1.00	(111)	3	1.00
(200)	4	2.00	(200)	4	1.33
(112)	6	3.00	(220)	8	2.67
(022)	8	4.00	(311)	11	3.67
(013)	10	5.00	(222)	12	4.00
(222)	12	6.00	(400)	16	5.33
(123)	14	7.00	(331)	19	6.33
(400)	16	8.00	(420)	20	6.67

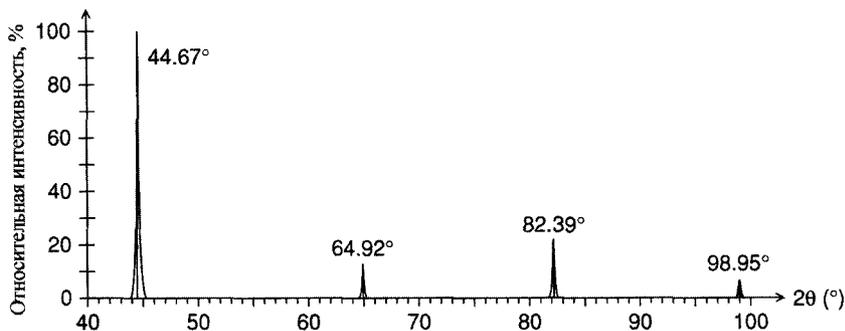


Рис. 7.3. Рентгеновский спектр неизвестного металлического образца.

или ОЦК-ВСС кристаллической решеткой. Обычно такие результаты представляются в виде зависимости интенсивности от  $2\theta$ ,  $\theta$ , или от расстояния  $d$ . Максимумы интенсивности соответствуют положению пиков. Результаты представленные в табл. 7.2 в соответствии с табл. 7.1 и уравнением 7.3 свидетельствуют о том, что этот материал имеет ОЦК-ВСС структуру. Далее мы вычислим постоянную решетки, используя для этого каждый пик спектра, а среднее арифметическое полученных чисел примем за действительное значение постоянной решетки. Тип структуры и параметр решетки (ОЦК-ВСС и  $a_0 = 0,2864$  нм) совпадают с характеристиками  $\alpha$ -Fe. На последнем шаге каждому пику будут приписаны соответствующие индексы  $hkl$ .

### 7.3. Измерение коэффициента теплового расширения

Тепловое расширение влияет на адгезию и механические свойства твердых тел. Например, если тонкослойные структуры в электронных приборах сделаны из двух различных материалов, то увеличение температуры в процессе изготовле-

Таблица 7.2

Подтверждение ОЦК-ВСС структуры материала

Линия	$2\theta$	$\text{Sin}^2(\theta)$	$\frac{\text{sin}^2\theta}{\text{sin}^2(\theta)_1}$	$(hkl)$	$a_0(\text{нм})$
1	44.67	0.1444	1.00	(011)	0.2867
2	64.92	0.2881	1.99	(200)	0.2870
3	82.39	0.4338	3.00	(112)	0.2865
4	98.95	0.5778	4.00	(022)	<u>0.2866</u>
				$\langle a_0 \rangle =$	0.2867

ния или работы прибора может привести к его неисправности из-за того, что каждый из материалов будет испытывать отличное от других тепловое расширение. Это происходит из-за различия коэффициентов теплового расширения (КТР-СТЕ, сокращение от английского *coefficient of thermal expansion*,  $\alpha$ ). Классическим примером является крепление кремниевых чипов к основанию из алюминия с помощью медного или свинцово-оловянного припоя; отметим, что каждый из этих материалов имеет различный КТР-СТЕ. В случае прочного соединения слоя и подложки расширение слоя ограничивается возможным увеличением размеров подложки и наоборот. Даже небольшие изменения в размерах вызывают напряжения. Когда такие напряжения превосходят критическое значение, происходит расслоение или растрескивание материалов. Измерение вызванных такими напряжениями тепловых деформаций и определение условий для безопасной обработки и работы возможно с помощью вычислений с использованием известных коэффициентов упругости и экспериментально измеренных изменений постоянной кристаллической решетки. Для выполнения таких вычислений необходимо измерение КТР-СТЕ с большой точностью.

В качестве одного из способов определения величины теплового расширения кристаллических твердых тел могут использоваться рентгеновские дифракционные измерения непосредственно в ходе нагрева материала. По мере возрастания температуры растет и величина постоянной решетки в каждой из элементарных ячеек. В сумме это приводит к увеличению внешних размеров. Коэффициент теплового расширения может быть определен измерением увеличения постоянной решетки (уменьшения угла  $2\theta$  для данного дифракционного пика) с ростом температуры. Таким методом можно определить коэффициенты теплового расширения вдоль различных кристаллографических направлений для моно- или поликристаллических материалов, он также дает информацию об изменении всего объема кристалла.

Нагрев в процессе рентгеновских дифракционных измерений требует использования дифрактометров, специально оборудованных для того, чтобы иметь возможность контроля за нагревом и охлаждением образца в ходе измерений в открытом или замкнутом объеме. Анализ проводится при умеренных температурах, например при  $T < 0,5 T_{melt}$  (температура плавления) для металлов. Как правило, при температурах выше  $0,5 T_{melt}$  существенный вклад в общее увеличение постоянной решетки металлов начинают давать вакансии. Тем не менее, измерения в процессе нагрева могут использоваться также для исследования фазовых переходов и образования твердых расплавов в зависимости от температуры. Некоторые современные приборы позволяют производить нагрев до  $1200^\circ\text{C}$  в вакууме или в инертной атмосфере. Конструкция таких приборов позволяет образцу оставаться на гониометрическом столике, не создавая опасности для дифрактометра или оператора.

Анализ материала состоит в измерении исходного значения размеров решетки по определенным рефлексам, для того чтобы определить величину  $a_0$  при комнатной температуре. Далее образец нагревают до заданной температуры. После установления температуры опять измеряется постоянная решетки  $a_1$ . Эту процедуру

повторяют несколько раз для разных температур. Величина КТР-СТЕ ( $\alpha$ ) является отношением изменения длины образца ( $\Delta l$ ) к его общей длине ( $l$ ), деленной на изменение температуры ( $\Delta T$ ):

$$\begin{aligned}\Delta l/l &= \alpha \Delta T, \\ \text{СТЕ}(\alpha) &= (\Delta l/l)(\Delta T)^{-1}.\end{aligned}\quad (7.4)$$

В простейшем случае кубической решетки КТР-СТЕ может быть также выражен как относительное изменение постоянной решетки, деленной на изменение температуры:

$$\text{СТЕ}(\alpha) = (\Delta a/a_i)(\Delta T)^{-1}.\quad (7.5)$$

Исходя из закона Брэгга, можно вывести соотношение между относительным изменением постоянной решетки и изменением угла  $\theta$ :

$$\begin{aligned}\lambda &= 2d \sin \theta \\ d &= \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \\ \Delta d &= -\frac{\lambda \cos \theta}{2 \sin^2 \theta} \Delta \theta \\ \frac{\Delta d}{d} &= -\frac{\lambda \cos \theta}{2 \sin^2 \theta} \Delta \theta \left( \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \frac{1}{1} \right) = -\Delta \theta \cot \theta.\end{aligned}\quad (7.6)$$

В случае кубической решетки

$$\frac{\Delta d}{d} = -\Delta \theta \cot \theta = \frac{\Delta a}{a_0}.\quad (7.7)$$

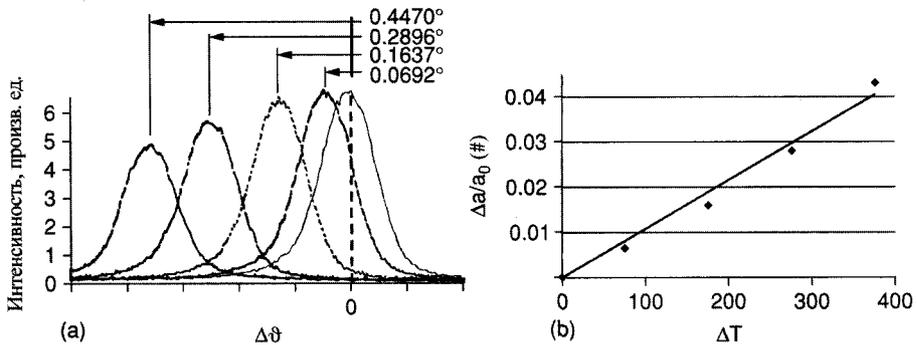
Комбинация (7.7) и (7.8) приводит к (7.9). В этом методе необходимо задать значение  $a_0$ , например, равным теоретической величине (приводится в таблицах) для определенного материала, и заменить величину угла  $\theta$  на теоретически полученное значение  $\theta_B$ , где  $\theta_B$  вычисляется с использованием  $a_0$ :

$$-\Delta \theta \cot \theta_B = \frac{\Delta a}{a_0} = \frac{\Delta l}{l} = \alpha \Delta T.\quad (7.8)$$

Отсюда для измеренного значения  $\Delta \theta$  получим выражение для КТР-СТЕ:

$$\alpha = -\frac{\Delta \theta \cot \theta_B}{\Delta T}.\quad (7.9)$$

На рис. 7.4а показана серия графиков, полученных при анализе образца парилена (поли-п-ксилилен). Использованный для этих измерений дифрактометр обо-

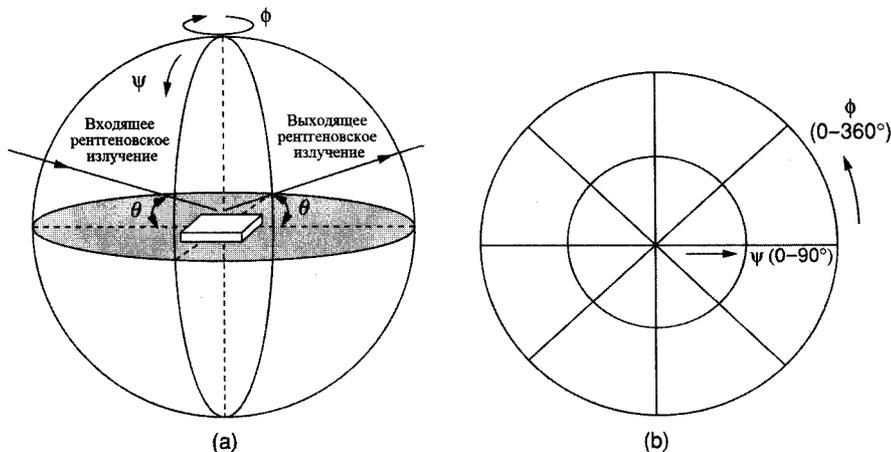


**Рис. 7.4.** (а) Рентгеновский спектр ( $hkl$ ) отражения  $\beta$ -дипараксилена – п при комнатной температуре, 100, 200, 300 и 375° С; (б) зависимость  $a/a_0$  от температуры.

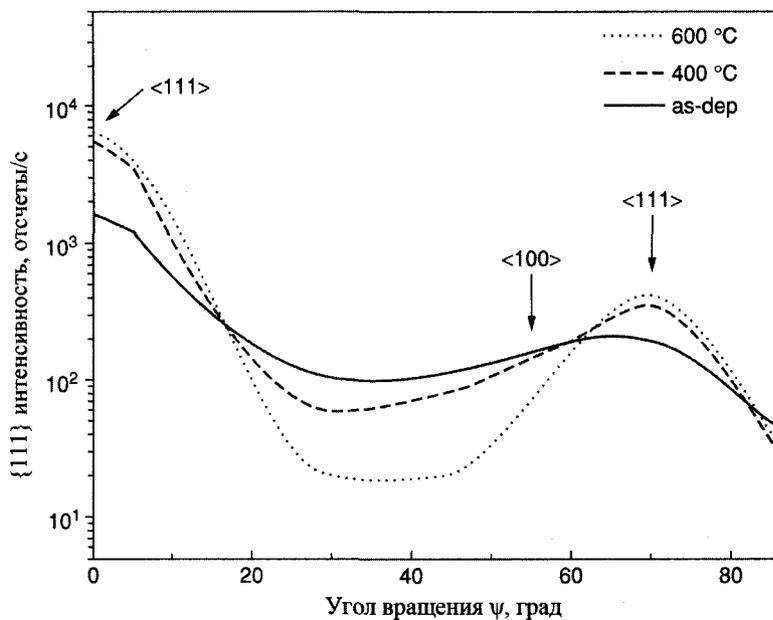
рудован столиком, способным нагревать образец до 100, 200, 300 и 400° С. Для каждого значения температуры по графику определяются  $\Delta T$  и  $\Delta\theta$ . Далее по (7.8) вычисляется  $\Delta a/a_0$  и строится график зависимости этой величины от температуры (рис. 7.4б). Величина наклона прямой на графике есть искомый коэффициент КТР-СТЕ, который равен  $1,13 \cdot 10^{-4}$ .

## 7.4. Определение текстуры в тонких поликристаллических пленках

Текстура тонких металлических пленок влияет на их электрические и структурные свойства, важные с точки зрения надежности работы полупроводниковых приборов. Характеристики текстуры определяются с помощью анализ рентгеновских дифракционных полюсных фигур. Для получения полюсной фигуры взаимное расположение детектора и образца выбирается так, чтобы падающие и дифрагированные рентгеновские лучи составляли определенный угол с поверхностью образца. Величина этого угла совпадает с тем, который необходим для выполнения закона Брэгга для определенного набора плоскостей  $\{hkl\}$  в тонкой пленке (рис. 7.5а). Одномерные полюсные фигуры (рис. 7.5б) дают зависимость интенсивности дифрагированных на образце рентгеновских лучей от угла наклона (обозначается далее как  $\psi$ ) без вращения вокруг оси, перпендикулярной поверхности образца. Результаты измерения одномерных полюсных фигур приводятся в форме кривых зависимости от угла наклона ( $\psi$ ) (рис. 7.6). В данном примере показаны результаты, полученные при нагревании до различных температур, для Ag пленки с  $\{200\}$  текстурой на аморфном  $\text{SiO}_2$ . Пленка серебра имеет преимущественную  $\{111\}$  ориентацию (текстуру) после отжига при различных температурах. При значении угла наклона  $\psi = 0^\circ$  интенсивность  $\{111\}$  рефлекса имеет



**Рис. 7.5.** Схематичное изображение (а) геометрии измерений с помощью полюсных фигур с использованием рентгеновского дифрактометра, (б) диаграммы, показывающей соответствующую стереографическую проекцию



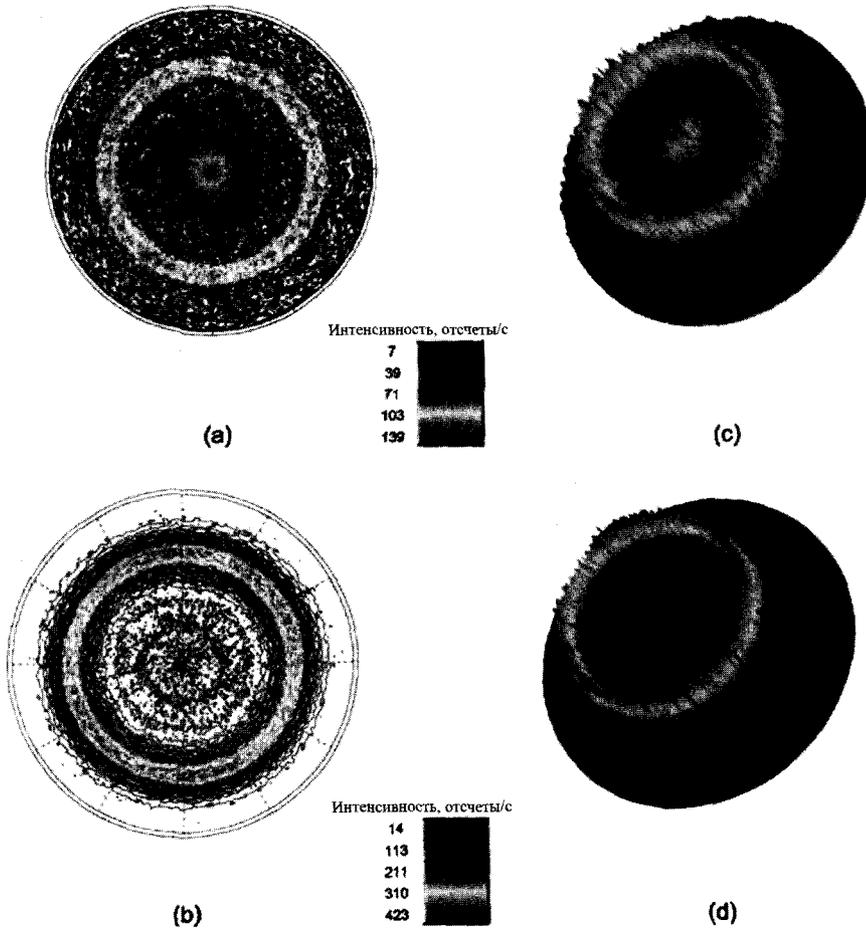
**Рис. 7.6.**  $\{111\}$  полюсные фигуры пленок Ag на подложках из  $\text{SiO}_2$  в исходном состоянии, отожженных при  $400^\circ\text{C}$  (штриховая линия) и  $600^\circ\text{C}$  (пунктирная линия) в течении 1 часа в вакууме

наибольшее значение, что указывает на высокую степень текстурированности Ag пленки, состоящей из зерен, ориентированных так, что их кристаллографические направления  $\langle 111 \rangle$  перпендикулярны поверхности подложки. Теоретически, если направление текстуры  $\langle 111 \rangle$  имеет место для  $\psi = 0^\circ$ , то другой  $\{111\}$  тип ориентации плоскостей может быть в кристаллах с кубической решеткой при  $\psi = 70,5^\circ$ . В соответствии с этим предположением наблюдается высокая интенсивность  $\{111\}$  рефлексов при  $\psi = 70,5^\circ$ . Заметим, что степень текстурирования увеличивается с ростом температуры отжига.

Для получения двумерных полюсных фигур сначала устанавливают угол наклона, а затем измеряют интенсивность как функцию угла вращения ( $\phi$ ) вокруг оси, перпендикулярной поверхности образца (см. рис. 7.5а, б). Образец вращается от  $0^\circ$  до  $360^\circ$  ( $\phi$ ). После завершения азимутального вращения наклон образца ( $\psi$ ) изменяется с маленьким шагом (обычно  $1^\circ$ ). Снова проводится азимутальное вращение и регистрируется значение интенсивности дифрагированного пучка. Этот процесс повторяется для всего диапазона в заданном интервале углов вращения и наклона. Чтобы показать текстуру производится построение трехмерных контурных графиков. Такие двумерные полюсные фигуры и трехмерные контурные карты были получены для отожженного в вакууме слоя Ag толщиной 150 нм на подложке  $\text{SiO}_2$ . Двумерные  $\{200\}$  полюсные фигуры показаны на рис. 7.7а, б, а соответствующие контурные карты представлены на рис. 7.7в, г. Серебро демонстрирует наличие нитеподобной текстуры как для исходного, так и для отожженного образцов. Кроме этого, нитеобразные текстурированные зерна ( $\{111\}$  и  $\{200\}$ ) имеют хаотичную ориентацию относительно нормали к подложке, т. е. пленка обладает *мозаичной структурой*. На это обстоятельство указывают контурные линии, имеющие форму окружности для каждого значения угла наклона. Вследствие мозаичной структуры Ag интенсивность  $\{111\}$  рефлекса при  $\psi = 70,5^\circ$  ниже, чем при  $\psi = 0^\circ$ . В процессе нагрева для  $\{200\}$  рефлекса интенсивность уменьшается, а для  $\{111\}$  растет.

## 7.5. Измерение деформаций в эпитаксиальных слоях

Величина деформаций в эпитаксиальном слое может быть определена посредством сравнения параметров кристаллической решетки ( $a$ ) материала пленки для двух взаимно перпендикулярных направлений с аналогичными параметрами решетки материала подложки  $a_{sub}$  и определения как (меньше или больше) и насколько они отличаются. Пленка является псевдоморфной, если кристаллографические плоскости в эпитаксиальном слое согласуются с кристаллографическими плоскостями подложки. Получаемые величины деформации выражаются величинами  $[\Delta a/a]_{\perp}$  и  $[\Delta a/a]_{\parallel}$ , определяемыми различием постоянных решетки в направлениях перпендикулярном и параллельном подложке, соответственно. Поскольку эти значения измеряются относительно подложки, постоянная решетки подложки должна быть известна. Величина деформации вычисляется, используя эти пара-



**Рис. 7.7.** Двумерные  $\{200\}$  полюсные фигуры и контурные линии, полученные для: (а) Ag в исходном состоянии; (б) Ag, отожженном при  $600^\circ\text{C}$  в вакууме в течении 1 часа; и соответствующие трехмерные  $\{200\}$  полюсные фигуры: (с) исходный образец; (д)  $600^\circ\text{C}$

метры и разницу в постоянных решетках пленки по отношению к объемному состоянию того же материала, в котором напряжения отсутствуют.

Применение дифракции рентгеновских лучей для образцов тонких пленок проиллюстрировано на примере использования дифракционных измерений эпитаксиальных слоев SiGeC на Si. Для начала проводится асимметричное сканирование около плоскости  $(hkl)$ , имеющей наклон под углом  $\psi$  по отношению к плоскости поверхности (рис. 7.8). Такое асимметричное сканирование дает информацию как о перпендикулярной постоянной решетки ( $a_{\perp}$ ), так и о параллельной постоянной решетки ( $a_{\parallel}$ ), поскольку, в данном случае  $\theta_{in} + \psi$  и  $\theta_{out} - \psi$  не идентичны друг

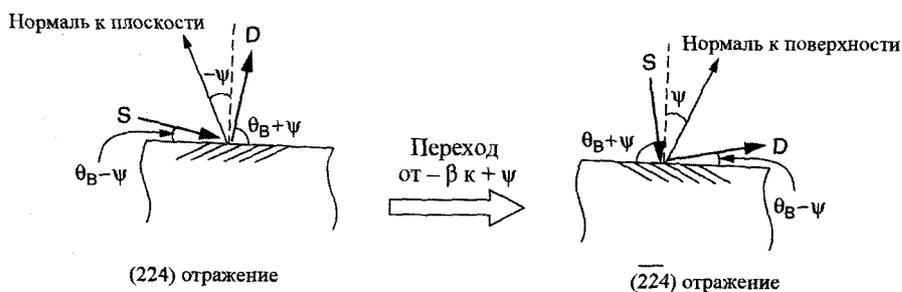


Рис. 7.8. Схематическое изображение симметричного и асимметричного сканирования плоскости  $(hkl)$ , не параллельной поверхности и составляющей с ней угол  $\psi$

другу. Обычно для анализа структур на основе кремния используют рефлексы (4) и (224) (рис. 7.9). В одном случае спектр записывается для скользящего падения в направлении рефлекса (224), а в другом для скользящего выхода в направлении рефлекса (4). Отметим наличие пиков от кремниевой подложки и пленки SiGeC на обоих сканах. Наличие спутников с обеих сторон от рефлекса подложки обусловлено интерференцией в тонком слое. Отсутствие спутников у (4) пиков объясняется дисперсией дифрагированных пучков.

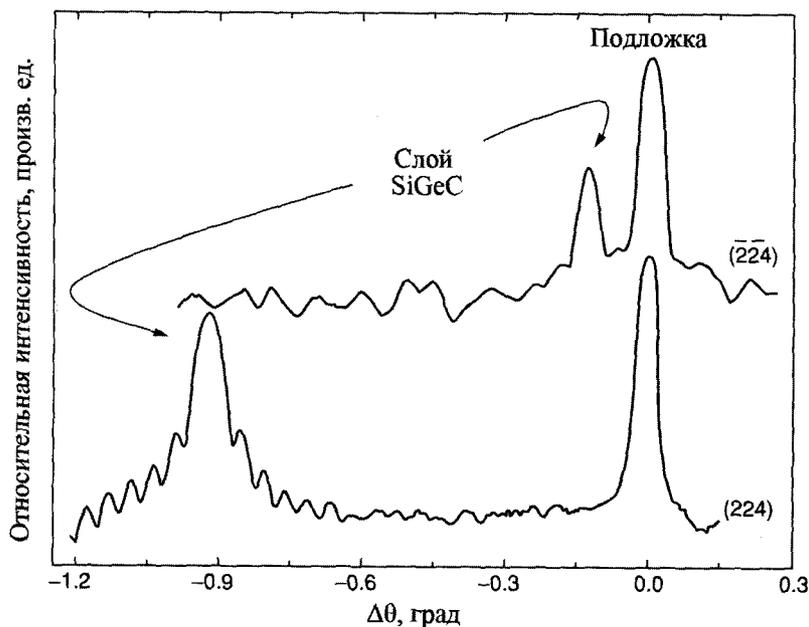


Рис. 7.9. Асимметричное сканирование (224) и  $\bar{2}\bar{2}\bar{4}$  отражения сплава Ge-Si толщиной 180 нм на монокристаллической подложке из Si (001)

Как правило, при вычислении деформаций в эпитаксиальном слое считается, что в подложке деформации отсутствуют, и, следовательно, все вычисления ведутся относительно постоянной решетки подложки. По этой причине кривые качания для интенсивности полезно изображать как функцию угла  $\Delta\theta$ , отсчитываемого от пика подложки. Для вычисления перпендикулярной и параллельной констант решетки нужно сначала измерить угловое расстояние между пиками для скользящего падения (224)  $\omega_1$  и для скользящего отражения ( $\bar{2}\bar{2}$ 4)  $\omega_2$ . Разность в величине угла Брэгга  $\Delta\theta$  для подложки и слоя вычисляется по формуле

$$\Delta\theta = 0,5(\omega_1 + \omega_2). \quad (7.10)$$

Угол между плоскостями {224} и поверхностью подложки будет отличаться от такого же угла в пленке из-за тетрагональной деформации. Разница между значениями этих углов определяется выражением

$$\Delta\psi = 0,5(\omega_1 - \omega_2). \quad (7.11)$$

Перпендикулярная постоянная решетки пленки вычисляется по формуле

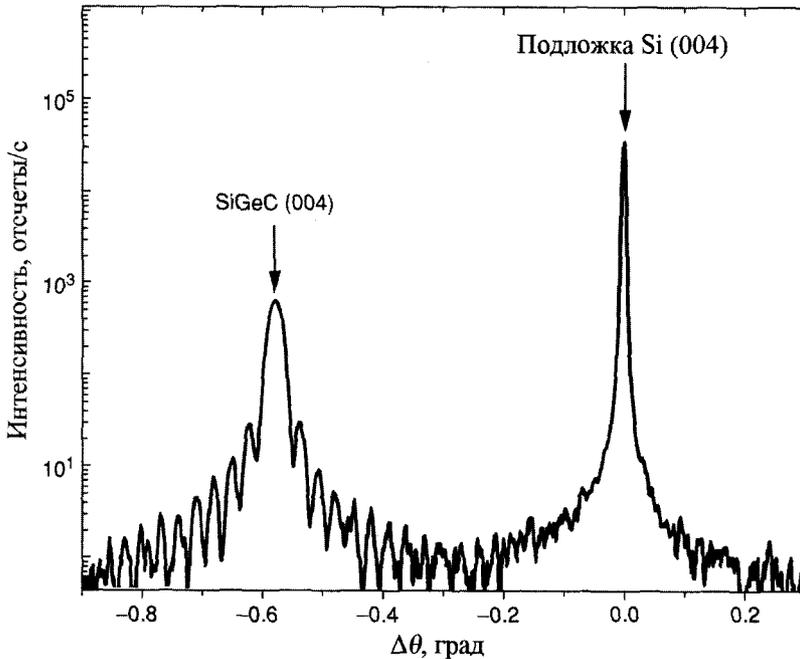
$$[\Delta a/a]_{\perp} = -\Delta\theta \cot \theta_B + \Delta\psi \tan \psi, \quad (7.12)$$

где  $\theta_B$  – угол Брэгга для отражений, измеряемых относительно подложки. Параллельная постоянная решетки вычисляется по формуле

$$[\Delta a/a]_{\parallel} = -\Delta\theta \cot \theta_B + \Delta\psi \cot \psi. \quad (7.13)$$

С помощью (7.12) и (7.13), а также значения  $\theta_B = 44,015^\circ$ ,  $\psi = 35,26^\circ$ ,  $\Delta\theta = -0,529$  и  $\Delta\psi = 0,3963$  получаем, что величины  $[\Delta a/a]_{\perp}$  и  $[\Delta a/a]_{\parallel}$  равны 0,0144 и  $-0,0002$  соответственно. Заметим, что отрицательное значение  $\Delta a$  указывает на то, что размер пленки меньше размера подложки, следовательно, пленка испытывает напряжение растяжения. В случае, если значение перпендикулярной постоянной решетки для псевдоморфной пленки больше соответствующего значения для подложки, пленка имеет больший размер ячеек и испытывает напряжение сжатия вдоль своей плоскости. В качестве независимой проверки описанной выше процедуры, проводится симметричное сканирование разрешенных рефлексов параллельно поверхности (001). Отражение (004) является примером подобного разрешенного рефлекса. Если использовать отражение (004) на рис. 7.10, (7.24) и положить  $\Delta\psi = 0$ , то получим значение  $[\Delta a/a]_{\perp} = 0,0146$ , что находится в хорошем согласии с результатами, полученными из асимметричного сканирования.

Рентгеновская дифракция высокого разрешения может также использоваться для создания карт в пространстве обратной кристаллической решетки. Важность такого картирования в обратном пространственных состоит в возможности непосредственного различения дефектов, связанных с мозаичностью (дефекты этого типа приводят к диффузионному рассеянию вдоль оси  $\omega$ ) и изменениями межплоскостных расстояний  $d_{hkl}$ , вызванными легированием (такие дефекты приводят к диффузионному рассеянию вдоль оси  $\omega/2\theta$ ). По одному асимметричному отраже-



**Рис. 7.10.** Симметричное сканирование (004) отражения сплава Ge–Si толщиной 180 нм на монокристаллической подложке из Si (001)

нию картирование позволяет быстро определить, является ли пленка псевдоморфной или релаксированной. Узлы обратной кристаллической решетки для слоев, испытывающих псевдоморфное (в плоскости) и тетрагональное (вне плоскости) смещение, лежат на одном и том же векторе [001]. В случае релаксированных слоев узлы решетки лежат на прямой, параллельной [001] вектору; однако эти узлы отделены друг от друга на конечную величину  $\omega$ . Эта величина для максимумов используется для количественного определения как перпендикулярных, так и параллельных постоянных решетки. На рис. 7.11 показана карта в пространстве обратной кристаллической решетки для скользящего падения пучка в направлении рефлекса (224) от того же образца SiGeC, который был описан выше. Карты в пространстве обратной решетки ориентированы так, что направление роста [001] совпадает с вертикальной осью, а направление [110] – с осью  $x$ . Область обратного пространства, сканированная в ходе этих Рентгеновских измерений, отмечена на карте как  $\omega$  и  $\omega/2\theta$ . Значения величин, входящих в (7.12) и (7.13), можно измерить непосредственно по этой карте. Такие измерения приводят к значениям, равным 0,0147 и  $-0,0001$  соответственно. Также можно отметить, что узел обратной решетки слоя находится непосредственно под узлом решетки подложки вдоль оси [001]. Это указывает на то, что слои являются псевдоморфными, так как смещения

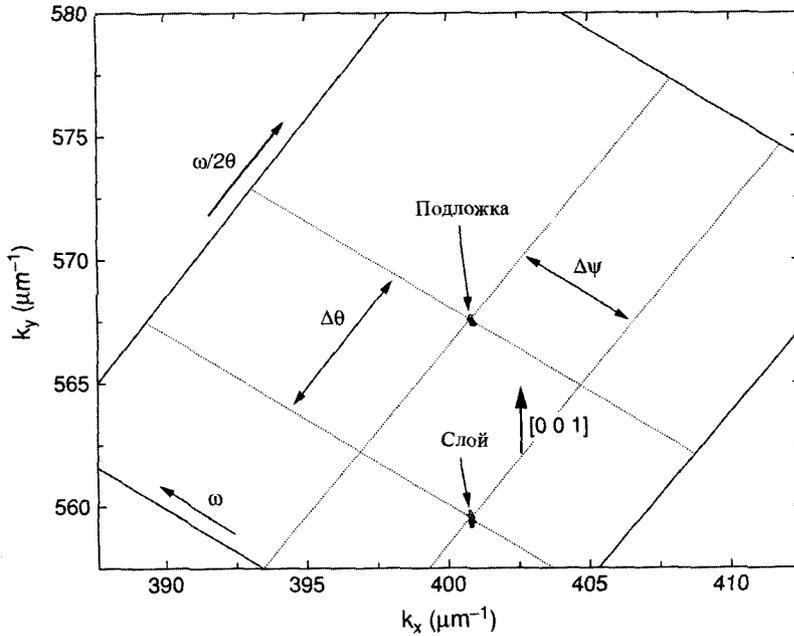


Рис. 7.11. Карта решетки в обратном пространстве того же образца, что и на рис. 7.9 и 7.10

наблюдаются только в направлении роста [001]. Релаксация пленки проявлялась бы в увеличении параллельного параметра решетки, что отразилось бы на размерах вдоль [110]. Такое смещение могло бы вызвать сдвиг узла обратной решетки слоя от оси [001] в направлении дифракционного вектора. Отсутствие диффузного рассеяния для узлов кристаллической решетки на картах в обратном пространстве также свидетельствуют о высоком структурном совершенстве слоев. Небольшая величина ширины на полувысоте (FWHM) в направлении  $\omega/2\theta$  указывают на небольшие отклонения расстояний между узлами от значения  $d_{hkl}$ .

## 7.6. Кристаллическая структура

В кристаллографии каждая из более 40000 известных кристаллических структур описывается посредством одной из 14 кристаллических решеток. На первый взгляд непонятно, как такое возможно. Кристаллографы используют особую и достаточно простую систему обозначений для описания кристаллической структуры. Термин *структура* подразумевает объединение понятий *решетки* и *базиса* (рис. 7.12). Базис относится к группе частиц, повторяющейся в точности в каждом узле решетки. В некоторых структурах такая группа состоит из одного атома; в



**Рис. 7.12.** Схематическое изображение структуры, состоящей из решетки и базиса

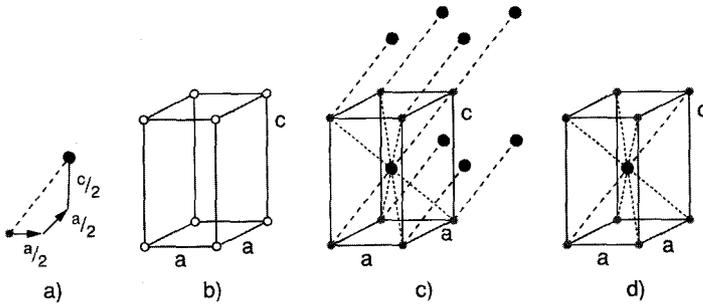
других структурах она состоит из идентичных групп атомов, размещенных в каждом узле решетки.

Уникальность 14 решеток Браве отмечается практически в любой книге по технологии материалов или по физике твердого тела. Уникальность кристаллических структур определяется свойствами кристаллической решетки и положением атомов в базисе. Положение  $j$ -го атома в базисе задается с помощью вектора трансляций  $\mathbf{r}_j$ :

$$\mathbf{r}_j = a_j \mathbf{x} + b_j \mathbf{y} + c_j \mathbf{z}, \quad (7.14)$$

где  $0 \leq a_j, b_j, c_j \leq 1$  определяются относительно узла решетки (обычно относительно начала определенной решетки). Начальной точке присваиваются координаты  $0,0,0$ . Положение атома измеряется относительно этой начальной точки с помощью векторного описания. К примеру, пусть базис состоит из молекулы AX (см. рис. 7.13а). В этом базисе из двух атомов, атом меньшего размера находится в точке  $[000]$  относительно начала координат, а второй атом находится в точке с координатами  $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$ . Эти координаты задают взаимное расположение атомов А и Х в базисе. Для краткости будем использовать обозначения А 000 и Х  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ . Как было отмечено выше, решетка строится периодическим повторением в пространстве такой базисной ячейки. Рассмотрим для примера прямоугольную решетку, представленную на рис. 7.13б. Поместим базис в каждый узел этой решетки. Формально структура может быть описана как простой прямоугольник, в вершинах которого находится двухатомный базис 000,  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ . Позже мы будем использовать такое формальное описание для определения разрешенных отражений в дифракционном анализе. Отметим, что приведенные рис. 7.13в и 7.13г имеют одинаковую симметрию и, следовательно, описывают одну и ту же структуру.

Теперь рассмотрим кристаллические структуры некоторых широко используемых материалов. Металл Fe имеет ОЦК-ВСС структуру, которая состоит из ОЦК-ВСС решетки и базиса, состоящего из одного атома Fe. Такая структура может быть описана как ОЦК-ВСС решетка + Fe 000. Расположение атомов в структуре алмаза представляет собой две взаимопроникающие ГЦК-ФСС подрешетки,



**Рис. 7.13.** (а) Схематичное изображение пространственной связи атомов базиса с формированием структуры кристалла; (б) узлы кристаллической решетки; (с) в каждом узле расположен общий базис; (д) конечный вид структуры

смещенные друг относительно друга на расстояние  $a\sqrt{3}/4$ . Обе подрешетки состоят из одних и тех же атомов. Кремний, алмаз и германий кристаллизуются в такие структуры: ГЦК-FCC решетка + Si 000,  $1/4 1/4 1/4$ . Структура цинковой обманки (сфалерит) также содержит две взаимопроникающие ГЦК-FCC подрешетки, смещенные друг относительно друга на расстояние  $a\sqrt{3}/4$ , где  $a$  – параметр решетки. В данном случае одна подрешетка состоит из атомов одного элемента, а другая – из атомов другого элемента. GaAs, InP и GaP кристаллизуются в структуры такого типа: ГЦК-FCC решетка + Ga 000, As  $1/4 1/4 1/4$ . В структуре кристалла NaCl ионы натрия и хлора находятся в своих ГЦК-FCC подрешетках. Кроме этого, ближайшими соседями ионов  $\text{Na}^+$  являются ионы  $\text{Cl}^-$ . Такая структура позволяет избежать электростатического отталкивания положительных или отрицательных ионов. Исходя из симметрии базиса, структуру NaCl можно описать, как FCC решетка +  $\text{Na}^+$  000,  $\text{Cl}^- 1/2 1/2 1/2$ , или FCC решетку +  $\text{Cl}^-$  000,  $\text{Na}^+ 1/2 1/2 1/2$ . В структуре кристалла CsCl ионы цезия и хлора находятся в узлах, соответствующих простым кубическим (ПК) подрешеткам, поэтому структуру CsCl можно описать как ПК-SC решетку +  $\text{Cs}^+$  000,  $\text{Cl}^- 1/2 1/2 1/2$ , или ПК-SC решетку +  $\text{Cl}^-$  000,  $\text{Cs}^+ 1/2 1/2 1/2$ .

### 7.7. Разрешенные отражения и относительные интенсивности

В ходе дифракции рентгеновских лучей падающее и исходящее излучение рассматриваются как потоки дискретных частиц определенной энергии и как электромагнитные волны с длиной волны  $\lambda$  порядка 0,1 нм. В науке и технике дифракционный анализ используется для количественных измерений параметров кристаллической структуры, кристаллической решетки, ориентации, дефектов и механических свойств. Этот анализ заключается в облучении вещества рентгенов-

скими лучами или электронами и интерпретации получившейся дифракционной картины. Эта картина представляет собой серию пиков интенсивности, образующихся в результате когерентного рассеяния на определенных плоскостях. Каждый пик соответствует определенному  $hkl$  отражению (рефлексу) и несет информацию о кристаллической структуре и симметрии. Отметим, что плоскости обозначаются как  $(hkl)$ , а отражения как  $hkl$ . В связи с этим возникает вопрос о возможности теоретического определения *разрешенных отражений и их относительных интенсивностей*.

Вычисления структурного фактора определяют полное рассеяние всего кристалла. Принимая во внимание, что кристалл состоит из большого числа элементарных ячеек (каждая из которых синфазно рассеивает излучение в соответствии с условиями дифракции Брэгга), для расчета полного рассеяния необходимо произвести вычисления только для содержимого одной ячейки. Вычисление структурного фактора начинаются с определения интенсивности рассеяния на атоме по отношению к рассеянию на отдельном электроне. Затем оценивается относительная интенсивность рассеяния на элементарной ячейке по отношению к рассеянию на отдельном электроне. Те отражения, которые имеют отличную от нуля интенсивность, называются разрешенными. Те отражения, которые имеют нулевую интенсивность, называются запрещенными.

### 7.7.1. Рассеяния на атоме – атомный фактор рассеяния

Эффективность рассеяния волн на атоме определяется относительно рассеяния на отдельном электроне. Атомный фактор рассеяния  $f_\theta$  определяется как отношение амплитуды волны, рассеянной на атоме, к амплитуде волны, рассеянной на изолированном электроне:

$$f_\theta = \frac{\text{амплитуда волны, рассеянной атомом}}{\text{амплитуда волны, рассеянной одним электроном}} = A_n/A_e. \quad (7.15)$$

Фактор зависит как от угла рассеяния  $\theta$ , так и от длины волны  $\lambda$  падающего излучения. На рис. 7.14 схематично показана зависимость атомного фактора рассеяния от  $\sin\theta/\lambda$  для Be. Необходимо отметить, что эти два параметра определены для идентичного числа электронов. При угле рассеяния, равном нулю, волны рассеиваются в фазе, и амплитуда рассеяния равна сумме волн, рассеянных всеми электронами, т. е.  $f_\theta$  равно  $Z$  (атомному числу) атома или иона. По мере возрастания  $\lambda$  интенсивность уменьшается, поскольку эффективность рассеяния на большие углы меньше. Соответствующие значения для атомов и ионов приведены в Приложении 5. Например, можно определить значение  $f_\theta$  для случая падающего Mo K $\alpha$  излучения (длина волны  $\lambda = 0,07107$  нм) на атом Be под углом  $16,52^\circ$ . Сначала вычислим значение  $\sin\theta/\lambda = \sin(16,52^\circ)/0,07107 \text{ нм} = 4,0 \text{ нм}^{-1}$ . В соответствии с Приложением 5 значение  $f_\theta$  будет равно 1,6. Аналогично можно определить, что в случае Mo K $\alpha$  излучения, падающего на N $^{3+}$  под тем же углом,  $f_\theta$  будет равен 2,0.

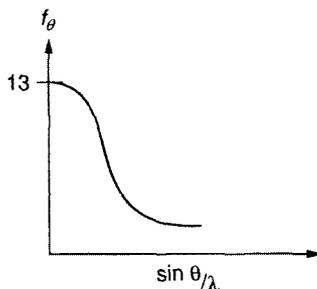


Рис. 7.14. Зависимость атомного фактора рассеяния  $f_{\theta}$  Be от  $\sin\theta/\lambda$ .

Исходя из этого наблюдения, становится очевидным тот факт, что атомы с большим числом электронов рассеивают излучение более эффективно.

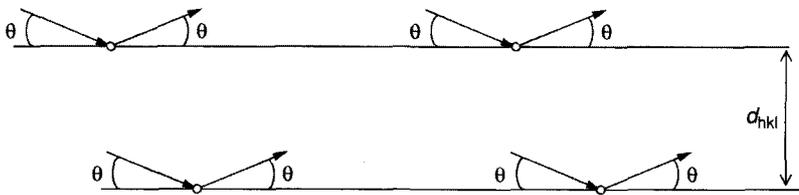
### 7.7.2. Рассеяние на элементарной ячейке и вычисления структурного фактора

Монохроматические лучи, падающие на упорядоченный трехмерный массив атомов, могут дать интерференционную картину. В этом случае разность хода двух рассеянных лучей приводит к разности фаз. Если разность фаз равна нулю, то в результате интерференции интенсивности складываются. Если разность фаз равна  $180^\circ$ , то интенсивности взаимно вычитаются. Суперпозиция всех рассеянных на элементарной ячейке волн определяет распределение интенсивности для всего кристалла. Результирующая волна и разность фаз зависят от числа электронов и положения каждого атома в элементарной ячейке. Поэтому структурный фактор  $F_{hkl}$  соответствует отношению суммы амплитуд  $A$  волн, рассеянных на всех электронах, принадлежащих атомам одной ячейки, к амплитуде волны, рассеянной на одном электроне:

$$F_{hkl} = \frac{\sum A_n}{A_e} = \frac{\text{амплитуда волны, рассеянной атомами элементарной ячейки}}{\text{амплитуда волны, рассеянной одним электроном}}$$

Вычисления структурного фактора определяют разрешенные отражения. Также эти вычисления дают информацию об амплитуде и фазе каждого отражения. Интенсивность отражения зависит от направления распространения и длины волны падающего излучения, а также от структуры кристалла. Отметим, что наличие отражения не зависит от метода его получения или типа используемого излучения.

Начнем с рассмотрения простейшего случая примитивной элементарной ячейки с базисом, состоящим из одиночных атомов, размещенных в узлах решетки. На рис. 7.15 приведено схематичное изображение падающих на решетку и рассеянных на ней волн. Для определенного набора плоскостей  $(hkl)$  каждый атом имеет

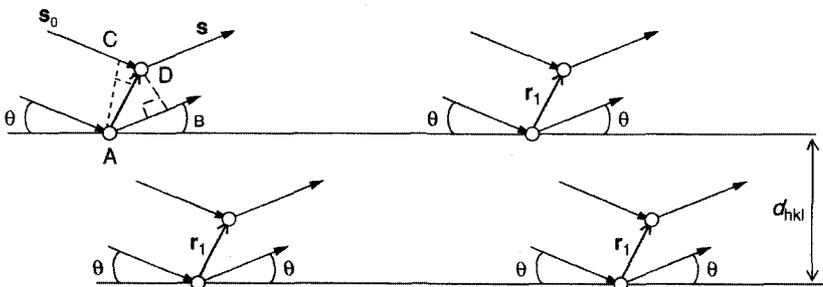


**Рис. 7.15.** Схематическое изображение когерентного рассеяния на решетке с базисом, состоящим из одного атома

атомный фактор рассеяния  $f_0$  для правильного угла Брэгга. Для всех атомов, находящихся на последовательности плоскостей, разность хода равна нулю для случая интерференционного усиления. Следовательно, суммарная амплитуда рассеяния, отнесенная к амплитуде рассеяния на одном электроны, равна сумме вкладов от всех атомов ячейки [(1 атом/8 углов) · 8 углов = 1 атом], т. е.  $F_{hkl}$  и равна  $f_0$ .

Далее рассмотрим случай базиса, состоящего из двух атомов (рис. 7.16). Пусть атом, помещенный в начало координат, имеет атомный фактор рассеяния равный  $f_0$ , а другой атом, находящийся в точке, задаваемой радиус-вектором  $\mathbf{r}_1$ , имеет атомный фактор рассеяния равный  $f_1$ . Как уже было отмечено, вектор  $\mathbf{r}_1$  определяется координатами  $[uvw]$ , отсчитываемыми вдоль осей  $x$ ,  $y$  и  $z$ , соответственно. Падающую волну и рассеянную волну можно описать с помощью векторов  $\mathbf{s}_0$  и  $\mathbf{s}$ , соответственно. Для фронта волны рассеяние от узлов A и D будет приводить к сложению интенсивностей, если разность хода  $\overline{PD} = \overline{AB} - \overline{CD}$  равна целому числу длин волн  $\lambda$ :

$$\overline{PD} = \overline{AB} - \overline{CD} = \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{s}_0 - \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{s} = \mathbf{r}_1 \cdot (\mathbf{s}_0 - \mathbf{s}). \quad (7.16)$$



**Рис. 7.16.** Схематическое изображение когерентного рассеяния на решетке с базисом, состоящим из двух атомов

Теперь необходимо решить уравнение закона Брэгга в векторном виде в обратном пространстве. Мы сделаем это в Разделе 8.4. Сейчас мы положим

$$\overline{PD} = \mathbf{r}_1 \cdot (\mathbf{s}_0 - \mathbf{s}) = \lambda(hu_1 + kv_1 + lw_1), \quad (7.17)$$

где  $h, k$  и  $l$  – индексы Миллера отражающих плоскостей. (7.17) выражает разность хода волн, рассеянных на разных атомах элементарной ячейки (и базиса), через разность фаз. Данное значение измеряется относительно атома, помещенного в начальную точку (которая является также и начальной точкой базиса). Результат вычисляется как суперпозиция волн от каждого атома в элементарной ячейке (и от каждого базиса). Амплитуда каждой волны зависит от числа электронов в атоме (атомный фактор рассеяния  $f_{\theta i}$  и угол рассеяния  $\theta$ ) и от фазы, которая, в свою очередь, зависит от положения атома в элементарной ячейке (и от базиса):

$$\phi_n = \frac{2\pi}{\lambda} \overline{PD} = \frac{2\pi}{\lambda} \lambda(hu_n + kv_n + lw_n) = 2\pi(hu_n + kv_n + lw_n). \quad (7.18)$$

(7.18) задает выражение для разности фаз для элементарной ячейки любой формы. Вообще говоря, для того, чтобы учитывать различные комбинации атомов, необходимо лишь использовать уравнение связи векторов с фазой, в котором векторы пропорциональны величине рассеивающей способности атомов.

### 7.7.3. Разрешенные отражения

Чтобы определить относительную интенсивность разрешенных отражений, нам остается только просуммировать интенсивности волн, рассеянных на всех атомах в элементарной ячейке. Эта сумма называется структурным фактором  $F_{hkl}$  кристаллической структуры. В случае примитивной решетки структурный фактор всей ячейки (задаваемый величиной  $F_{hkl}$ ) равен атомному фактору рассеяния одного атома (задаваемого величиной  $f_{\theta}$ ). Амплитуда рассеяния на каждом атоме ячейки может быть выражена формулой

$$A = f_{\theta} \exp(i\phi), \quad (7.19)$$

где  $f_{\theta}$  – фактор рассеяния одного атома и  $\phi$  – фаза волны по отношению к волне, рассеиваемой по отношению к атому, находящемуся в начальной точке ячейки (начале координат). Если дифракция происходит на плоскости  $(hkl)$ , тогда эти фазы таковы, что амплитуда рассеяния на  $n$ -ом атоме с координатами  $uvw$  могут быть выражены формулой

$$A_n = f_n \exp[i\phi_n] = f_n \exp[2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)]. \quad (7.20)$$

Суммируя по всем атомам ячейки, получим:

$$F_{hkl} \frac{1}{A_e} \Sigma A_n = \Sigma f_n \exp[2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)]. \quad (7.21)$$

Как правило, в рентгеновском дифракционном анализе (РДА-XRD) измеряются относительные интенсивности; следовательно, только отличные от нуля значения интенсивностей ( $I_{hkl}$ ) соответствуют разрешенным отражениям, а равные нулю интенсивности – запрещенным отражениям. Структурный фактор  $F_{hkl}$  заданного отражения связан с интенсивностью  $I_{hkl}$  соотношением  $I_{hkl} \propto (F_{hkl})^2$ . Если  $F_{hkl}$  является комплексным числом ( $x + iy$ ), то для определения интенсивности ( $F_{hkl}$ )<sup>2</sup> нам необходимо произвести умножение ( $x + iy$ ) на комплексно сопряженное число ( $x - iy$ ). Некоторые полезные соотношения представлены в Табл. 7.3.

Таблица 7.3

## Полезные соотношения

TABLE 7.3. Useful relationships.

$e^{ix} = \cos(x) + i \sin(x)$	$e^{in\pi/2} = e^{in5\pi/2} \dots = i$
$e^{ix} + e^{-ix} = 2 \cos(x)$	$e^{n\pi i} = e^{3\pi n i} \dots = -1$
$e^{2n\pi i} = e^{4n\pi i} \dots = 1$	$e^{i3\pi n/2} = e^{i7\pi/2} \dots = -i$

Рассмотрим два подхода к определению разрешенных отражений. В первом из них (*макроскопический подход*) каждое положение каждого атома в элементарной ячейке задается с помощью вектора  $[uvw]$  и его вкладом в элементарную ячейку ( $1/8$  для угловых атомов,  $1/2$  для атомов на гранях, 1 для атома в объеме). (7.18) задает сумму по всем атомам. Упростим уравнение и выведем соотношения для получения целочисленной суммы показателей экспонент. Затем полезно просуммировать полученные результаты. Ниже приведены несколько примеров.

В качестве первого примера определим разрешенные отражения для  $\alpha$ -Fe (ОЦК-ВСС структура). Восемь атомов железа расположены в углах куба, еще один атом располагается в центре куба. Каждый атом, расположенный в углу, дает вклад в размере  $1/8$  атома на ячейку, а центральный атом – 1 атом на ячейку. Используя (7.21), просуммируем по всем атомам:

$$F_{hkl} = \sum f_n \exp[2\pi i(hu + kv + lw)] \\ = f_{Fe} \left[ \frac{1}{8} e^{0 \cdot 2\pi i} + \frac{1}{8} e^{h2\pi i} + \frac{1}{8} e^{k2\pi i} + \frac{1}{8} e^{l2\pi i} + \frac{1}{8} e^{(h+k)2\pi i} + \frac{1}{8} e^{(h+l)2\pi i} + \frac{1}{8} e^{(k+l)2\pi i} + \frac{1}{8} e^{(h+k+l)2\pi i} \right. \\ \left. + (1) e^{(h/2+k/2+l/2)2\pi i} \right].$$

Отметим, что поскольку числа  $hkl$  являются индексами Миллера, они должны быть целыми числами:

$$F_{hkl} = f_{Fe} \left( \frac{1}{8} (1) + (1) e^{(h+k+l)\pi i} \right) \\ = f_{Fe} \left( \frac{1}{8} (8) + (1) e^{(h+k+l)\pi i} \right) = f_{Fe} [1 + e^{(h+k+l)\pi i}].$$

Теперь установим некоторые соотношения, которые позволят нам получить целочисленную сумму показателей экспонент:

Если  $h+k+l$  – четное число, то  $F_{hkl} = f_{Fe} [1 + e^{2n\pi i}] = f_{Fe} [1 + 1] = 2f_{Fe}$ .

Если  $h+k+l$  – нечетное число, то  $F_{hkl} = f_{Fe} [1 + e^{(2n+1)\pi i}] = f_{Fe} [1 - 1] = 0$ , где  $n = 1, 2, 3, \dots$

Наконец, умножая величину структурного фактора SFC на комплексно сопряженное число для определения относительной интенсивности и суммируя результаты, получаем

Если  $h+k+l$  – четное число, то  $I_{hkl} = (F_{hkl})^2 = 4(f_{Fe})^2$  – отражение разрешено.

Если  $h+k+l$  – нечетное число, то  $I_{hkl} = (F_{hkl})^2 = 0$  – отражение отсутствует.

Во втором примере требуется определить разрешенные отражения структуры CsCl. Восемь анионов располагаются в углах куба и один катион – в центре куба. В силу симметрии структуры можно также сказать, что восемь катионов располагаются в углах, а один анион – в центре куба. В этом случае также каждый атом, расположенный в углу, дает вклад в  $1/8$  атома на ячейку, а центральный атом – в 1 атом на ячейку. В этом примере будем считать, что  $Cs^+$  располагаются в углах решетки, а  $Cl^-$  – в центре. Используя (7.18), суммируем по всем атомам:

$$F_{hkl} = \sum f_n \exp[2\pi i(hu + kv + lw)] \\ = f_{Cs} \left[ \frac{1}{8} e^{0 \cdot 2\pi i} + \frac{1}{8} e^{h2\pi i} + \frac{1}{8} e^{k2\pi i} + \frac{1}{8} e^{l2\pi i} + \frac{1}{8} e^{(h+k)2\pi i} + \frac{1}{8} e^{(h+l)2\pi i} + \frac{1}{8} e^{(k+l)2\pi i} + \frac{1}{8} e^{(h+k+l)2\pi i} \right] \\ + f_{Cl} e^{(h/2+k/2+l/2)2\pi i}.$$

Отметим, что поскольку числа  $hkl$  являются индексами Миллера, они должны быть целыми числами:

$$F_{hkl} = f_{Cs} \frac{1}{8} (8) + f_{Cl} e^{(h+k+l)\pi i} = f_{Cs} + f_{Cl} e^{(h+k+l)\pi i}.$$

Теперь домножим это значение на комплексно сопряженное и просуммируем результаты для интенсивности:

Если  $h+k+l$  – четное число, то

$$I_{hkl} = (F_{hkl})^2 = (f_{Cs})^2 + 2(f_{Cl})^2 + 2f_{Cs}f_{Cl} \text{ – отражение разрешено.}$$

Если  $h+k+l$  – нечетное число, то

$$I_{hkl} = (F_{hkl})^2 = (f_{Cs})^2 + 2(f_{Cl})^2 - 2f_{Cs}f_{Cl} \text{ – отражение разрешено.}$$

Структура любого кристалла *лучше всего описывается* своей кристаллической решеткой и базисом (см. раздел 7.4). Также и структурный фактор *лучше всего описывается* соотношением между структурным фактором решетки и структурным фактором базиса:

$$F_{hkl} = F_{hkl}^{\text{решетка}} \cdot F_{hkl}^{\text{базис}} = \sum f_n \exp[2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)]. \quad (7.22)$$

Приведенное выше соотношение, лежащее в основе *микроскопического подхода*, позволяет существенно сократить количество вычислений. Использование этого преимущества позволяет сразу определить структуру (*кристаллическую ре-*

сетку и базис). Для этого необходимо задание положения каждого атома решетки с помощью вектора  $[uvw]$ . Каждый атом базиса дает вклад в виде одного атомного фактора рассеяния. Установим соотношение для решетки на основе базовых уравнений и, в первую, очередь найдем решение для разрешенных отражений по отношению к решетке. Эти разрешенные отражения будут определяться количеством узлов на элементарную ячейку. Используем любое известное соотношение для разрешенных или запрещенных отражений для этой решетки. Упростим уравнение и найдем соотношение для получения целочисленного значения суммы показателей экспонент. Просуммируем результат.

В предыдущем примере для CsCl структура кристалла определялась как простейшая кубическая решетка с базисом Cs 000 и Cl  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ . Принимая во внимание симметрию, можно также использовать базис Cl 000 и Cs  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ . В случае простейшей решетки (независимо от типа кристалла) разрешены все отражения. Используя (7.12), перемножим значения  $F_{hkl}$  для решетки и для базиса, а затем просуммируем по всем атомам:

$$F_{hkl} = F_{hkl}^{\text{решетка}} \cdot F_{hkl}^{\text{базисная грань}} = \sum f_n \exp[2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)] \\ = [1]\{\text{Все } h, k, l \text{ разрешены}\} \cdot [f_{\text{Cs}}e^{0 \cdot 2\pi i} + f_{\text{Cl}}e^{(h/2+k/2+l/2)2\pi i}].$$

Теперь остается только умножить структурный фактор SFC на комплексно сопряженное число, чтобы получить значение интенсивности. На рис. 7.17 показана индексированная дифрактограмма, полученная от образца CsCl с помощью  $\text{Cu } K_\alpha$  излучения.

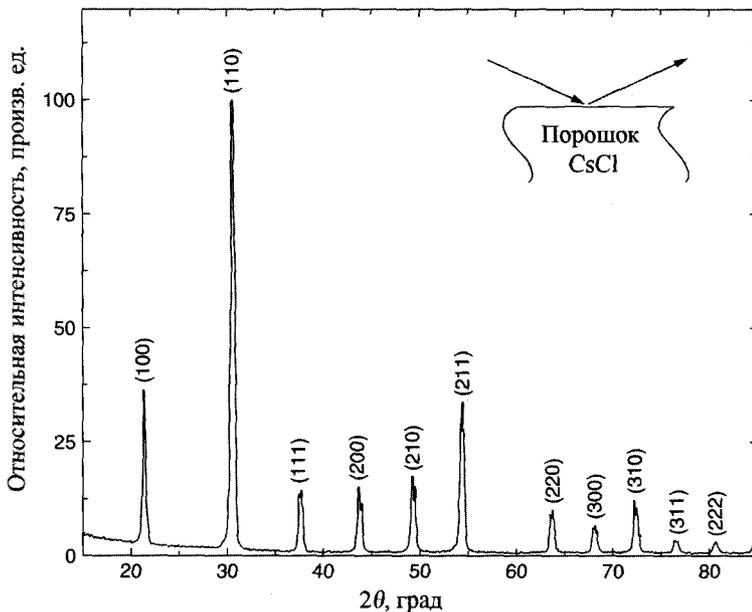


Рис. 7.17. Дифрактограмма образца из CsCl, полученная с использованием  $\text{Cu } K_\alpha$  излучения

**Задачи**

- 7.1. Используя данные рис. 7.17, показать, что параметр решетки CsCl равен 0,412 нм.
- 7.2. Проводится рентгеновский дифракционный анализ образца, состоящего из чистого железа, с помощью  $Mo\ K\alpha$  излучения. Положения пиков на графике приведены ниже. Доказать, что данный металл имеет ОЦК-ВСС решетку, указать тип и параметр решетки.

Номер пика	$2\theta$ (град)
1	20,16
2	28,66
3	35,29
4	40,95
5	46,10

- 7.3. При помощи вычислений структурного фактора показать, что все разрешенные отражения ГЦК-ФСС структуры соответствуют значениям  $hkl$  одной четности (т.е. все три числа либо четны, либо нечетны вместе). Используя Приложение 5, вычислить ожидаемые положения пиков и численно оценить значения интенсивностей для случая образца из меди, облучаемого  $Cr\ K\alpha$  излучением (для получения значений длин волн  $\lambda$  см. Приложение 6).
- 7.4. Используя разрешенные отражения для ГЦК-ФСС структуры (микроскопический подход), вычислить разрешенные отражения для алмаза. (Подсказка: следует начать с решетки и базиса.)
- 7.5. Для структуры, изображенной на рис. 7.18:
- (а) Определить данную структуру (тип решетки и базис), а также написать химическую формулу.
  - (б) Каковы элементы симметрии вдоль направлений  $[0]$ ,  $[001]$  и  $[111]$ ?
  - (в) С помощью вычислений структурного фактора вывести формулы для относительных интенсивностей разрешенных отражений.

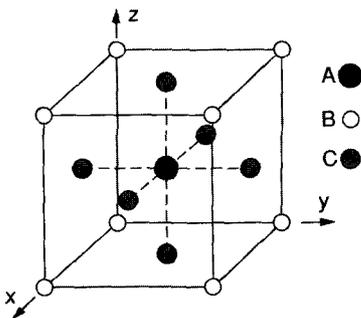


Рис. 7.18. К задаче 7.5

- 7.6. Определить разрешенные отражения для гексагонального плотноупакованного цинка.
- 7.7. В случае, когда атомы располагаются относительно падающего и отраженного излучения так, как показано на рис. 7.19, с помощью геометрических соотношений показать, что закон Брэгга выполняется при условии  $(AB + BC) = 2d_{hkl} \sin\theta$ .
- 7.8. Монокристалл Si (Pd) нагревают в процессе рентгеновского дифракционного анализа. Исследуется 111 отражение. С помощью данных, приведенных ниже, вычислить коэффициент теплового расширения и сравнить полученный результат с табличным значением.

$C^\circ$	$\Delta 2\theta$ (град)
25	0,000
125	-0,024
225	-0,048
325	-0,072

- 7.9. Приведенные ниже данные были получены при исследовании неизвестного металлического образца с ОЦК-ВСС или ГЦК-ФСС решеткой, используя  $Mo\ K\alpha$  излучение. Идентифицировать материал и указать тип решетки.

Линия	$2\theta$ (град)
1	19,57
2	22,63
3	32,22
4	37,98
5	39,73
6	46,21

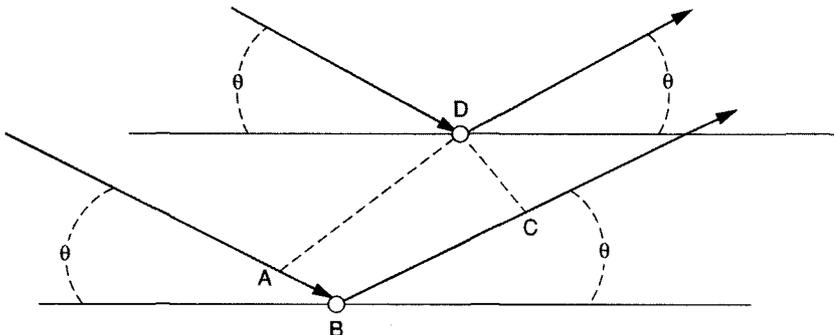


Рис. 7.19. К задаче 7.7

- 7.10. Проводится анализ слоя монокристалла Pd (001) на подложке из Si (001) с помощью полюсных фигур. Нормаль к поверхности слоя параллельна оси Oz. Оценить число {200} полюсов и вычислить угол между каждым полюсом и нормалью. Вычислить также угол между полюсами. Как изменятся эти значения, если будет исследоваться слой Si (001).

## Литература

1. B. D. Cullity and S. R. Stocks, *Elements of X-ray Diffraction*, 3rd ed. (Prentice-Hall, New Jersey, 2001).
2. W. Borchardt-Ott, *Crystallography*, 2nd ed. (Springer-Verlag, Berlin, 1995).
3. B. E. Warren, *X-Ray Diffraction* (Dover Publications, Mineola, New York, 1990).
4. D. D. L. Chung, P. W. De Haven, H. Arnold, and D. Ghosh, *X-Ray Diffraction at Elevated Temperatures* (VCH Publishers, New York, 1993).

## ГЛАВА 8

### Дифракция электронов

#### 8.1. Введение

В данной главе рассматривается методика анализа пленок с помощью дифракции электронов высоких энергий с использованием электронного микроскопа. Наиболее распространенная форма этой методики реализуется с помощью *просвечивающего электронного микроскопа* (ПЭМ-ТЕМ, от английского *transmission electron microscope*). Как было показано в главе 7, дифракция раскрывает детальную информацию о кристаллическом строении тонких пленок. Существенное преимущество электронной микроскопии заключается в использовании потоков электронов, с помощью которых можно получать зондирующие пучки с диаметром в нанометровом диапазоне. Это дает возможность исследовать кристаллическую нанометр за нанометром для определения однородности кристалла, выявления протяженных дефектов и других структурных особенностей. Простой пример показывает важность этой высокой разрешающей способности ПЭМ. Как правило, осажденные металлические пленки имеют поликристаллическую структуру, состоящую из кристаллитов нанометрового размера. Ясно, что прямое описание структуры такого материала, исследование структуры составляющих его отдельных кристаллитов и их связи между собой представляет большой интерес. Именно это и является предметом исследования с помощью метода электронной просвечивающей микроскопии и связанным с ним изучением дифракции электронов. В данной главе представлены основные детали явления дифракции электронов и его применения в просвечивающем электронном микроскопе.

Как правило, межатомные расстояния в кристаллических твердых телах имеют величины порядка постоянных решеток, т. е. 0,2–0,4 нм. Следовательно, необходимо использовать излучение с длиной волны меньше 0,2 нм. Этот диапазон длин волн соответствует электронам с высокой энергией. В предыдущих главах отмечалось, что фотоны не имеют массы покоя. Связь между длиной волны и энергией фотона дается соотношением:  $\lambda$  (мкм) = 1,24 эВ / мкм/эВ. Масса электро-

нов отлична от нуля, поэтому данное уравнение не дает правильного соотношения длины волны и энергии для электронов, перемещающихся с релятивистскими скоростями (т. е. с высокой энергией). В таких случаях используют соотношение де Бройля (*частица – волна*)  $mv = h/\lambda$  и выражение для кинетической энергии электронов  $\frac{1}{2} mv^2 = eV$ , чтобы получить соотношение между ускоряющим напряжением и длиной волны:

$$\lambda(\text{нм}) = \left[ \frac{0,139 \text{ Вольт} \cdot \text{нм}^2}{V \text{ (Вольт)}} \right]^{1/2}, \quad (8.1)$$

где  $V$  – приложенное (ускоряющее) напряжение (в вольтах), а длина волны измеряется в нанометрах. Используя (8.1), получаем значение длины волны электрона с энергией 100 кэВ:

$$\lambda(\text{нм}) = \left[ \frac{1,39 \text{ Вольт} \cdot \text{нм}^2}{100\,000 \text{ (Вольт)}} \right]^{1/2} = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ нм}.$$

Таким образом, электроны с энергией 100 кэВ, которые обычно используются в просвечивающей электронной микроскопии, имеют длину волны, подходящую для дифракционного анализа кристаллов. С учетом того, что значения этих длин волн на два порядка меньше длин волн рентгеновских лучей, будем использовать несколько иной подход к выводу закона Брэгга.

В главе 7 закон Брэгга был представлен как простой закон, используемый при описании дифракции. В данной главе мы выведем закон Брэгга в векторном виде в пространстве обратных решеток. Вначале использование понятия обратного пространства будет выглядеть абстрактным. Тем не менее, обратное пространство является мощным инструментом, позволяющим описывать многие явления в физике твердого тела.

## 8.2. Обратное пространство

Узлы пространственной решетки Бравэ в реальном ( $R$ ) пространстве математически описываются с помощью определенных векторов трансляции. Аналогичным образом в данном разделе развивается концепция обратных решеток ( $1/R$ ) как математической конструкции, описываемой векторной алгеброй. На первый взгляд, используемые в этом описании понятия и единицы измерения могут показаться сложными; однако,  $1/R$ -пространство является исключительно полезным инструментом для описания поведения электронов в кристаллах. В данном случае обратное пространство называется *k-пространством*, или *пространством импульсов*. В данной главе для описания когерентного рассеяния частиц и фотонов в кристаллах будут использоваться соотношения, выведенные для  $1/R$ -пространства. Комбинация понятия обратной кристаллической решетки

(1/R-пространства) и построения сферы Эвальда упростит описание дифракции электронов в просвечивающем электронном микроскопе.

Семейство кристаллографических плоскостей в R-пространстве может быть представлено с помощью обычных векторов. Рассмотрим семейство плоскостей кристалла в R-пространстве (рис. 8.1). Проведенные из начала координат вектора, перпендикулярные к этим плоскостям, определяют ориентацию и межплоскостное расстояние. Например, для (001) и (010) плоскостей кубической решетки такие нормальные вектора ориентированы вдоль направлений [001] и [010], соответственно. Расстояния  $d_{001}$  и  $d_{010}$  между плоскостями равны  $a_0$ . Для сравнения, вектор нормали к плоскости (004) расположен вдоль [004] направления, а межплоскостное расстояние равно  $1/4 a_0$ . Следовательно, межплоскостное расстояние для определенной плоскости соответствует обратной длине вектора нормали.

В обратном пространстве обратный вектор решетки  $\mathbf{d}^*$  имеет длину, равную обратной величине соответствующего межплоскостного расстояния  $d_{hkl}$ . Вектора обратной решетки имеют размерность 1/длина ( $\text{нм}^{-1}$ ):

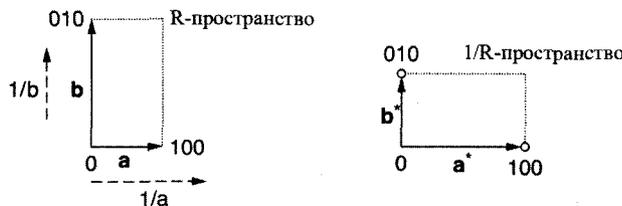
$$|\mathbf{d}_{hkl}^*| = \frac{1}{d_{hkl}}. \quad (8.2)$$

Используя (8.2), мы можем вычислить длины векторов  $\mathbf{d}_{004}^*$  и  $\mathbf{d}_{\bar{2}11}^*$  для кремния. Учитывая, что параметр решетки кремния  $a_0$  равен 0,543 нм, а  $d_{hkl}$  равен  $[h^2 + k^2 + l^2]^{1/2}/a_0$ , получим

$$|\mathbf{d}_{004}^*| = \frac{1}{d_{004}} = (0^2 + 0^2 + 4^2)^{1/2} (0,543 \text{ нм})^{-1} = 7,37 \text{ нм}^{-1},$$

$$|\mathbf{d}_{\bar{2}11}^*| = \frac{1}{d_{\bar{2}11}} = (2^2 + 1^2 + 1^2)^{1/2} (0,543 \text{ нм})^{-1} = 4,51 \text{ нм}^{-1}.$$

Первая аксиома, вводимая для определения обратных решеток, гласит: *решетка в 1/R-пространстве напрямую связана с решеткой в R-пространстве*. Например, вектор  $\mathbf{d}^*$  1/R-пространства состоит из векторов элементарной ячейки в обратном пространстве  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$  и  $\mathbf{c}^*$  и может быть выражен через вектора элемен-



$$\mathbf{a}^* = \mathbf{d}_{100}^* \text{ и } |\mathbf{a}^*| = 1/d_{100}; \quad \mathbf{b}^* = \mathbf{d}_{010}^* \text{ и } |\mathbf{b}^*| = 1/d_{010}.$$

**Рис. 8.1.** Схематическое изображение связи между решеткой в R-пространстве и решеткой в 1/R-пространстве

гарной ячейки  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  и  $\mathbf{c}$  в реальном пространстве. На рис. 8.2 изображены вектора обратной решетки в плоскости, перпендикулярной оси  $Oz$  (т. е. эти вектора выражены через  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}$ ), через которые определяются вектора  $\mathbf{a}^*$  и  $\mathbf{b}^*$ . Это позволяет записать выражение для векторов обратной решетки через единичные вектора  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$  и  $\mathbf{c}^*$  в  $1/R$ -пространстве или через единичные вектора решетки в реальном пространстве. На рис. 8.2 плоское сечение решетки проходит через начало координат и перпендикулярно оси  $Oz$ . Важно отметить, что для кубической решетки единичные вектора ячейки в  $R$ -пространстве параллельны соответствующим единичным векторам в обратном  $1/R$ -пространстве:

$$\mathbf{a} \parallel \mathbf{a}^*, \mathbf{b} \parallel \mathbf{b}^* \text{ и } \mathbf{c} \parallel \mathbf{c}^*. \quad (8.3)$$

На рис. 8.2 показана плоскость (110) в  $R$ -пространстве и соответствующий ей вектор  $\mathbf{d}_{110}^*$  в обратном  $1/R$ -пространстве, а также отмечен узел решетки 110. Отметим, что обратное соотношение между длинами  $\mathbf{d}^*$  и расстояниями  $d_{hkl}$  между плоскостями (200) в два раза меньше расстояния между плоскостями (100). Соответствующий узел 002 в обратном пространстве в два раза дальше удален от начала координат, чем узел 001. Аналогично, узел 003 в три раза дальше от начала координат. Поэтому узлы обратной решетки в  $1/R$ -пространстве заполняют  $1/R$ -пространство так же, как узлы прямой решетки заполняют обычное пространство.

Теперь мы можем выразить векторы обратной решетки через компоненты единичных векторов элементарной ячейки в обратном пространстве  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$  и  $\mathbf{c}^*$ :

$$\mathbf{d}_{hkl}^* = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*. \quad (8.4)$$

Отметим, что индексы Миллера являются скалярными компонентами вектора обратной решетки. Следовательно, вектор  $\mathbf{d}_{hkl}^*$ , проведенный из начала координат обратной  $1/R$ -решетки в произвольную точку с координатами  $hkl$ , будет перпендикулярен плоскости  $(hkl)$  в  $R$ -пространстве; вектор нормали равен  $\mathbf{n}_{hkl} \parallel \mathbf{d}_{hkl}^*$ . В случае кубической решетки любой вектор в обратном пространстве, проведенный из начала координат в точку с координатами  $hkl$ , также перпендикулярен плоскости  $(hkl)$  в реальном кристалле. Каждый узел в обратном пространстве представляет заданный набор параллельных друг другу плоскостей в реальном пространстве.

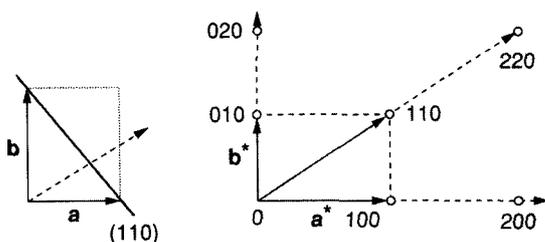


Рис. 8.2. Схематичное изображение связи между плоскостью решетки в  $R$ -пространстве и точками обратной решетки

### 8.2.1. Правило сложения

Вектора в обратном пространстве складываются так же, как и в реальном пространстве. Правило сложения состоит в том, что индексы результирующего вектора представляют собой сумму соответствующих индексов исходных векторов в обратном пространстве:

$$\mathbf{d}_{h_1 k_1 l_1}^* + \mathbf{d}_{h_2 k_2 l_2}^* = \mathbf{d}_{h_1+h_2 k_1+k_2 l_1+l_2}^*. \quad (8.5)$$

Используя (8.5), мы можем вывести некоторые соотношения для вектора  $\mathbf{d}_{hkl}^*$  = [220]:

$$\begin{aligned} \mathbf{d}_{220}^* &= \mathbf{d}_{110}^* + \mathbf{d}_{110}^* = 2\mathbf{d}_{110}^* \\ &= \mathbf{d}_{200}^* + \mathbf{d}_{020}^* = 2\mathbf{d}_{100}^* + 2\mathbf{d}_{010}^* = 2(\mathbf{d}_{100}^* + \mathbf{d}_{010}^*) \\ &= \mathbf{d}_{110}^* + \mathbf{d}_{010}^* + \mathbf{d}_{100}^* \\ &= \mathbf{d}_{330}^* - \mathbf{d}_{010}^* - \mathbf{d}_{100}^*. \end{aligned}$$

В случае ортогональных осей (ромбическая, тетрагональная и кубическая решетки) можно получить простое соотношение для  $[\mathbf{d}_{hkl}^* \mathbf{d}_{hkl}^*]$ :

$$\begin{aligned} (\mathbf{d}_{hkl}^* \mathbf{d}_{hkl}^*) &= ((h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*)(h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*)) \\ &= (h\mathbf{a}^* h\mathbf{a}^*) + (k\mathbf{b}^* k\mathbf{b}^*) + (l\mathbf{c}^* l\mathbf{c}^*). \end{aligned} \quad (8.6)$$

Для кристаллов, у которых  $(\mathbf{a}^* \mathbf{b}^*) = 0$  и  $(\mathbf{a}^* \mathbf{a}^*) = 1$ ,

$$(\mathbf{d}_{hkl}^* \mathbf{d}_{hkl}^*) = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} = \frac{1}{d_{hkl}^2}. \quad (8.7)$$

Угол  $\gamma$  между векторами нормали к плоскостям  $(h_1 k_1 l_1)$  и  $(h_2 k_2 l_2)$  или угол  $\gamma$  между векторами  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}$  задается выражением:

$$\cos \gamma = \frac{(\bar{\mathbf{a}} \bar{\mathbf{b}})}{|\bar{\mathbf{a}}| |\bar{\mathbf{b}}|}. \quad (8.8)$$

Аналогично, угол между двумя векторами в обратном пространстве, проведенными в точки  $h_1 k_1 l_1$  и  $h_2 k_2 l_2$  соответственно выражается через соотношение

$$\cos \gamma = \frac{(\mathbf{d}_{h_1 k_1 l_1}^* \mathbf{d}_{h_2 k_2 l_2}^*)}{|\mathbf{d}_{h_1 k_1 l_1}^*| |\mathbf{d}_{h_2 k_2 l_2}^*|}. \quad (8.9)$$

Объем ( $V$ ) элементарной ячейки задается векторным соотношением  $(\mathbf{a} [\mathbf{b} \mathbf{c}])$ . Произведение  $[\mathbf{b} \mathbf{c}]$  дает вектор, параллельный  $\mathbf{a}^*$ , и численно равен площади грани ячейки, ограниченной векторами  $\mathbf{b}$  и  $\mathbf{c}$ ; поэтому

$$\mathbf{a}^* = \frac{[\mathbf{bc}]}{\mathbf{a} \cdot [\mathbf{bc}]}, \mathbf{b}^* = \frac{[\mathbf{ca}]}{V}, \mathbf{c}^* = \frac{[\mathbf{ab}]}{V}. \quad (8.10)$$

Аналогично, векторы в реальном пространстве можно выразить через векторы обратного пространства:

$$\mathbf{a} = V \cdot [\mathbf{b}^* \mathbf{a}^*], \mathbf{b} = V \cdot [\mathbf{c}^* \mathbf{a}^*], \mathbf{c} = V \cdot [\mathbf{a}^* \mathbf{b}^*]. \quad (8.11)$$

### 8.2.2. Доказательство закона зон (закона Вейса)

Пресечение плоскостей  $(h_1 k_1 l_1)$  и  $(h_2 k_2 l_2)$  представляет собой вектор. На рис. 8.3 изображена ось зоны (ОЗ) как пересечение нескольких плоскостей. К примеру, рассмотрим случай двух плоскостей  $A(h_1 k_1 l_1)$  и  $B(h_2 k_2 l_2)$  в кубической решетке, имеющие вектора нормали  $[h_1 k_1 l_1]$  и  $[h_2 k_2 l_2]$ , соответственно. Вектор ОЗ определяется как

$$\mathbf{ZA} = [\mathbf{n}_A \mathbf{n}_B] = [[h_1 k_1 l_1][h_2 k_2 l_2]]. \quad (8.12)$$

Учитывая, что вектор ОЗ имеет координаты  $[uvw]$  для любой плоскости  $(hkl)$ , принадлежащей ОЗ (или просто зоне), выполняется соотношение

$$hu + kv + lw = 0. \quad (8.13)$$

Перпендикуляр к плоскости принадлежит зоне, если он при этом перпендикулярен оси зоны (ОЗ); отсюда получим закон зоны:

$$((u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c})\mathbf{n}_{hkl}) = 0. \quad (8.14)$$

Например, ОЗ плоскостей  $(011)$  и  $(101)$  вычисляется через векторное произведение  $[[h_1 k_1 l_1][h_2 k_2 l_2]] = (+1)\mathbf{a} - (-1)\mathbf{b} + (-1)\mathbf{c} = [11\bar{1}]$ . Для проверки правильности полученного результата воспользуемся законом зоны ( $\mathbf{OZ} \cdot \mathbf{n}_{hkl} = 0$ ). Здесь  $([011][11\bar{1}]) = 0$  и  $([101][11\bar{1}]) = 0$ , значит ОЗ вычислена верно.

Для написания закона зоны в обратном пространстве рассмотрим узел в обратной решетке с координатами вектора  $hkl$ , имеющей радиус-вектор  $\mathbf{d}_{hkl}^*$ , выходящий из начала. Вектор  $[uvw]$  в реальном пространстве перпендикулярен  $\mathbf{d}_{hkl}^*$  для ОЗ, следовательно

$$(\mathbf{d}_{hkl}^* \mathbf{ZA}) = 0$$

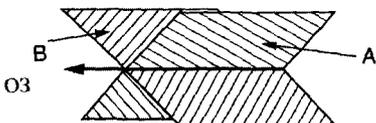


Рис. 8.3. Схематичное изображение двух пересекающихся плоскостей и соответствующей оси зоны (ОЗ-ЗА)

$$((\mathbf{h}\mathbf{a}^* + \mathbf{k}\mathbf{b}^* + \mathbf{l}\mathbf{c}^*)(u\bar{\mathbf{a}} + v\bar{\mathbf{b}} + w\bar{\mathbf{c}})) = 0. \quad (8.15)$$

Так как  $\mathbf{c}^*$  перпендикулярен и  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}$ , скалярные произведения этих векторов равны нулю, т. е.  $(\mathbf{a}) = 0$ ,  $(\mathbf{b}) = 0$  и, аналогично, для  $\mathbf{a}^*$  и  $\mathbf{b}^*$ , т. е.  $(\mathbf{a}^* \mathbf{b}) = 0$  и  $(\mathbf{a}^* \mathbf{c}) = 0$ , поэтому

$$hu + kv + lw = 0. \quad (8.16)$$

### 8.3. Уравнения Лауэ

Уравнения Лауэ описывают дифракцию фотонов на кристаллических структурах с помощью соотношений оптики. Для простоты мы будем рассматривать простейший случай упорядоченного расположения атомов кристаллической структуры с базисом из одного атома. Согласно ранее сделанному обсуждению закона Брэгга в реальном пространстве (см. главу 7) количество атомов в базисе не играет роли, если базисные атомы располагаются в узлах решетки. Перейдем от трехмерной структуры к цепочке из атомов, расположенных вдоль оси  $Ox$  так, что падающее излучение  $\bar{s}_0$  и рассеянное излучение  $\bar{s}$  составляют с этой цепочкой углы  $\alpha_0$  и  $\alpha_n$  соответственно. Отметим, что рис. 8.4 может несколько ввести в заблуждение, поскольку на нем рассеянное излучение выходит под углом  $\alpha_n$  *вниз* от цепочки атомов, в то время как такая же разность хода будет и у луча, выходящего под тем же углом, но *вверх* в плоскости рисунка, или же вообще вне плоскости рисунка. Условием взаимного усиления двух лучей является равенство разности хода  $\overline{AB} - \overline{CD}$  целому числу длин волн (рис. 8.4). Разность хода падающего и рассеянного луча равна

$$\overline{AB} - \overline{CD} = a(\cos \alpha_n - \cos \alpha_0) = n_x \lambda. \quad (8.17)$$

(8.17) можно представить в векторной форме, где  $\mathbf{a}$  — вектор трансляции вдоль оси  $Ox$ . Проекция разности хода на ось  $Ox$  может быть выражена через скалярное произведение  $(\mathbf{a} \mathbf{s}) - (\mathbf{a} \mathbf{s}_0) = (\mathbf{a} (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0))$ :

$$(\mathbf{s}_0 \mathbf{a}) - (\mathbf{s} \mathbf{a})(\cos \alpha_n - \cos \alpha_0) = n_x \lambda. \quad (8.18)$$

В трехмерном случае запишем аналогичные соотношения для  $y$ - и  $z$ -направлений:

$$b(\cos \beta_n - \cos \beta_0) = n_y \lambda,$$

$$c(\cos \gamma_n - \cos \gamma_0) = n_z \lambda. \quad (8.19)$$

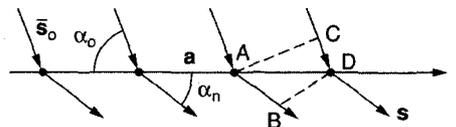


Рис. 8.4. Схематическое изображение рассеяния на линейной цепочке атомов

Скалярная форма записей (8.18) и (8.19), называемая *уравнениями Лауэ*, получена только с учетом волновой природы излучения (например, так же, как рассеяние света на щели). Для того чтобы лучи, рассеянные на всех атомах во всех направлениях, взаимно усиливали друг друга, необходимо одновременное выполнение всех трех уравнений Лауэ. Каждый дифрагированный луч может быть охарактеризован набором из трех целых чисел  $n_x, n_y, n_z$ , представляющих собой номер порядка дифракции на каждом ряде атомов. Следовательно, для установления условий взаимного усиления дифрагированных лучей, необходимо определить все константы. Это означает, что для каждого дифракционного пика, полученного из спектра, будет необходимо решить систему из трех уравнений с 12 неизвестными ( $\alpha_n, \alpha_0, a, n_x, \beta_n, \beta_0, b, n_y, \gamma_n, \gamma_0, c, n_z$ ). Это свидетельствует о практических недостатках использования оптического метода Лауэ для вычисления углов дифрагированных лучей.

### 8.4. Закон Брэгга

В.Л. Брэгг сначала пытался описать дифракцию в векторном виде как результат отражений от кристаллографических плоскостей. Брэгг воспользовался критерием когерентного рассеяния, которое вывели Брэгг-старший (его отец) и Лауэ. Пусть  $\mathbf{s}_0/\lambda$  и  $\mathbf{s}/\lambda$  – единичные векторы в обратном пространстве вдоль падающего и отраженного пучка соответственно. На рис. 8.5 схематично показан геометрический вывод векторного соотношения Брэгга. Пусть вектор  $(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)/\lambda$  параллелен вектору  $\mathbf{d}_{hkl}^*$  обратной решетки для определенных отражающих плоскостей (hkl):

$$(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)/\lambda \parallel \mathbf{d}_{hkl}^* \parallel \bar{\mathbf{n}}_{hkl}.$$

Сравнивая эти векторы,  $|\mathbf{s} - \mathbf{s}_0|/\lambda = (2/\lambda)\sin\theta$  и  $|\mathbf{d}_{hkl}^*| = 1/d_{hkl}$ . Следовательно, можно записать закон Брэгга в виде:

$$(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)/\lambda = \mathbf{d}_{hkl}^*, \tag{8.20}$$

$$2(1/\lambda) \sin \vartheta = |\mathbf{d}_{hkl}^*| = 1/d_{hkl},$$

$$2d_{hkl} \sin \vartheta = \lambda.$$

Отсюда следует, что дифрагированные лучи будут усиливать друг друга, или закон Брэгга будет выполняться, если вектор  $|\mathbf{s} - \mathbf{s}_0|/\lambda$  совпадает с вектором  $\mathbf{d}_{hkl}^*$  обратной решетки отражающих плоскостей. Другими словами, когда вектор  $|\mathbf{s} - \mathbf{s}_0|/\lambda$  совпадает с вектором, приходящим в узел hkl обратной решетки, закон Брэгга выполняется

$$\text{Закон Брэгга: } (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)/\lambda = \mathbf{d}_{hkl}^* = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*. \tag{8.21}$$

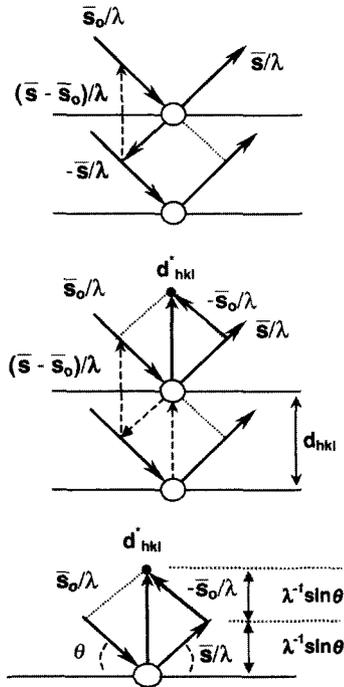


Рис. 8.5. Вывод закона Брэгга в векторной форме

Важно отметить, что закон Брэгга выполняется безотносительно положения атомов в плоскостях; важны только расстояния между плоскостями и периодичность решетки.

Для того чтобы закон Брэгга имел смысл, он должен находиться в соответствии с уравнениями Лауэ. Вывод закона Брэгга приводит к уменьшению числа переменных, необходимых для вычисления направлений дифрагировавших пучков, по сравнению с подходом Лауэ. Применим закон Брэгга к уравнениям Лауэ (8.18) и (8.19). Рассмотрим случай рассеяния вдоль направления  $Ox$ :

$$n_x \lambda = (\mathbf{a}(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)) = (\mathbf{a}(\mathbf{d}_{hkl}^* \lambda)) = (\mathbf{a}(h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*)) \lambda = h\lambda. \quad (8.22)$$

Аналогично, можно рассмотреть рассеяние вдоль направлений  $Oy$  и  $Oz$ . Отсюда следует, что константы  $n$  в уравнениях Лауэ равны индексам  $hkl$  рассеивающей плоскости:  $n_x = h$ ,  $n_y = k$ ,  $n_z = l$ . Использование элементов симметрии, закона отражения и вычисление структурного фактора могут дополнительно уменьшить число переменных в уравнениях Лауэ. Например, если материал имеет кубическую решетку,  $\alpha_n, \alpha_0, \beta_n, \beta_0, \gamma_n, \gamma_0 = \theta$ ;  $a, b, c = a_0$  и  $n_x, n_y, n_z = h, k, l$  соответственно. Поэтому закон Брэгга выполняется, если вектор  $(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)/\lambda$  совпадает с вектором, приходящим в точку  $hkl$  обратной решетки, где разрешены отражения  $hkl$ .

### 8.5. Построение сферы Эвальда

Для понимания происхождения дифракции полезно использовать геометрическое представление закона Брэгга в обратном пространстве. Для построения сферы Эвальда (СЭ-ES) проводится окружность радиуса  $1/\lambda$ , где  $\lambda$  – длина волны излучения, используемого для наблюдения когерентного рассеяния. Представим себе реальный кристалл, помещенный в центр СЭ. На рис. 8.6а показан случай кристалла, имеющего плоскости  $(hkl)$ , под правильным углом Брэгга. Центр такой отражающей сферы находится на расстоянии  $1/\lambda$  от начала координат (начальной точки) обратной решетки и лежит на линии падающего излучения. Еще раз отметим, что начальная точка обратной решетки лежит не в центре сферы, а в точке, где линия падающего излучения выходит из нее. Закон Брэгга выполняется, если точка  $hkl$  обратной решетки лежит точно на сфере Эвальда.

В обратном пространстве сфера Эвальда имеет радиус  $1/\lambda$  с кристаллом в центре (рис. 8.6б). Начало обратной решетки зафиксировано в точке  $O$ , а узел  $hkl$  обратной решетки находится на краю сферы в точке, из которой выходит дифрагированный пучок. Излучение падает на образец вдоль направления, параллельного единичному вектору падающего излучения  $s_0/\lambda$ . Направление рассеяния задается вектором  $s/\lambda$ . Вектор обратной решетки  $d_{hkl}^*$  выходит из начальной точки обратной решетки и заканчивается в точке  $hkl$  обратного пространства. Поскольку закон Брэгга выполняется, когда  $d_{hkl}^*$  равно  $(s - s_0)/\lambda$ , закон Брэгга эквивалентен утверждению о том, что точки обратной решетки отражающих плоскостей  $(hkl)$  лежат на сфере. Обратно, если точки обратной решетки не лежат на сфере, то закон Брэгга не выполняется, и дифрагированные лучи отсутствуют. Довольно просто распространить закон Брэгга на все точки обратной решетки кристалла.

Отметим, что построение сферы Эвальда применяется для любого типа дифракции независимо от значений длины волны излучения. В случае дифракции

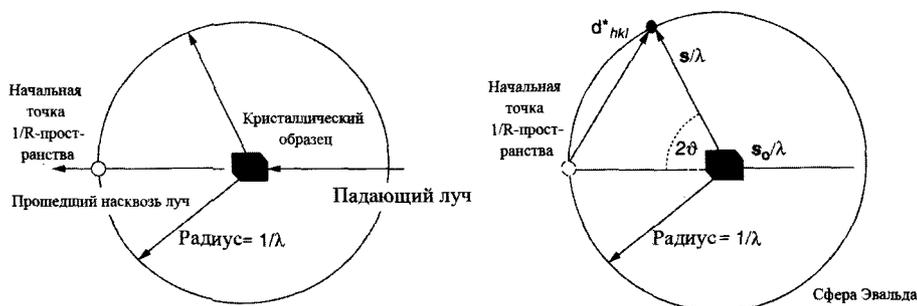


Рис. 8.6. Необходимые для построения сферы Эвальда условия рассеяния. Схематичное изображение одной отражающей плоскости и одной точки обратной решетки

рентгеновских лучей сфера Эвальда значительно превосходит по размерам элементарную ячейку в обратном пространстве и значительно уступает по размерам сфере Эвальда для типичных длин волн электронов. Данная ситуация реализуется только в одной конкретной точке обратной решетки, в которой удовлетворяется закон Брэгга для заданного значения угла  $2\theta$ . В случае дифракции электронов СЭ имеет большой радиус около начальной точки в обратном пространстве, что позволяет ей проходить через начальную точку и некоторые другие точки обратной решетки. Следовательно, сразу несколько точек обратной решетки будут удовлетворять закону Брэгга.

## 8.6. Электронный микроскоп

Данный раздел знакомит читателей с основными компонентами и типичным функционированием просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ-ТЕМ). С помощью ПЭМ можно определять внутреннюю структуру материалов. Образцы для ПЭМ должны быть специальным образом приготовлены так, чтобы их толщина позволяла электронам проходить сквозь образец, наподобие того, как свет проходит сквозь материал в просвечивающем оптическом микроскопе. Поскольку длина волны электронов намного меньше длины волны света, оптимальное разрешение, достижимое с помощью ПЭМ, на много порядков превышает разрешение оптического микроскопа. Поэтому с помощью ПЭМ можно наблюдать мельчайшие детали структуры материалов – вплоть до отдельных атомов. Увеличение в 300000 раз является обычным. А при оптимальных условиях можно различать даже отдельные атомы. Из-за большого пространственного разрешения ПЭМ часто используется для определения детальной кристаллографической структуры мелкозернистых или пленочных материалов. В биологических науках ПЭМ часто используется в качестве инструмента, дополняющего традиционные исследования с помощью рентгеновской дифракции.

Размер просвечивающего электронного микроскопа и число элементов управления им могут немного ошеломить. Однако если относиться к ПЭМ как просто к большому оптическому микроскопу, он уже не будет выглядеть так устрашающе. Воспользуемся следующей аналогией: свет от лампы проходит сквозь образец, лежащий на стеклянной подложке. По мере того, как свет проходит образец, его траектория зависит от структуры и состава образца. Это приводит к тому, что свет проходит только через определенные участки образца, рассеиваясь и поглощаясь другими участками. Далее линзы проецируют увеличенное изображение образца на флуоресцентный экран, фотографическую пластину или в объектив камеры.

Для прохождения электронов через колонну ПЭМ требуется наличие в ней сверхвысокого вакуума. Также высокий вакуум позволяет уменьшить загрязнение, вызываемое взаимодействием электронов с образцом. Образец и фотографические пластины помещаются в область высокого вакуума через специальные шлюзы, и, таким образом, вакуум не ухудшается.

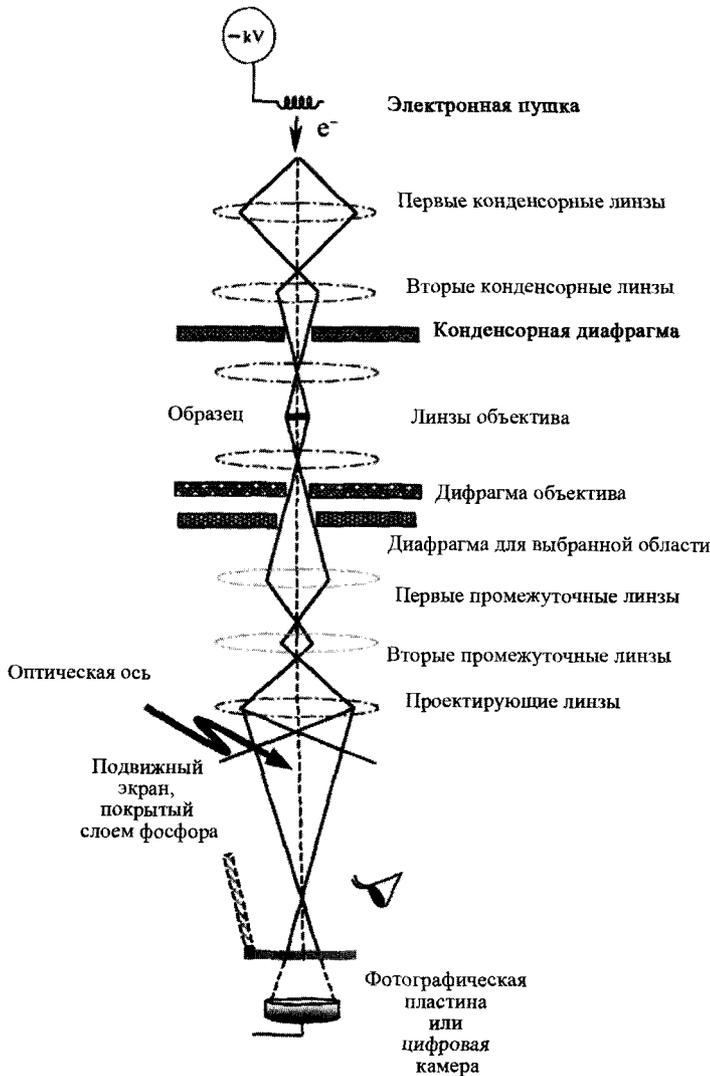
Энергия электронов в ПЭМ определяет относительную глубину их проникновения в образец, что, в свою очередь, определяет ту допустимую толщину образца, при которой можно получить информацию. Просвечивающий электронный микроскоп с ускоряющим напряжением 100 кВ в Корнелльском Университете не только обладает разрешением, близким к максимальному среди всех микроскопов, но также позволяет исследовать более толстые образцы (толщина которых составляет от 200 до 1000 нм), по сравнению со стандартными 100 кВ и 200 кВ приборами.

На рис. 8.7 схематично показаны поперечное сечение микроскопа и траектория пучка электронов в нем. Для получения изображения с хорошим увеличением необходимы 4 основные компоненты: (1) электронная пушка, испускающая монохроматический пучок электронов, просвечивающих образец, (2) набор конденсорных линз, фокусирующих пучок на образец, (3) линзы объектива, служащие для формирования первичного изображения образца, и (4) набор увеличительных линз для формирования конечного изображения образца.

Электронная пушка испускает монохроматичный пучок электронов вдоль оптической оси микроскопа. Для получения большого увеличения необходимы высокие интенсивности пучков. Энергия, передаваемая пучком электронов образцу, может вызвать повреждения материала образца, что сильно ограничит разрешение. Электроны эмитируются посредством нагревания нити (*термоэлектронная эмиссия* из вольфрамовой нити или нити из  $\text{LaB}_6$ ) или без нагревания нити, но путем создания очень большого градиента потенциала (т. е. электрического поля) поперек нити (*полевая эмиссия* из острого конца монокристалла вольфрама). Поток электронов фокусируется в узкий когерентный пучок с помощью первых и вторых конденсорных линз. Первые линзы контролируют диаметр пучка и определяют его размер в момент облучения образца. Вторые линзы контролируют его интенсивность и размер на образце. Управляемая оператором конденсорная диафрагма не пропускает электроны, летящие под большим углом к оптической оси, таким образом, коллимируя пучок.

Пучок попадает на образец, и одна его часть проходит сквозь образец, другая дифрагирует на нем. Держатель образца должен обеспечивать быстрый доступ к образцу, быть механически стабильным и способным перемещаться с высокой точностью. Специальные держатели позволяют дополнительно охлаждать (вплоть до температур порядка температуры жидкого азота), нагревать ( $\sim 500^\circ$ ) или поворачивать ( $\pm 60^\circ$ ) образец. Самые современные держатели делают возможным *in-situ* наноиндентирование, *in-situ* зондирование и исследование с помощью сканирующей туннельной микроскопии.

Та часть пучка электронов, которая прошла сквозь образец, фокусируется линзами объектива и формирует изображение. Электронное изображение фокусируется регулированием фокуса объектива. Любые дефекты объектива также будут присутствовать в увеличенном виде на конечном изображении. Из-за различия в скорости разных электронов, входящих в образец, возникает хроматическая абберрация. Сферическая абберрация возникает из-за различия в фокусных расстояниях,



**Рис. 8.7.** Схематичное изображение поперечного среза просвечивающего электронного микроскопа и хода электронного луча по колонне

которые зависят от радиального положения электронов в пучке. Такого рода aberrация определяется эффективной шириной диафрагмы микроскопа. Из-за флуктуаций тока в линзах возникают нестабильности в их работе, что отражается на стабильности изображения.

Диафрагма объектива и диафрагма выбранной области дифракции могут уменьшить размеры пучка. Диафрагма объектива влияет на контраст изображения, блокируя электроны, летящие под большими углами. Использование диа-

фрагму для выбора определенной области дифракции позволяет оператору получать электронные изображения по дифрактограммам определенных участков образца. Тщательное согласование различных диафрагм является залогом получения хороших изображений. Изображение перемещается вниз по колонне через промежуточные и проекционные линзы. Увеличенное изображение образца поступает на экран или записывается на фотопластинку. Используя соответствующие настройки, можно добиться увеличения изображения электронной дифрактограммы в задней фокальной плоскости линзы объектива. Проекционная линза определяет фокусное расстояние камеры.

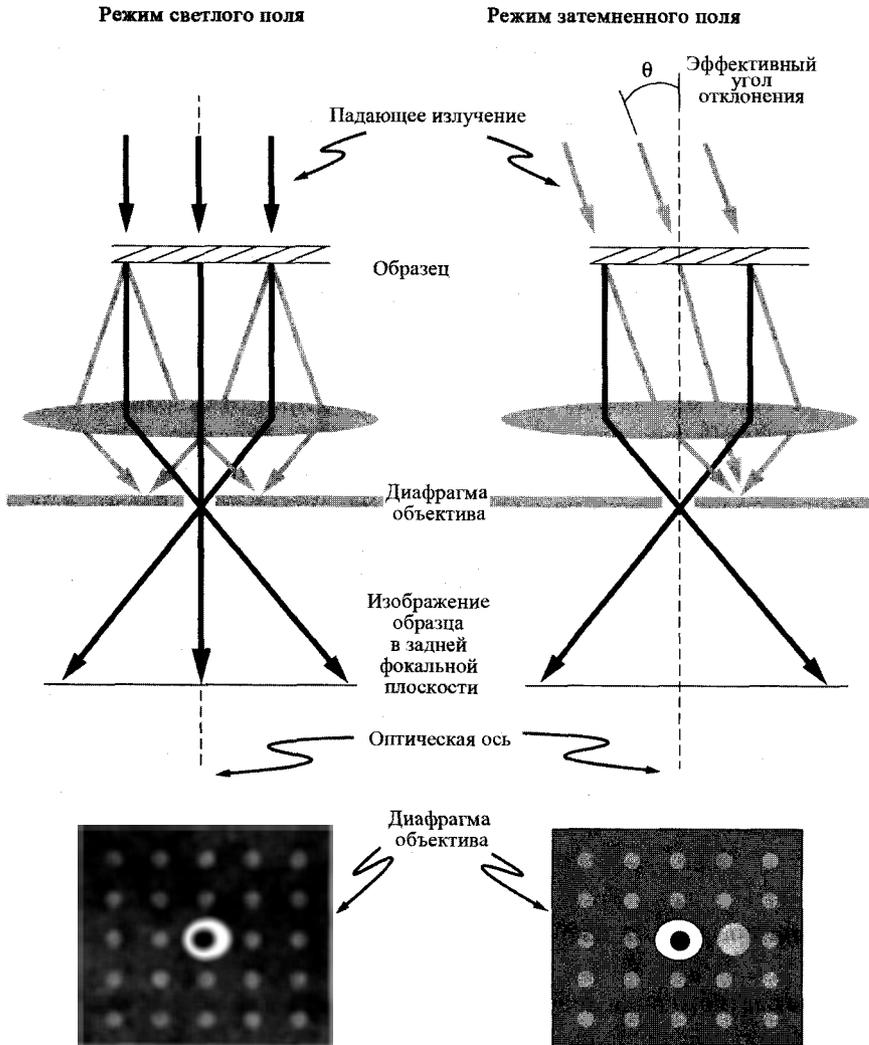
Электроны, формирующие изображение, ударяются о флуоресцентный экран (обычно покрытым сульфидом цинка). Когда электроны ударяют в экран, происходит флуоресценция (катодолюминесценция), приводящая к формированию видимого изображения. Темные области изображения соответствуют тем местам образца, где меньшее количество электронов смогло пройти сквозь него (т. е. более толстые участки образца или участки с большей плотностью). Светлые области изображения соответствуют тем местам образца, где большее количество электронов смогло пройти сквозь него (т. е. более тонкие участки образца или участки с меньшей плотностью). Отметим, что при соударении электрона с экраном также возникает рентгеновское излучение. Фотографическая пластина или объектив камеры располагается ниже подвижного экрана.

Потенциальная опасность при работе с микроскопом может возникнуть, когда пучок электронов ударяет в диафрагму или участок колонны, что приводит к возникновению рентгеновского излучения. Поэтому для безопасности оператора колонна экранирована. С другой стороны, для получения стабильного изображения необходимо также экранировать колонну от внешнего излучения, вибраций и магнитных полей.

### 8.6.1. Режимы получения изображений

В режиме светлого поля диафрагма располагается в задней фокальной плоскости линзы объектива, пропуская, таким образом, только прямой луч электронов (см. рис. 8.8а). Дифрагированные лучи блокируются. В этом случае дифракционный контраст дает вклад в формирование изображения. Те области кристалла, которые ориентированы так, чтобы электроны, дифрагирующие на них, вылетали в сторону от прямого луча, на изображении будут получаться темными. Области, содержащие тяжелые атомы, дающие больше рассеяния, также будут выглядеть на изображении более темными (так называемый Z-контраст). В режиме светлого поля можно получить много полезной информации. Однако интерпретация контраста требует аккуратности, т. к. описанные выше эффекты могут проявляться одновременно.

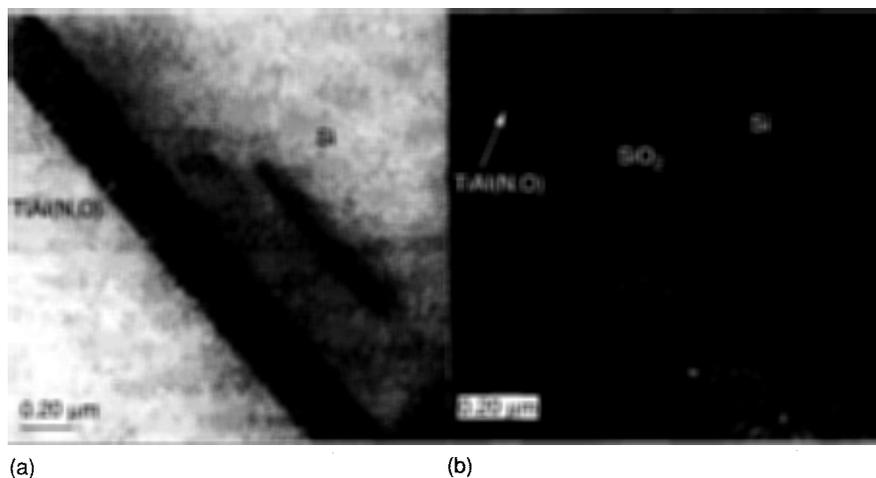
В режиме затемненного поля возможно пропускание выбранного дифрагированного луча через диафрагму (см. рис. 8.8б). Это достигается с помощью электро-



**Рис. 8.8.** Диаграмма хода электронного пучка в (а) режиме светлого поля и (б) режиме затемненного поля

магнитных линз, которые эффективно отклоняют падающий луч на угол  $2\theta_{\text{hkl}}$  от оптической оси так, чтобы  $hkl$ -дифрагированный луч выходил из образца параллельно оптической оси ПЭМ. Диафрагма блокирует прямой луч. По сравнению с прямым лучом, дифрагированный луч взаимодействует только с образцом, поэтому в режиме затемненного поля можно получить много полезной информации,

например, о дефектах в плоскостях, дефектах упаковки или встроенных частицах. На рис. 8.9 представлены изображения слоя  $\text{TiAl}(\text{N}, \text{O})$  на подложке из оксида кремния, полученные в режимах светлого и затемненного поля. Зачастую комбинирование этих двух режимов в процессе анализа позволяет получить полезную информацию о структуре и морфологии образца, включая данные о толщине слоя, размере зерен, ориентации зерен и дефектов. В целом, используется либо какой-то один режим, либо оба режима в сочетании с электроннографическим анализом.

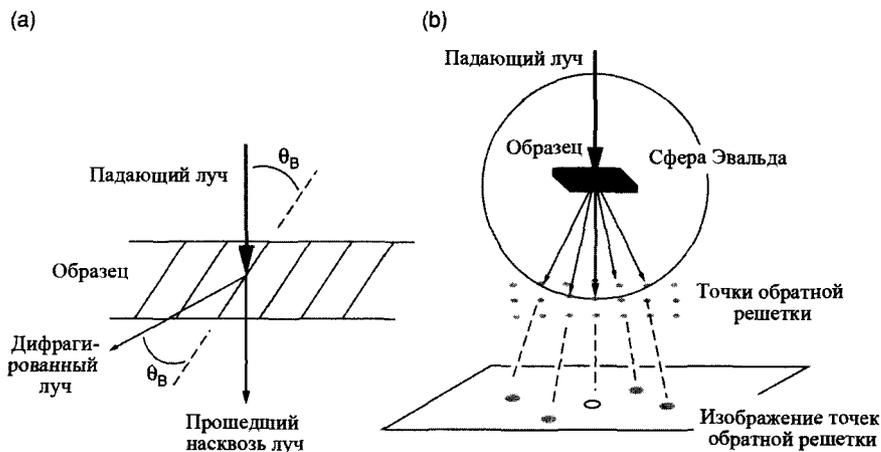


**Рис. 8.9.** Полученные изображения слоя  $\text{TiAl}(\text{N}, \text{O})$  на подложке из оксида кремния в (а) режиме светлого поля и (б) режиме затемненного поля

### 8.6.2. Дифракция на выбранном участке

Получение изображения с помощью дифракции аналогично получению изображения в режимах светлого и затемненного поля – изображение, полученное с помощью дифрагированных лучей, создается в задней фокальной плоскости линзы объектива. После получения реального изображения его можно спроецировать на экран системой промежуточных и проекционных линз. Часто требуется получить информацию о кристаллографических свойствах определенного участка образца или наличие вторичной фазы в образце. В этом случае получение дифракционного изображения сводится к тому, что в фокальную плоскость, где находится первое промежуточное изображение, помещается промежуточная диафрагма, обеспечивающая прохождение только электронов, дифрагировавших на определенном участке образца, для которого и будет получено изображение. Используя этот метод, можно получить информацию об особенностях структуры материала или об определенных областях небольшого размера.

При соблюдении условий дифракции падающее излучение составляет соответствующий угол с определенными плоскостями ( $hkl$ ) согласно закону Брэгга (рис. 8.10а). С учетом того, что типичное значение длины волны используемого излучения составляет от 0,37 до 0,87 нм, диаметр сферы Эвальда намного больше размера элементарной ячейки в обратном пространстве. Поэтому около начальной точки обратного пространства кривизна сферы Эвальда настолько мала (а радиус велик), что можно заменить сферу Эвальда плоскостью, перпендикулярной направлению падающего излучения. Следовательно, сфера Эвальда проходит через несколько точек обратного пространства, удовлетворяющих закону Брэгга. С помощью увеличивающих линз изображение формируется в задней фокальной плоскости в виде набора точек на поверхности сферы Эвальда. Такое изображение, по сути, представляет собой сечение обратной решетки в направлении, перпендикулярном падающему излучению. Монокристаллический образец дает изображение в виде набора пятен, связанных с определенной осью зоны кристалла (см. рис. 8.10б). Поликристаллические образцы дают кольцеобразные изображения, которые на самом деле являются суперпозицией наборов пятен от нескольких монокристаллов. В качестве примера может послужить электронная дифрактограмма, полученная от слоя TiAl (N, O) на подложке из оксида кремния (рис. 8.11). В общем, комбинирование этих двух режимов в процессе анализа позволяет получить обширную информацию о структуре и морфологии образца, включая данные о толщине слоя, размере зерен, ориентации зерен и дефектов. Тем не менее, как правило, используется какой-либо один из этих режимов или оба в сочетании с электроннографическим анализом.



**Рис. 8.10.** (а) Схематическое изображение падающего на плоскость ( $hkl$ ) под углом  $\theta_B$  излучения и соответствующего дифрагированного излучения; (б) Схематическое изображение того же образца и при тех же условиях, а также сферы Эвальда и обратной решетки. Отметим, что дифрактограмма является проекцией сферы поверхности Эвальда на плоскость



**Рис. 8.11.** Дифрактограмма выбранной области слоя TiAl (N, O) на подложке из оксида кремния (N.D.Theodore)

## 8.7. Расшифровка дифрактограмм

### 8.7.1. Дифрактограммы монокристаллов

Дифрактограмма монокристалла состоит из набора ярких пятен, самое яркое из которых соответствует прошедшему насквозь лучу, остальные – дифрагированным лучам. При анализе электронной дифрактограммы прежде всего нужно определить значения  $d_{hkl}$ . На рис. 8.12 показан набор отражающих плоскостей расположенных под углом Брэгга  $\theta$  по отношению к электронному пучку (сильно увеличен на рисунке). Дифрагированный пучок отклоняется на угол  $2\theta$  от первоначального направления луча и достигает экрана на расстоянии  $R$  от центрального пятна. Действительные траектории электронов в микроскопе, которые определяются и контролируются с помощью настроек линз, на рис. 8.12 не показаны. Поэтому показанная на этом рисунке суммарная «длина камеры» ( $L$ ) определяется всеми линзами системы. Эта величина является не реальным расстоянием между образцом и экраном, а расстоянием (или эффективной длиной), на которое передается изображение между образцом и фотографической пластиной (и/или экраном). При возникновении пятен на дифрактограмме сфера Эвальда пересекает центральное пятно (т. е. начальную точку  $1/R$ -пространства), а также пересекает вектор  $\mathbf{d}_{hkl}^*$  обратной решетки, поэтому закон Брэгга выполняется.

При выполнении закона Брэгга (7.1) длина волны излучения мала (десятки пикометров) и угол Брэгга также мал ( $0,5^\circ$ ). Из рис. 8.12 следует, что  $\tan(2\theta) = R/L$ . Поскольку угол  $\theta$  мал,  $\tan(2\theta) \approx 2\theta$  (в радианах); отсюда  $2\theta = R/L$ . Аналогично из закона Брэгга, если  $\sin\theta \approx \theta$ , то  $\lambda = 2d_{hkl}\theta$ , или  $\lambda/d_{hkl} = \theta$ .



**Рис. 8.12.** К вычислению постоянной камеры (см. текст).

$$\frac{R}{L} = 2\theta = \frac{\lambda}{d_{hkl}},$$

$$Rd_{hkl} = L\lambda, \quad (8.23)$$

где  $\lambda L$  называется *постоянной камеры* и так же, как и  $L$ , изменяется в зависимости от установленных в микроскопе линз. Единицы измерения постоянной камеры, как правило, следующие: мм-нм, см-нм или м-нм;  $R$  является расстоянием, измеряемым от экрана или фотографической пластины (в мм, см или м), и  $d_{hkl}$  — межатомное расстояние между плоскостями  $(hkl)$  (измеряемое в нм). Постоянная камеры зависит от набора линз. Линзы и их настройки определяют увеличение оптической системы, а энергия электронов определяет длину волны излучения.

Точность измерения  $d_{hkl}$  ограничивается точностью определения положения дифракционного пятна, а также величиной постоянной камеры. Дифракционные пятна зачастую размыты, и поэтому определение положения центра пятна является приближенным. Постоянная камеры определяется для заданной энергии электронов с использованием стандартного образца с известными характеристиками. Полученная для него дифрактограмма индексируется, что позволяет вычислить постоянную камеры и занести ее величину в память микроскопа.

Даже при наличии калибровки постоянной камеры незначительные изменения настроек от образца к образцу и от одного дня к другому ограничивают точность определения этой величины в лучшем случае до четвертого знака. Значение постоянной камеры влияет на изменение увеличения кольцеобразных диаграмм; тем не менее, заданная диаграмма имеет симметрию относительно оси зоны и будет лишь немного меняться по отношению к значениям  $d_{hkl}$  дифракционных пятен. Таким образом, единственным неизменным элементом изображений для разных микроскопов является симметричность изображений для монокристаллического образца. На рис. 8.13а изображена дифрактограмма монокристалла кремния, по-

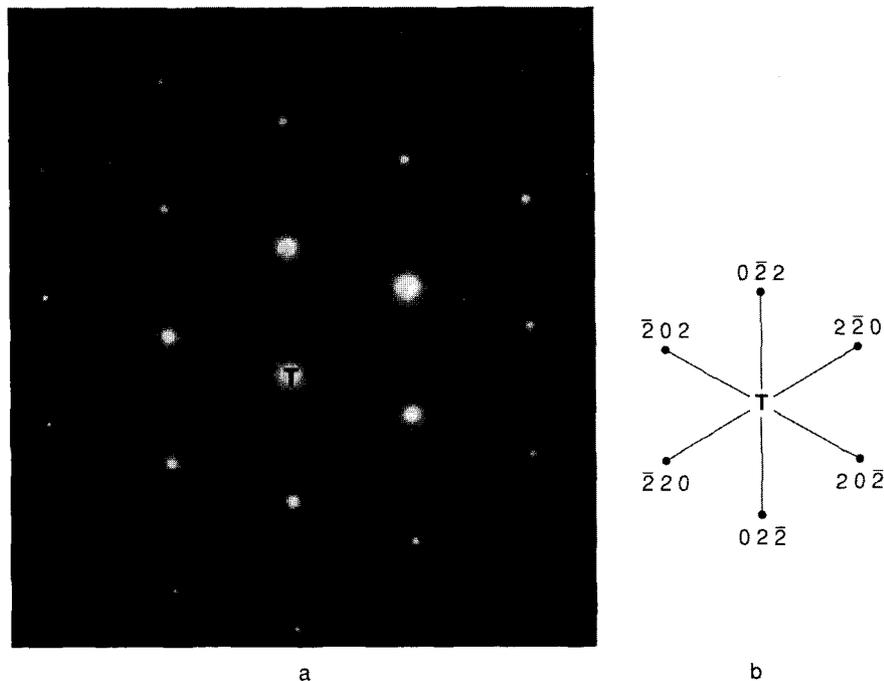


Рис. 8.13. (а) Дифрактограмма куска монокристалла кремния в направлении  $[111]$  оси зоны; (б) схематичное изображение индексированной дифрактограммы (N.D.Theodore)

лученная с использованием 100 кэВ электронов. Для того чтобы откалибровать постоянную камеры и настройку длины камеры электронного микроскопа, проведем диагонали, соединяющие точки с одинаковыми индексами (см рис. 8.13б). Для увеличения точности лучше задействовать как можно больше отражений. Для каждого набора отражений вычислим среднее значение длины диаметра (диагонали), а отсюда вычислим радиус. Затем вычислим  $d_{hkl}$  для одинаковых отражений. Используя (8.22), вычислим постоянную камеры:

$hkl$	$d_{hkl}$ (нм)	$D_1$ (см)	$D_2$ (см)	$D_3$ (см)	$D_{\text{среднее}}$ (см)	Радиус (см)	$R \cdot d_{hkl}$ (нм·см)
0,22	0,192	3,7	3,8	3,7	3,7	1,9	0,357

Изменив (8.23), получим  $L = R d_{hkl} / \lambda$ . С учетом того, что электроны с энергией 100 кэВ имеют длину волны 0,0037 нм, длина камеры составит 96,4 см.

Таким образом, дифракционные пятна можно проиндексировать, сверяясь с таблицами (наподобие той, что представлена в JCPDS Powder Diffraction File  $hkl$ ) в соответствии с измеренными значениями  $d_{hkl}$ . После этого необходимо сделать следующий шаг: индексирование должно быть проведено так, чтобы выполня-

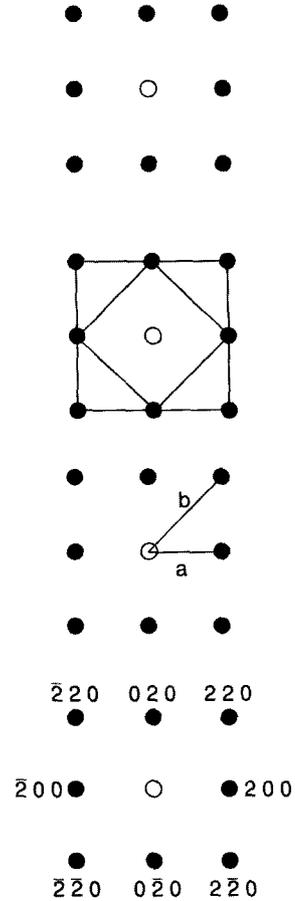
лось правило сложения. Заданный набор плоскостей  $(hkl)$  будет содержать некоторое число одинаковых значений  $d_{hkl}$ . Например, в кубической решетке есть шесть вариантов «формирующих плоскостей»  $(100)$ , каждая из которых имеет одинаковые индексы  $hkl$ .

В процесс индексирования входит выборка подходящих вариантов так, чтобы выполнялось правило сложения (8.5). Отметим, что на приведенной дифрактограмме присутствуют шесть пятен, наиболее близких к центральному пятну с одинаковыми значениями  $d_{hkl}$ , и все они являются результатом отражений от грани  $\{022\}$ . Эти индексы были выбраны так, чтобы индексы оставшихся пятен определялись корректно, а ось зоны  $[111]$  можно было бы найти пересечением прямых, соединяющих любые пары. Выбор необходимо сделать только один раз, после этого все остальные пятна на дифрактограмме индексируются с учетом повторяющейся процедуры проверки выполнения правила сложения, что приводит к самосогласованному индексированию всей дифрактограммы в зависимости от числа эквивалентных вариантов выбора оси зоны.

Если имеет место дифракция при малых значениях индексов оси зоны, симметрия дифрактограммы позволяет индексировать ее простым осмотром. В этом случае расстояние  $R$  от центрального пятна до определенного  $hkl$ -пятна пропорционально обратному межплоскостному расстоянию соответствующих  $(hkl)$  плоскостей в реальном пространстве. Следовательно, отношение квадратов двух отражений  $(R_1/R_2)^2$  равно отношению квадратов межплоскостных расстояний. Также угол между точками  $h_1k_1l_1$  и  $h_2k_2l_2$  равен углу между плоскостями  $(hkl)_1$  и  $(hkl)_2$  в реальном пространстве. Используя эти соотношения, проиндексируем дифрактограмму, полученную для монокристалла Ni, которая показана на рис. 8.14. Никель имеет ГЦК-FCC структуру. Внешний вид дифрактограммы показывает наличие оси симметрии четвертого порядка, следовательно ось зоны совпадает с направлением  $\langle 001 \rangle$ . Присутствуют два набора отражений, расположенных на одинаковом расстоянии от центрального пятна. Отношение  $(R_1/R_2)^2$  равно  $(b/a)^2 = (1,414)^2 = 2$ . Отношение квадратов расстояний между двумя плоскостями  $(hkl)$  равно двум:

$$\left(\frac{R_b}{R_a}\right)^2 = 2 = \left(\frac{1/\frac{a_0}{\sqrt{h_b^2 + k_b^2 + l_b^2}}}{1/\frac{a_0}{\sqrt{h_a^2 + k_a^2 + l_a^2}}}\right)^2 = \frac{(h_b^2 + k_b^2 + l_b^2)}{(h_a^2 + k_a^2 + l_a^2)}. \quad (8.24)$$

В соответствии с вычислениями структурного фактора, приведенными в разделе 7.7, наименьший порядок ГЦК-FCC отражений, удовлетворяющих (8.24), соответствует плоскостям  $\{200\}$  и  $\{220\}$ . Обозначим  $\{200\}$  и  $\{220\}$  отражения первого типа как  $(200)$  и  $(220)$  соответственно. Последовательно применяя правило сложения (8.5), можно проиндексировать все точки. Для определения направ-



**Рис. 8.14.** Дифрактограмма монокристалла никеля в направлении  $[001]$  оси зоны.

ления оси зоны необходимо найти произведение двух векторов (соответствующих дифракционным пятнам), что дает значение  $[001]$ . Наконец, нужно проверить согласованность результатов: все дифракционные пятна должны иметь одну ось зоны. Следовательно, все точки, принадлежащие одной зоне, должны в силу закона зоны (8.15) удовлетворять соотношению  $(\mathbf{OZ} \cdot \mathbf{d}_{hkl}^*) = 0$ . Используя (8.96), можно показать, что угол между плоскостями  $(200)$  и  $(220)$  равен  $45^\circ$ , что эквивалентно углу между точками  $200$  и  $220$  обратной решетки.

### 8.7.2. Дифрактограммы поликристаллов

В случае мелкозернистых поликристаллических материалов каждое зерно имеет свою собственную ось зоны. Поскольку  $\lambda$  мала, большое количество зерен удовлетворяют закону Брэгга. Они по-разному ориентированы относительно

нормали к поверхности кристалла и оси зоны. Это различие в ориентации соответствует вращению вокруг начальной точки обратного пространства и является причиной кольцеобразных диаграмм у поликристаллических материалов. Рассмотрим простейшие случаи кристаллов с ГЦК-ФСС и ОЦК-ВСС структурой. Поскольку структура таких кристаллов основана на кубической решетке, выражение для постоянной камеры может быть переписано в виде

$$L\lambda = R \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, R = \frac{L\lambda\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{a_0}. \quad (8.25)$$

Каждое кольцо соответствует определенному отражению, а их радиусы на пластине могут быть легко определены. По аналогии с процедурой, выполненной для рентгеновских спектров, нормируем квадраты этих радиусов на квадрат начального отражения. Приведенная ниже формула отражает соотношение между нормированным значением квадрата радиуса  $R$  и нормированной суммой квадратов  $h$ ,  $k$  и  $l$ :

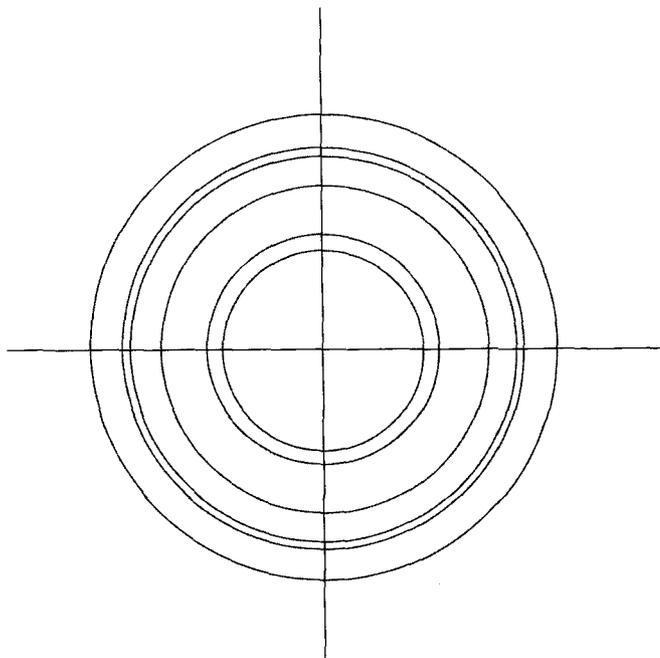
$$\left(\frac{R_i}{R_0}\right)^2 = \left(\frac{\frac{L\lambda\sqrt{h_i^2 + k_i^2 + l_i^2}}{a_0}}{\frac{L\lambda\sqrt{h_0^2 + k_0^2 + l_0^2}}{a_0}}\right)^2 = \frac{(h_i^2 + k_i^2 + l_i^2)}{(h_0^2 + k_0^2 + l_0^2)}. \quad (8.26)$$

В качестве примера проиндексируем представленную на рис. 8.15 дифрактограмму поликристалла. Будем считать, что образец представляет собой простое вещество (либо с ГЦК-ФСС, либо с ОЦК-ВСС структурой). Для заданного значения постоянной камеры 0,629 см·нм, можно с помощью данных, представленных в табл. 8.1, идентифицировать структуру материала и определить тип его решетки. Вначале два раза измеряют диаметр каждого кольца и затем берут среднее значение

Таблица 8.1

Данные, необходимые для демонстрации подхода к индексированию дифрактограммы поликристалла, изображенной на Рис. 8.15.

	Диаметр 1	Диаметр 2	Среднее значение	(см)	$R^2$	$R_j^2/R_0^2$	$h^2+k^2+l^2$	(hkl)	(нм)
1	3.80	3.80	3.80	1.90	3.61	1.00	3	(111)	0.5734
2	4.40	4.35	4.38	2.19	4.79	1.33	4	(200)	0.5751
3	6.25	6.20	6.23	3.11	9.69	2.68	8	(220)	0.5716
4	7.28	7.30	7.29	3.65	13.29	3.68	11	(311)	0.5723
5	7.50	7.70	7.60	3.80	14.44	4.00	12	(222)	0.5734
6	8.80	8.80	8.80	4.40	19.36	5.36	16	(400)	0.5718
								avg=	<b>0.5729</b>



**Рис. 8.15.** Дифрактограмма неизвестного металла, имеющего либо ОЦК-ВСС, либо ГЦК-ФСС структуру

ние. Это делается для уменьшения астигматизма. Отсюда определяется значение  $R$  – расстояния до центрального пятна. Значение квадрата  $R$  нормируется на начальное значение. Сравнивая полученные значения с приведенными нормированными значениями в табл. 7.1, можно определить, что неизвестный материал имеет структуру ГЦК-ФСС. После индексирования диаграммы определим значение постоянной решетки, равной 0,573 нм. В Cullity's Elements of X-ray Diffraction приведены дополнительные сведения об индексировании структур других кристаллов.

### Задачи

- 8.1. Определить длину волны электронов с энергией 80 эВ, 80 кэВ и 1 МэВ.
- 8.2. Показать, что приведенная на рис. 8.16 дифрактограмма соответствует металлу с ГЦК-ФСС структурой.
- 8.3. Привести два примера использования ПЭМ-ТЕМ для исследования объемных материалов. Для этих примеров указать преимущества и недостатки ПЭМ-ТЕМ.

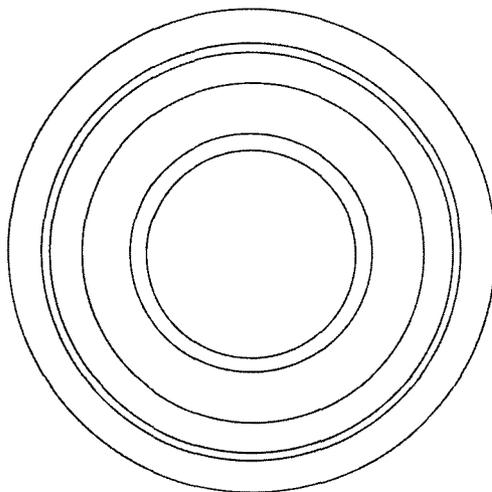
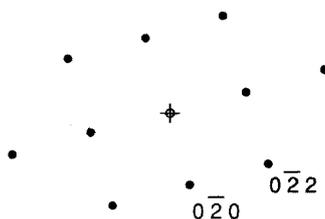


Рис. 8.16. Дифрактограмма к задаче 8.2

- 8.4. Показать, что для приведенной на рис. 8.17 дифрактограммы ось зоны имеет ориентацию  $[001]$ . Используя правило сложения, проиндексировать дифрактограмму. Определить по ней тип структуры металлического образца (ГЦК-ФСС или ОЦК-ВСС).
- 8.5. Описать режим затемненного поля и объяснить, почему данный режим важен для анализа материалов. Перечислить условия ухудшения качества изображения в данном режиме.
- 8.6. Определить, является ли следующее утверждение верным: “Один из недостатков использования обратной решетки для определения возможных дифрагированных лучей заключается в невозможности определения направлений  $s_0$  и  $s$ ; а с помощью скалярной формы записи закона Брэгга это возможно”. Аргументировать свой ответ.
- 8.7. Привести два примера использования ПЭМ-ТЕМ для исследования объемных материалов. Для этих примеров указать преимущества и недостатки ПЭМ-ТЕМ.

Рис. 8.17. К задаче 8.4



- 8.8. Для дифрактограммы, приведенной на рис. 8.13, вычислить значение длины камеры. Принять энергию электронов равной 100 кэВ.
- 8.9. Для дифрактограммы, приведенной на рис. 8.14, вычислить значение постоянной камеры.

## Литература

1. E. M. Slayter and H. S. Slayter, *Light and Electron Microscopy* (Cambridge University Press, New York, 1992 and 1994).
2. G. Thomas and M. J. Goringe, *Transmission Electron Microscopy of Materials* (John Wiley and Sons, New York, 1979).
3. M. H. Loretto, *Electron Beam Analysis of Materials* (University Press, Cambridge, 1984).
4. T. Hahn, Ed., *International Tables For Crystallography*, 5th ed. (Kluwer Academic Publishers, Boston, 2002).
5. C. Hammond, *The Basics of Crystallography and Diffraction* (Oxford University Press, 2001).

## ГЛАВА 9

### Поглощение фотонов в твердых телах и расширенная Рентгеновская спектроскопия поглощения тонкой структуры (PPСПТС-EXAFS)

#### 9.1. Введение

При анализе поверхностей и тонких пленок наиболее важной особенностью процесса поглощения фотонов является фотоэлектрический эффект. При поглощении фотон с энергией  $\hbar\omega$  передает *всю* свою энергию связанному электрону в атоме. Если поглощенная электроном энергия достаточно велика, то он может покинуть твердое тело. Энергия такого вылетающего электрона  $E_e$  равна

$$E_e = \hbar\omega - E_B,$$

где  $E_B$  – энергия связи электрона в атоме. Энергии связи электронов хорошо известны и имеют различную величину для каждого элемента, поэтому измерение  $E_B$  для атомов твердого тела может использоваться для анализа материалов. В данной главе рассматривается энергия связи электронов в атомах и поперечное сечение поглощения фотонов связанным электроном.

Исследования фотоэлектрического эффекта способствовали развитию квантовой теории вещества на ранних этапах. В настоящее время теория этого эффекта развита до высокой степени совершенства, что позволяет не только исследовать элементный состав материалов, но и детально описывать энергию и импульсы электронов в твердых телах.

Для последовательного рассмотрения фотоэлектрического процесса необходимо знание волновых функций электронов в атоме. Эти волновые функции находятся путем решения основного уравнения квантовой механики – уравнения Шредингера, которое описывает свойства квантовой системы с помощью волнового уравнения. В этой главе уравнение Шредингера и его решение рассматриваются для получения численных значений поперечного сечения фотоэффекта.

## 9.2. Уравнение Шредингера

Корпускулярно-волновой дуализм материи математически выражается с помощью уравнения Шредингера:

$$-\left[\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right]\psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar\frac{\partial\psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t}, \quad (9.1)$$

где  $\psi(\mathbf{r}, t)$  – волновая функция, описывающая движение частицы под влиянием потенциала  $V(\mathbf{r})$ . В классической механике физическая проблема считается *решенной*, если при заданном потенциале координаты частицы выражаются в виде функций от времени. В квантовой механике задача считается *решенной*, если известна функция  $\psi(\mathbf{r}, t)$ . Как правило, наиболее интересные с точки зрения физики задачи не имеют точного решения. Почти все процессы, имеющие отношение к анализу материалов, описываются как приближенные решения уравнения Шредингера, полученные с помощью *теории возмущений*.

В прямоугольных координатах уравнение Шредингера записывается в виде

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi + V(x, y, z)\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}, \quad (9.2)$$

где  $\psi$  может зависеть от  $x, y, z$  и  $t$ .

Для большинства примеров достаточно рассмотреть одномерное уравнение Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x)\psi(x, t) = i\hbar\frac{\partial\psi(x, t)}{\partial t}. \quad (9.3)$$

Решение  $\psi(x, t)$  можно записать в виде произведения двух функций

$$\psi(x, t) = u(x)T(t). \quad (9.4)$$

Подставляя это в (9.3), получим

$$\frac{1}{u}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + V(x)u\right) = \frac{i\hbar}{T}\frac{dT}{dt}. \quad (9.5)$$

Используя математический метод разделения переменных, заметим, что левая часть зависит только от  $x$ , а правая часть только от  $t$ , поэтому обе части пропорциональны общей константе  $E$ . Следовательно,

$$T(t) = Ce^{-iEt/\hbar}, \quad (9.6)$$

где  $C$  – произвольная постоянная, а уравнение для  $u(x)$  принимает вид

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] u(x) = Eu(x). \quad (9.7)$$

Полное решение имеет вид

$$\psi(x, t) = Au(x)e^{-iEt/\hbar}, \quad (9.8)$$

где  $A$  – нормировочный множитель. Это уравнение (9.7) известно как уравнение Шредингера, не зависящее от времени. Разделение переменных может быть выполнено в том случае, когда  $V$  не является функцией времени.

Физический смысл уравнения Шредингера подробно обсуждается во многих других книгах. Отметим, однако, что выражение  $(-\frac{\hbar^2}{2m})(\frac{\partial^2}{\partial x^2})$  связано с кинетической энергией,  $V$  – с потенциальной, а само уравнение (9.7) кратко записывается в виде

$$H\psi = E\psi, \quad (9.9)$$

где  $H$  (= кинетическая энергия + потенциальная энергия) соответствует классическому гамильтониану. Физический смысл функции  $\psi(r, t)$  можно понять, учитывая, что  $|\psi(r, t)|^2$  определяет вероятность нахождения частицы в точке с координатой  $\mathbf{r}$  в момент времени  $t$ . (9.7) является примером уравнения на собственные значения, где  $u$  – собственные функции оператора  $H = (-\frac{\hbar^2}{2m}) \cdot \nabla^2 + V$ , а  $E$  – собственное значение. Физический смысл константы  $E$  состоит в том, что она представляет собой энергию системы. Для многих случаев практически реализуемых потенциалов решение (9.7) включает лишь дискретные значения  $E$ , подтверждая, таким образом предположение о квантовании в теории Бора, рассмотренной в главе 1.

В задачах с центральной силой потенциал  $V(x, y, z) = V(r)$ , поэтому, записав уравнение Шредингера в сферических координатах  $(r, \theta, \phi)$ , получим

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial u}{\partial r} \right) - \frac{\hbar^2}{2mr^2} \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial u}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 u}{\partial \phi^2} \right] + Vu = Eu. \quad (9.10)$$

Снова разделяя переменные, получим

$$u(r, \theta, \phi) = R(r)f(\theta)g(\phi), \quad (9.11)$$

для радиального уравнения получим

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[ \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} + V(r) \right] R = ER, \quad (9.12)$$

где  $l$  – орбитальное квантовое число.

### 9.3. Волновые функции

Для иллюстрации основного содержания данной главы нам будут нужны два типа волновых функций: (1) волновая функция свободной частицы ( $V = 0$ ) и (2) водородоподобные волновые функции ( $V = Z_1 Z_2 e^2/r$ ).

#### 9.3.1. Плоские волны ( $V = 0$ )

Методы анализа материалов основаны на использовании падающего и исходящего излучения. Пусть частица с энергией  $E$ , падающая вдоль оси  $Ox$ , не испытывает влияния потенциала. В этом случае решением уравнения Шредингера вида

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u}{dx^2} = Eu$$

будет

$$u(x) = Ae^{ikx}, \quad (9.13)$$

где

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E. \quad (9.14)$$

Данное выражение описывает частицу, движущуюся в положительном направлении  $x$  с импульсом  $p = \hbar k$ . Полная волновая функция  $\psi(x, t)$  определяется выражением

$$\psi(x, t) = Ae^{i(kx - \omega t)}, \quad (9.15)$$

где  $E = \hbar\omega$ . В (9.13) и (9.15) произвольная постоянная  $A$  определяется параметрами пучка частиц.

#### 9.3.2. Водородоподобная волновая функция [ $V = Ze^2/r$ ]

Решение уравнения Шредингера в радиальных координатах может быть записано как

$$u(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi), \quad (9.16)$$

где  $Y(\theta, \phi)$  называется *сферической гармоникой*. Решение для зависящей от углов части дифференциального уравнения определяет квантовые числа, т. е.  $Y(\theta, \phi)$  не всегда является решением, а имеет физический смысл лишь для определенных целых значений параметров  $l$  и  $m$ .

Чтобы увидеть, откуда это следует, рассмотрим зависимость уравнения Шредингера от  $\phi$ :

$$\frac{d^2 g}{d\phi^2} = -m^2 g(\phi), \quad (9.17)$$

где  $m$  – константа, появляющаяся при разделении переменных. Отсюда

$$g(\phi) = Ae^{im\phi}, \quad (9.18)$$

но  $\phi$  – азимутальный угол, а волновая функция должна иметь одинаковые значения при  $\phi = 0$  и  $\phi = 2\pi$ . Это выполняется, если

$$m = 0 \text{ или целое число}$$

Разделение трех переменных приводит к трем квантовым числам  $n$ ,  $l$  и  $m$ , и решения задачи для водородного атома имеют вид

$$u_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)f_{lm}(\theta)e^{im\phi}. \quad (9.20)$$

$R_n(r)$  и  $f_m$  – волновые функции, которые при заданных значениях  $n$ ,  $l$  и  $m$  могут быть записаны в явном виде. Первые несколько волновых функций имеют вид:

$$u_{100} = \left[ \frac{1}{\pi a^3} \right]^{1/2} e^{-\rho},$$

$$u_{200} = \frac{1}{8} \left[ \frac{2}{\pi a^3} \right]^{1/2} (2 - \rho) e^{-\rho/2}, \quad (9.21)$$

где  $\rho = Zr/a_0$ , а  $a = a_0/Z$ . Волновые функции водородного атома для наиболее низких энергетических уровней представлены в табл. 9.1, а функции распределения по радиусу в виде  $r^2 R_n^2$  приведены на рис. 9.1. Данная величина определяет вероятность нахождения частицы внутри оболочки радиуса  $r$ . На рис. 9.1 также показаны энергетические уровни атома водорода; те же значения могут быть определены и из модели Бора.

Приведенные выше волновые функции соответствующим образом нормированы, т. е. вероятность нахождения частицы во всем пространстве равна единице. Таким образом:

$$\int u^* u dr = 1, \quad (9.22)$$

где  $u^*$  – комплексно сопряженное к  $u$  число.

Таблица 9.1

Водородоподобные волновые функции  $u_{min}(r, \theta, \phi) \rho = r/\sigma$  и  $a = a_0/Z$

$n = 1, l = 0, m = 0$	$U_{100} = \left[ \frac{1}{\pi a^3} \right]^{1/2} e^{-\rho}$
$n = 2, l = 0, m = 0$	$U_{200} = \frac{1}{8} \left[ \frac{2}{\pi a^3} \right]^{1/2} (2 - \rho) e^{-\rho/2}$
$n = 2, l = 1, m = 0$	$U_{210} = \frac{1}{8} \left[ \frac{2}{\pi a^3} \right]^{1/2} \rho e^{-\rho/2} \cos \theta$
$n = 2, l = 1, m = \pm 1$	$U_{211} = \frac{1}{8} \left[ \frac{1}{\pi a^3} \right]^{1/2} \rho e^{-\rho/2} \sin \theta e^{i\phi}$
	$U_{21-1} = \frac{1}{8} \left[ \frac{1}{\pi a^3} \right]^{1/2} \rho e^{-\rho/2} \sin \theta e^{-i\phi}$
$n = 2, l = 0, m = 0$	$U_{300} = \frac{1}{243} \left[ \frac{2}{\pi a^3} \right]^{1/2} (27 - 18\rho + 2\rho^2) e^{-\rho/3}$
$n = 3, l = 1, m = 0$	$U_{310} = \frac{1}{81} \left[ \frac{2}{\pi a^3} \right]^{1/2} \rho(6 - \rho) e^{-\rho/3} \cos \theta$
$n = 3, l = 1, m = \pm 1$	$U_{311} = \frac{1}{81} \left[ \frac{1}{\pi a^3} \right]^{1/2} \rho(6 - \rho) e^{-\rho/3} \sin \theta e^{i\phi}$
	$U_{31-1} = \frac{1}{81} \left[ \frac{1}{\pi a^3} \right]^{1/2} \rho(6 - \rho) e^{-\rho/3} \sin \theta e^{-i\phi}$
$n = 3, l = 2, m = 0$	$U_{320} = \frac{1}{486} \left[ \frac{6}{\pi a^3} \right]^{1/2} \rho^2 e^{-\rho/3} (3 \cos^2 \theta - 1)$
$n = 3, l = 2, m = \pm 1$	$U_{321} = \frac{1}{81} \left[ \frac{1}{\pi a^3} \right]^{1/2} \rho^2 e^{-\rho/3} \sin \theta \cos \theta e^{i\phi}$
	$U_{32-1} = \frac{1}{81} \left[ \frac{1}{\pi a^3} \right]^{1/2} \rho^2 e^{-\rho/3} \sin \theta \cos \theta e^{-i\phi}$
$n = 3, l = 2, m = \pm 2$	$U_{322} = \frac{1}{162} \left[ \frac{1}{\pi a^3} \right]^{1/2} \rho^2 e^{-\rho/3} \sin^2 \theta e^{i2\phi}$
	$U_{32-2} = \frac{1}{162} \left[ \frac{1}{\pi a^3} \right]^{1/2} \rho^2 e^{-\rho/3} \sin^2 \theta e^{-i2\phi}$

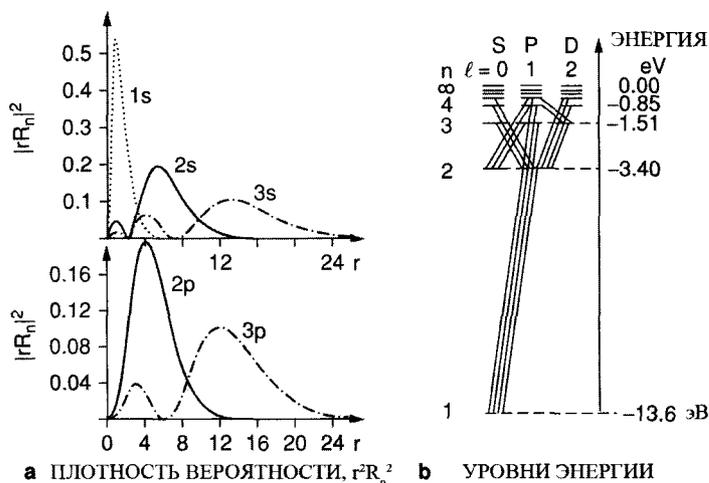


Рис. 9.1. (а) Плотность вероятности водородной волновой функции при различных значениях квантовых чисел  $n$  и  $l$ ; (б) Уровни энергии водородного атома; вертикальными линиями показаны переходы, удовлетворяющие правилу отбора  $\Delta l = \pm 1$

## 9.4. Квантовые числа, электронные конфигурации и обозначения

В квантовой механике для определения состояния электрона в атоме используется набор квантовых чисел:

Главное квантовое число  $n = 1, 2, \dots$

Орбитальное квантовое число  $l = 1, 2, \dots, n - 1$ .

Магнитное квантовое число  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ .

Спиновое квантовое число  $m_s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ .

Собственный угловой момент электрона, спин, приводит к существованию четвертого квантового числа,  $m_s$ , которое принимает значения  $\pm\frac{1}{2}$ . Существование спина определяет тонкую структуру, наблюдаемую при измерении спектральных линий с высоким разрешением. Как следует из принципа запрета Паули, только один электрон может иметь заданный набор квантовых чисел, т. е. никакие два электрона в атоме не могут соответствовать одному и тому же набору квантовых чисел  $n, l, m$  и  $m_s$ . Если принять во внимание взаимосвязь между орбитальным моментом и спином (спин-орбитальное взаимодействие), то возможен другой набор квантовых чисел.

Электрон одновременно имеет орбитальный момент (квантовое число  $l$ ) и спиновый момент  $s$ . Результирующий (спиновый и орбитальный) момент  $j = l + s$  принимает значения, равные

$$A_j = \sqrt{j(j+1)}\hbar, \quad j = |l \pm 1/2|,$$

а его проекция на полярную ось имеет квантованные значения

$$(A_j)_z = m_j \hbar,$$

где  $m_j$  принимает целочисленные значения, равные  $j, j-1, \dots, -j$ . Например, для  $j = 3/2$ ,  $m_j = 3/2, 1/2, -1/2, -3/2$ . В спектроскопии квантовое число полного момента атомного состояния записывается в виде индекса; так, состояние с главным квантовым числом, равным 2,  $l = 1$  и  $j = 1/2$  обозначается как  $2p_{1/2}$ .

При рассмотрении спин-орбитального расщепления соответствующим набором квантовых чисел является

Главное квантовое число  $n = 1, 2, \dots$

Орбитальное квантовое число  $l = 1, 2, \dots, n - 1$ .

Квантовое число углового момента  $|l + 1/2|$ .

Проекция на ось  $z$  квантового числа  $j, m_j, j, j-1, \dots, -j$ .

Квантовые числа  $j$  и  $m_j$  всегда принимают полуцелые значения.

Учитывая, что для любого атома никакие два электрона не могут иметь одинаковые квантовые состояния, характеризуемые четырьмя квантовыми числами  $n, l, m$  и  $m_s$ , можно построить аналог Периодической таблицы элементов. Находящиеся в атоме  $Z$  электроны занимают нижние энергетические состояния, энергия которых определяется в первую очередь главным квантовым числом  $n$  и, в меньшей

степени орбитальным квантовым числом  $l$  вне зависимости от значений спиновых подсостояний  $m_s$  (без учета спин-орбитального расщепления). Заполнение электронных уровней в атоме часто выражают в терминах главных квантовых чисел,  $n$ , для этого используют исторически сложившиеся обозначения для углового момента, где  $l=0$  соответствует буква  $s$  (от англ. sharp),  $l=1$  соответствует буква  $p$  (от англ. principal),  $l=2$  соответствует буква  $d$  (от англ. diffuse) и  $l=3$  соответствует буква  $f$  (от англ. fundamental). Атом гелия имеет электронную конфигурацию  $1s^2$  (2 электрона в оболочке  $n=1, l=0$ ), а атом неона имеет конфигурацию  $1s^2, 2s^2, 2p^6$  (2 электрона в оболочке  $n=1, l=0$ ; 2 электрона в подоболочке  $n=2, l=0$ ; 6 электронов в подоболочке  $n=2, l=1$ ). В Табл. 9.2 представлен перечень атомных уровней, электронных оболочек и принятых в Рентгеновской спектроскопии обозначений. При учете спин-орбитального взаимодействия оказывается, что оболочки  $p, d \dots$  претерпевают еще одно расщепление (по энергии), приводящее к конфигурациям вида  $1s, 2s, 2p_{1/2}, 2p_{3/2}$ , где нижний индекс обозначает орбитальный момент  $l \pm 1/2$ , возникающий в результате сложения орбитального и спинового моментов. Расщепление  $2p_{1/2} - 2p_{3/2}$  для хлора имеет величину примерно 1,5 эВ, и легко обнаруживается стандартным XPS спектрометром. С ростом  $Z$  растет и величина

Таблица 9.2

## Сравнение атомных и ионных уровней энергии

Атомные уровни			Число электронов	Однократно ионизованный атом Рентгеновское обозначение
$n$	$l$	Электронная оболочка		
1	0	1s	2	K
2	0	2s	2	L <sub>1</sub>
	1	2p	6	L <sub>2</sub>
				L <sub>3</sub>
3	0	3s	2	M <sub>1</sub>
	1	3p	6	M <sub>2</sub>
				M <sub>3</sub>
	2	3d	10	M <sub>4</sub>
4				M <sub>5</sub>
	0	4s	2	N <sub>1</sub>
	1	4p	6	N <sub>2</sub>
				N <sub>3</sub>
	2	4d	10	N <sub>4</sub>
5				N <sub>5</sub>
	3	4f	14	N <sub>6</sub>
				N <sub>7</sub>
	0	5s	2	O <sub>1</sub>

расщепления. В Приложении 5 приведены электронные конфигурации атомов вместе с потенциалами ионизации (энергия, необходимая для удаления электрона из нейтрального атома), а в Приложении 6 приведены значения энергии связи  $E_B$ .

## 9.5. Вероятность переходов

Аналитические методы основаны на исследовании явлений, сопровождающихся одним или несколькими переходами электронов в атоме. Метод Оже-электронов включает создание дырки (вакансии) во внутренней оболочке, один атомный переход и последующую Оже-релаксацию возбуждения – второй атомный переход. Аналогично рентгеновская флюоресценция (на входе – рентгеновское излучение, на выходе – характеристическое рентгеновское излучение) и электронный микроанализ (на входе – электроны, на выходе – рентгеновское излучение) являются примерами процессов с двумя переходами. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия служит примером процесса, включающего один переход: создание вакансии во внутренней электронной оболочке и фотоэлектрона с большой энергией.

Наиболее полезная формула для вычисления вероятности переходов выводится в соответствии с нестационарной теорией возмущений. В первом приближении теории возмущений гамильтониан системы записывается в виде

$$H = H_0 + H' \quad (9.23)$$

$H_0$  – Гамильтониан, для которого записывается уравнение Шредингера,  $H'$  содержит дополнительный потенциал, т. е. имеется отличное от нуля приложенное электрическое поле.

Решения уравнения  $H_0 u_n = E_n u_n$  являются собственными функциями  $H_0$ . Как будет показано в разделе 9.10, вероятность перехода в единицу времени из начального состояния  $m$  в конечное состояние  $k$  дается выражением

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E) |\langle \psi_k | H' | \psi_m \rangle|^2 \quad (9.24)$$

В данном выражении  $\rho E$  определяет плотность конечных состояний в энергетическом интервале

$$\langle \psi_k | H' | \psi_m \rangle = \int \psi_k^* H' \psi_m d\tau = |H'_{km}| \quad (9.25)$$

где  $\psi_k^*$  – комплексно сопряженная к  $\psi$  функция,  $d\tau$  – трехмерный элемент объема (т. е.  $r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi$ ), а волновая функция определяется выражением

$$\psi_m = e^{i\omega_m t} u_m \quad (9.26)$$

(9.24) хорошо известна в квантовой механике и получила название Золотого правила Ферми. Большим достоинством этого правила является то, что нет не-

необходимости знать волновые функции истинного потенциала  $H_0 + H'$ ; достаточно только знать решения для  $H_0$ . Отметим, что  $W$  имеет размерность (время)<sup>-1</sup>:

$$W = \frac{1}{\text{энергия} \cdot \text{время}} \cdot \frac{1}{\text{энергия}} \cdot (\text{энергия})^2 = \frac{1}{\text{время}}.$$

Вывод (9.24) приводится в разделе 9.10.

## 9.6. Фотоэлектрический эффект в приближении прямоугольной ямы

Целью этой главы является количественный расчет поперечного сечения фотоэффекта, в процессе которого электрон атома с энергией связи  $E_B$  взаимодействует со светом, имеющим кванты с энергией  $\hbar\omega$ , а затем покидает тело с энергией  $\hbar\omega - E_B$ . В данном разделе мы будем решать относительно простую задачу о вероятности перехода и затем о поперечном сечении взаимодействия связанного электрона в одномерной яме. В следующем разделе будет рассмотрен более реалистичный случай фотоэффекта в водородоподобном атоме.

Поток падающих фотонов представляется в виде электромагнитного поля, а возмущение будет определяться выражением

$$H'(x, t) = H'(x)e^{i\omega t} = e\mathcal{E}xe^{-i\omega t}, \quad (9.27)$$

где электрическое поле  $\mathcal{E}$ , действующее на частицу, однородно в пространстве (длина волны больше межатомных расстояний), но гармонически изменяется во времени. Данное возмущение представляет собой потенциальную энергию электрона в поле фотона с частотой  $\omega$ .

Скорость перехода между начальным и конечным состояниями дается (9.24):

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E) |H'_{f_i}|^2,$$

где начальному состоянию отвечает волновая функция  $\psi_i$  связанной частицы в потенциальной яме, а конечным состоянием является одномерная плоская волна  $e^{-ikx}$ .

Для того чтобы вычислить плотность конечных состояний  $\rho E$ , рассмотрим систему, имеющую размер  $L$ , и потребуем периодичность граничных условий  $\psi(x_0) = \psi(x_0 + L)$ . Нормированные состояния определяются как

$$\psi(E) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx}, \quad (9.28)$$

где  $kL = (2mE)^{1/2}L/\hbar = 2\pi N$  (т.е. периодические граничные условия).

Плотностью состояний является число состояний с энергиями в интервале от  $E$  до  $E + \Delta E$ , следовательно

$$\rho(E)\Delta E = \Delta N = \frac{L}{2\pi} \Delta k,$$

$$\rho(E) = \frac{L}{2\pi} \cdot \frac{\Delta k}{\Delta E}. \quad (9.29)$$

Для свободной частицы  $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ , а  $\Delta E = (\hbar^2 k / m) \Delta k$ , поэтому

$$\rho(E) = \frac{L}{2\pi\hbar} \left( \frac{2m}{E} \right)^{1/2}, \quad (9.30)$$

где добавлен множитель 2 для положительных и отрицательных частиц  $N$ . Матричный элемент для вероятности перехода имеет вид

$$H'_{f_i} = \int \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} e^{\mathcal{E}x} \psi_i(x) dx, \quad (9.31)$$

где  $\hbar k$  – импульс в конечном состоянии.

Для того чтобы продемонстрировать вычисление матричного элемента, рассмотрим в качестве примера электрон, слабо связанный в узкой потенциальной яме. Волновая функция  $u_0$  вне ямы в случае одной размерности удовлетворяет уравнению

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u_0}{dx^2} = -E_B u_0,$$

решениями которого являются набор экспоненциально убывающих функций

$$u_0 = C e^{\pm k_i x},$$

где  $k_i$  – импульс, соответствующий энергии связанного состояния,  $k_i = (2mE_B)^{1/2}$ , а  $C = \sqrt{k_i}$ . Для упрощения вычисления экстраполируем функцию до центра ямы экспоненциальной зависимостью от координаты  $x$ , как это показано на рис. 9.2. Нормированная волновая функция начального состояния имеет вид

$$\psi_i(x) \cong [\sqrt{k_i}] e^{-k_i |x|}. \quad (9.32)$$

Используя данное упрощение, получим

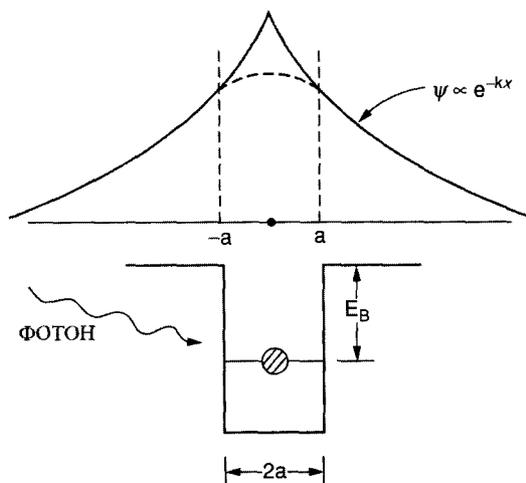
$$\langle \psi_f | x | \psi_i \rangle = \frac{1}{\sqrt{L}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ikx} x \psi_i(x) dx = \frac{1}{\sqrt{L}} k_i^{1/2} \left[ \frac{4ik k_i}{(k^2 + k_i^2)^2} \right]. \quad (9.33)$$

Следовательно, скорость перехода будет определяться выражением

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E) |H'_{f_i}|^2 = \frac{4e^2 \mathcal{E}^2 \hbar}{m} \left( \frac{E_B}{E} \right)^{1/2} \frac{E E_B}{(E + E_B)^4},$$

где  $\mathcal{E}$  – внешнее электрическое поле. Будем считать, что  $\hbar\omega \gg E_B$ , поэтому  $E \approx \hbar\omega$ , поэтому

**Рис. 9.2.** Схематичное изображение фотоэффекта для электрона, находящегося в прямоугольной яме. Сплошной линией показана волновая функция, использованная в расчете, в то время как истинная волновая функция в области между значениями  $x = \pm a$  показана штриховой линией



$$W = \frac{4e^2 \mathcal{E}^2 \hbar E_B^{3/2}}{m E^{7/2}} \quad (9.34)$$

При использовании фотоэффекта в качестве метода необходимо знать поперечное сечение процесса  $\sigma$ , т.е. вероятность события. Величина  $\sigma$  связана с  $W$  через поток фотонов  $F$  в осциллирующем электрическом поле.

Из классической электродинамики следует, что плотность мощности поля равна  $c\mathcal{E}^2/2$ . Плотность мощности определяется как энергия/площадь/с и задается выражением  $c\mathcal{E}^2/2 \hbar\omega$ . Размерность поперечного сечения процесса

$$\sigma = \frac{W}{F} = \frac{\text{вероятность перехода / время}}{\text{число фотонов / площадь / время}}$$

или

$$\sigma = \frac{8e^2 \hbar E_B^{3/2}}{mc E^{5/2}} \quad (9.35)$$

Поперечное сечение процесса уменьшается с ростом энергии фотона ( $E = \hbar\omega$ ) как  $E^{5/2}$ .

### 9.7. Вероятность фотоэлектронного перехода для водородоподобного атома

В этом разделе описан расчет поперечного сечения фотоэлектрического эффекта с помощью водородоподобных волновых функций в трехмерном простран-

стве. Вероятность перехода рассчитывается по (9.24). Подходящими волновыми функциями для начального и конечного состояний являются функции

$$\psi_i = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-\rho}$$

и

$$\psi_f = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (9.36)$$

где начальное состояние  $\psi_i$  описывается волновой функцией водородоподобного атома в основном состоянии с атомным номером  $Z$ , а конечное состояние представляет собой обычную уходящую плоскую волну со значением конечной энергии, равным  $E_f = \hbar^2 k^2 / 2m$ , нормированным на объем  $V$ . Энергия связи электрона  $E_B$  выражается как  $Z^2 e^2 / 2a_0$  (см. (1.17)), причем при вычислениях делалось предположение, что энергия налетающего фотона  $\hbar\omega \gg E_B$ . Плотность состояний здесь принимается равной  $\rho(E) = (V/2\pi^2)(2m/\hbar^2)^{3/2} E^{1/2}$ .

Вероятность перехода может быть явно вычислена для потенциала

$$H' = -e\mathcal{E}x e^{i\omega t}.$$

В этом случае окончательный результат для поперечного сечения фотоэффекта  $\sigma_{ph}$  имеет вид

$$\sigma_{ph} = \frac{288\pi e^2 \hbar E_B^{3/2}}{3 mc E^{7/2}},$$

во многом похожий на расчет для прямоугольной одномерной ямы, выполненный в предыдущем разделе.

Используя более совершенное описание для возмущающего потенциала и те же самые волновые функции при допущении  $\hbar\omega \gg E_B$ , Шифф (1968) показал, что

$$\sigma_{ph} = \frac{128\pi e^2 \hbar E_B^{3/2}}{3 mc E^{7/2}}. \quad (9.37)$$

При учете того, что  $e^2 \hbar / mc = 5,56 \cdot 10^{-4}$  эВ·нм<sup>2</sup>, мы запишем для удобства

$$\sigma_{ph} = \frac{7,52 \cdot 10^{-2} \text{ нм}^2}{\hbar\omega} \cdot \left( \frac{E_B}{\hbar\omega} \right)^{5/2}, \quad (9.37')$$

где энергию налетающего фотона в электронвольтах мы приравняли энергии вылетающего электрона  $E$ , так как  $\hbar\omega \gg E_B$  (т. е.  $E = \hbar\omega - E_B \cong \hbar\omega$ ).

Например, поперечное сечение фотоэффекта для Fe  $K_\alpha$  излучения ( $\hbar\omega = 6,4 \cdot 10^3$  эВ, см. Приложение 7), падающего на электронную K-оболочку Al ( $E_B^K = 1,56 \cdot 10^3$  эВ, см. Приложение 6) принимает значение, равное

$$\sigma_{ph} = \frac{7,45}{6,4 \cdot 10^3} \cdot 0,01 \cdot \left(\frac{1,56}{8,4}\right)^{5/2} \text{ нм}^2 = 3,4 \cdot 10^{-21} \text{ см}^2.$$

Для расчета полного поперечного сечения необходимо рассмотреть все электроны на всех оболочках атома.

Поперечное сечение для ударной ионизации электронами приведено в главе 6 (6.11) для случая  $E > E_B$  при  $\sigma_e = \pi(e^2)^2/E_B E$ , где  $E$  – энергия падающего электрона. В тех же условиях при  $E = 6,4 \cdot 10^3$  эВ, а  $E_B = 1,56 \cdot 10^3$  эВ поперечное сечение электронной ударной ионизации  $\sigma_e$  имеет величину

$$\sigma_e = \frac{\pi(1,44 \text{ эВ} \cdot \text{нм})^2}{6,4 \cdot 1,56 \cdot 10^6} = 6,5 \cdot 10^{-21} \text{ см}^2,$$

что в два раза превышает сечение фотоэффекта.

Поперечное сечение электронной ударной ионизации обратно пропорционально энергии падающей частицы, в то время как поперечное сечение фотоэффекта зависит от энергии падающего фотона более сильно:  $\sigma \propto (\hbar\omega)^{-7/2}$  для случая  $\hbar\omega \gg E_B$ . Таким образом, величина  $\sigma_e$  значительно превышает поперечное сечение фотоэффекта. Главным преимуществом использования электронов в качестве метода создания вакансий на внутренних оболочках состоит не в возрастании поперечного сечения, а в том, что электронные пучки могут быть получены с интенсивностью, на несколько порядков превышающей интенсивность рентгеновского излучения, достижимую в лабораторных системах. Электронный пучок может быть сфокусирован и использован для сканирования при анализе субмикронных областей.

## 9.8. Поглощение рентгеновского излучения

В предыдущем разделе было рассмотрено поглощение фотонов, сопровождающееся появлением фотоэлектронов. Это один из трех процессов, приводящих к ослаблению пучка фотонов высоких энергий, распространяющихся в твердом теле: рождение фотоэлектронов, комптоновское рассеяние и рождение пар. В эффекте Комптона рентгеновское излучение рассеивается электронами поглощающего материала, что приводит к существованию двух компонент – помимо первоначального излучения с исходной длиной волны  $\lambda$  присутствуют волны с большей длиной волны (меньшей энергией). Эта задача, как правило, рассматривается как столкновение фотона, имеющего импульс  $p = h/\lambda$ , с покоящимся электроном с энергией покоя  $mc^2$ . После рассеяния на угол  $\theta$  длина волны фотона увеличивается на величину  $\Delta\lambda = (h/mc)(1 - \cos\theta)$ , где  $h/mc = 0,00243$  нм получило название комптоновской длины волны электрона.

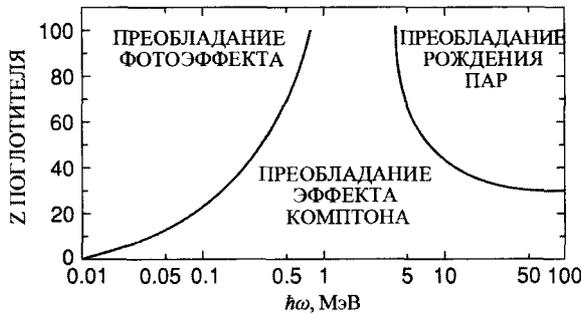
Если энергия фотона превышает  $2mc^2 = 1,02$  МэВ, фотон может поглотиться с образованием электрон-позитронной пары. Этот процесс называется *рождением пары*. Каждый из этих трех процессов, фотоэлектронный эффект, комптоновское рассеяние и образование пар, преобладает в определенной области энергий

фотонов, как показано на рис. 9.3. Для рентгеновского и низкоэнергетического гамма-излучения основной вклад в поглощение излучения в веществе дает фотоэлектронный эффект. Процессам, связанным с атомами, в анализе материалов соответствует именно этот энергетический интервал.

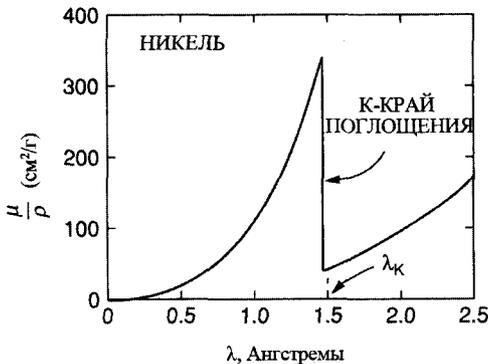
Интенсивность  $I$  рентгеновского излучения, прошедшего через тонкую пленку вещества, экспоненциально убывает от начального значения  $I_0$  по закону

$$I = I_0 e^{-\mu x} = I_0 e^{[-\mu/\rho]\rho x}, \quad (9.38)$$

где  $\rho$  – плотность твердого тела (в г/см<sup>3</sup>),  $\mu$  – линейный коэффициент поглощения, а  $\mu/\rho$  – массовый коэффициент поглощения (в см<sup>2</sup>/г). На рис. 9.4 показана зависимость массового коэффициента поглощения в Ni от длины волны рентгеновского излучения. Сильная зависимость коэффициента поглощения следует из энергетической зависимости для сечения фотоэффекта. Вблизи К-края поглощения фотоны выбивают электроны из К-оболочки. Для длин волн, больших, чем величина К-края, преобладает поглощение за счет фотоэлектронного процесса на L-оболочках; при более коротких длинах волн, когда  $\hbar\omega \gtrsim E_B(K)$ , преобладает фотоэлектронное поглощение на К-оболочках.

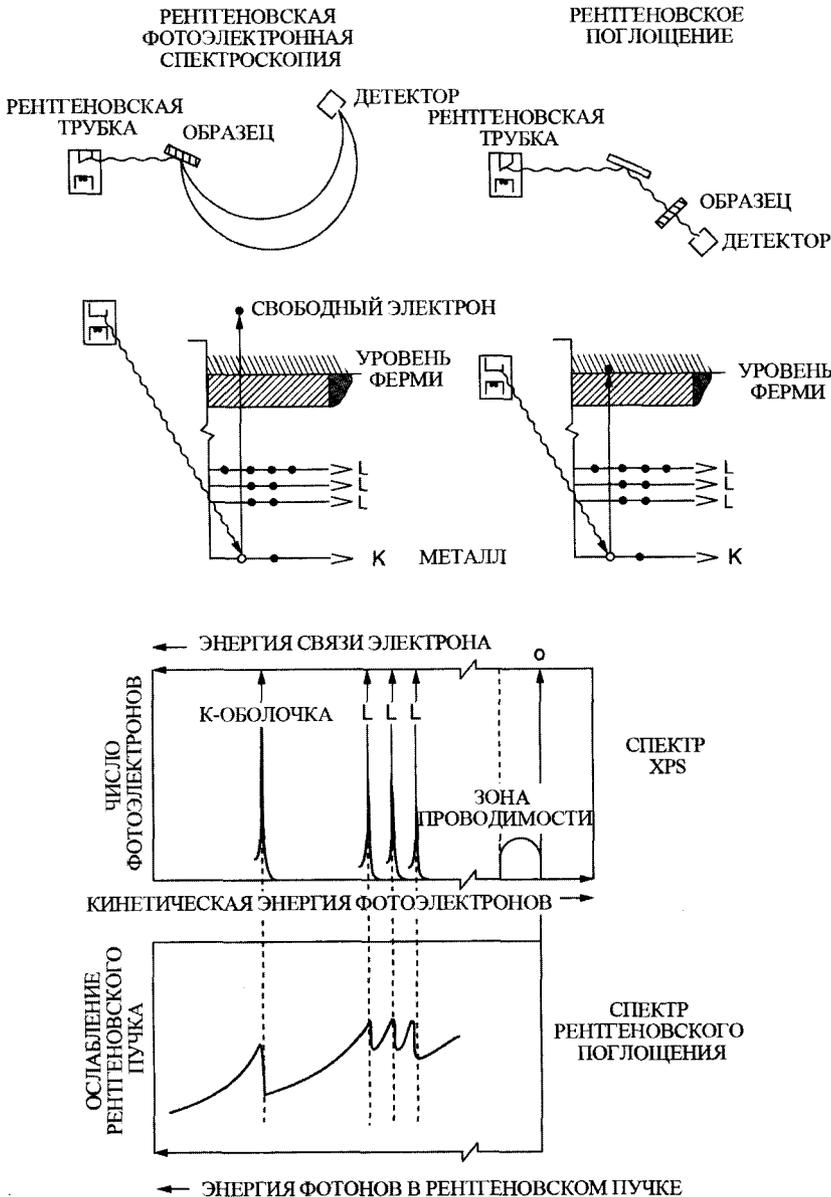


**Рис. 9.3.** Относительный вклад трех важнейших типов взаимодействия в поглощение фотонов. Линиями показаны величины  $Z$  и  $\hbar\omega$ , для которых соседние эффекты равны



**Рис. 9.4.** Зависимость массового коэффициента поглощения  $\mu/\rho$  (в см<sup>2</sup>/г) от  $\lambda$  для никеля

Как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (обсуждаемая в главе 9), так и рентгеновское поглощение определяются фотоэлектрическим эффектом. Экспериментальные схемы этих методик приведены на рис. 9.5 (Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия показана на левой половине рисунка, рентгенов-



**Рис. 9.5.** Сравнение рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС-XPS) и рентгеновского поглощения (X-ray absorption) [Из книги Siegbathn et al., в ESCA, 1967.]

ское поглощение — на правой.) В рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии связанный электрон, например К-оболочки, показанный на рис. 9.5, переводится в свободное состояние. Кинетическая энергия фотоэлектрона точно определена, поэтому в спектре фотоэлектронов возникают острые пики. Когда связанный электрон переводится на первый незанятый уровень, переход на который разрешен правилами отбора, в спектрах рентгеновского поглощения наблюдаются полосы поглощения. В металлических образцах данный незанятый уровень расположен на уровне Ферми или немного над ним. При измерениях рентгеновского поглощения исследуется зависимость поглощения, тогда как в XPS образец облучают фотонами постоянной энергии, измеряя кинетическую энергию электронов.

Массовый коэффициент поглощения  $\mu/\rho$  для электронов на заданных оболочках или подоболочках может быть рассчитан через поперечное сечение  $\sigma$  фотоэффекта:

$$\frac{\mu}{\rho} = \frac{\sigma(\text{см}^2/\text{электрон}) \cdot N(\text{атомов}/\text{см}^3)^2 \cdot n_s(\text{электронов}/\text{оболочку})}{\rho(\text{г}/\text{см}^3)}, \quad (9.39)$$

где  $\rho$  — плотность,  $N$  — концентрация атомов, а  $n_s$  — число электронов в оболочке. Например, для Mo  $K_\alpha$  излучения ( $\lambda = 0,0711$  нм,  $\hbar\omega = 17,44$  эВ), падающего на никель, в котором энергия связи К-оболочки равна 8,33 эВ, величина сечения фотоэффекта на один К-электрон составляет

$$\sigma_{ph} = \frac{7,45 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2}{17,44 \cdot 10^3} \left( \frac{8,33}{17,44} \right)^{5/2} = 6,7 \cdot 10^{-21} \text{ см}^2.$$

Плотность атомов Ni составляет  $9,14 \cdot 10^{22}$  атомов/см<sup>3</sup>, а плотность равна 8,91 г/см<sup>3</sup>. Массовый коэффициент поглощения  $\mu/\rho$  для К-оболочки ( $n_s = 2$ ) равен

$$\frac{\mu}{\rho} = \frac{6,7 \cdot 10^{-21} \cdot 9,14 \cdot 10^{22} \cdot 2}{8,91} \text{ см}^2/\text{г} = 138 \text{ см}^2/\text{г}.$$

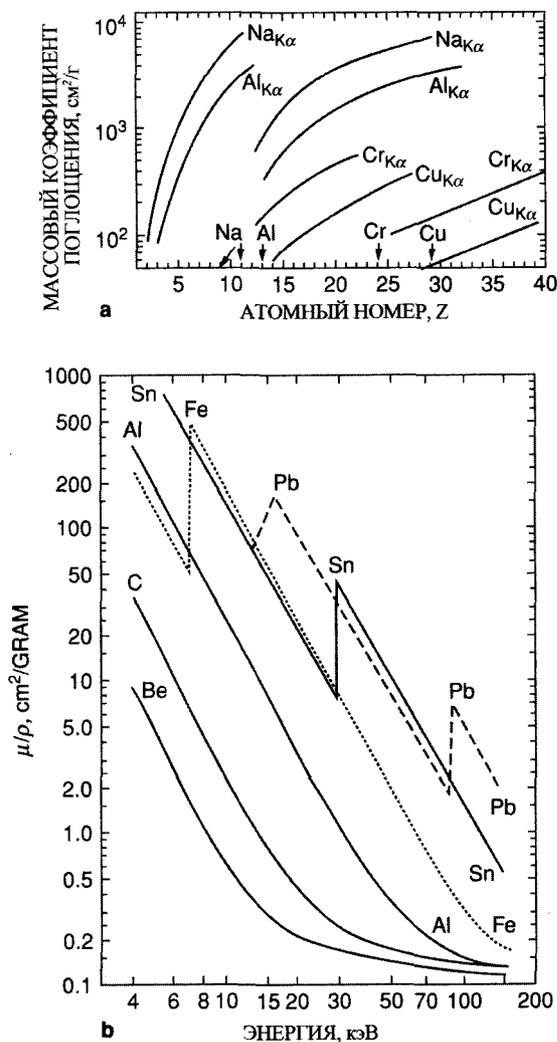
В данных расчетах вклад L-оболочек не учитывался. При энергиях фотонов, превышающих энергию связи К-оболочки, сечение фотоэффекта для L-оболочек имеет величину по крайней мере на порядок меньшую, чем для К-оболочки; конечно, это является основной причиной резкого возрастания поглощения при переходе К-края поглощения. Из-за сильной зависимости сечения фотоэффекта от энергии связи  $(E_B)^{5/2}$  в рассматриваемом здесь случае излучения Mo  $K_\alpha$  на Ni, оно на множитель  $3,8 \cdot 10^{-3}$  меньше для электронов L-оболочки, чем для К-оболочки, исходя из предположения о том, что средняя энергия связи L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> и L<sub>3</sub>-оболочек равна 0,9 кэВ.

Вычисленное значение 138 см<sup>2</sup>/г превышает измеренное значение 47,24 (см. приложение 7). Слабым местом расчетов массового коэффициента поглощения, выполненных выше, являлось то, что энергия E Mo  $K_\alpha$  излучения всего в два раза превышает энергию связи E<sub>B</sub> К-оболочки, в то время как при выводе (9.37) предполагалось, что  $\hbar\omega \gg E_B$ . В случае Cu  $K_\alpha$  излучения с энергией E = 8,04 эВ энергия

фотона примерно в 10 раз превышает значение энергии связи для L-оболочки, а рассчитанное сечение фотоэффекта ( $\sigma = 3,1 \cdot 10^{-21} \text{ см}^2$ ) для L-оболочки дает значение поглощения  $\mu/\rho = 32 \text{ см}^2/\text{г}$ , что близко к табличному значению  $48,8 \text{ см}^2/\text{г}$ .

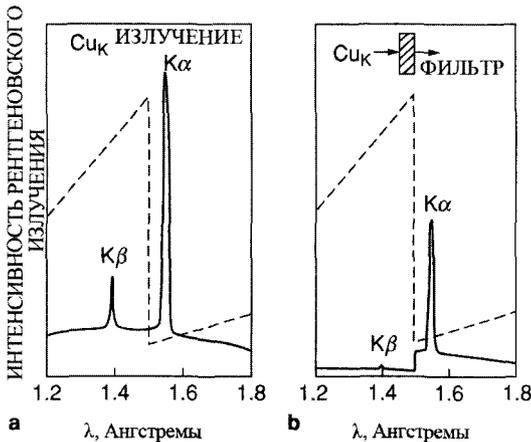
Измеренные величины массового коэффициента поглощения для излучения различных материалов приведены в Приложении 8 и показаны на рис. 9.6 для  $Z = 2 - 40$ . Коэффициент поглощения для заданного элемента может меняться на 2 порядка по величине в зависимости от длины волны падающего излучения. Сильная зависимость коэффициента поглощения от энергии фотона ( $(\hbar\omega)^{-7/2}$ ) проиллюстрирована на рис. 9.6б.

Изменение коэффициента поглощения по обе стороны K-края в десять раз, показанное на рис. 9.4, приводит к значительному изменению интенсивности



**Рис. 9.6.** Зависимость массового коэффициента поглощения  $\mu/\rho$  от (а) атомного номера  $Z = 2 - 40$  для  $K_{\alpha}$ -излучения различных источников и (б) от энергии различных поглотителей

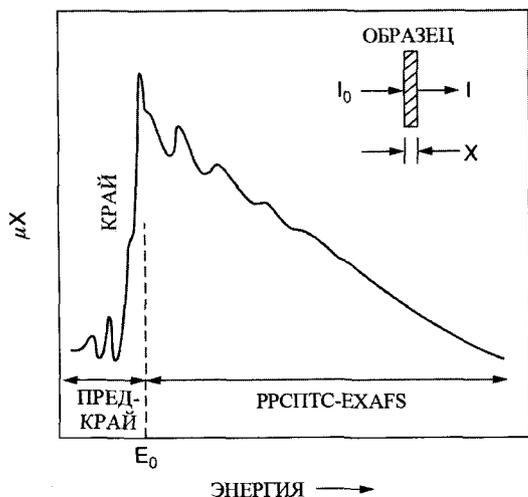
излучения, прошедшего через тонкие пленки, вследствие экспоненциальной зависимости коэффициента прохождения  $I/I_0$ . Если коэффициент прохождения рентгеновского излучения через лист данного материала равен 0,1 для длины волны, большей чем  $\lambda_K$ , то для излучения с длиной волны меньше  $\lambda_K$  прохождение уменьшится приблизительно на величину  $e^{-10}$ . Данный эффект используется для создания фильтров для рентгеновских дифракционных экспериментов, в которых требуется почти монохроматическое излучение. Как показано на рис. 9.7а, характеристическое излучение К-оболочки содержит сильную  $K_\alpha$ -линию и более слабую  $K_\beta$ -линию (отношение интенсивности эмиссии  $K_\beta/K_\alpha$  обсуждается в разделе 11.10). Интенсивность  $K_\beta$ -линии относительно  $K_\alpha$ -линии может быть уменьшена пропусканием пучка через фильтр, изготовленный из материала, край поглощения которого лежит между длинами волн линий  $K_\alpha$  и  $K_\beta$  материала мишени. Для металлов, у которых значение  $Z$  близко к 50, фильтр будет иметь атомный номер на единицу меньший, чем для мишени. Как показано на рис. 9.7, никелевый фильтр оказывает сильное влияние на отношение интенсивностей  $K_\alpha$ -линии и  $K_\beta$ -линии меди, для которых  $\mu/\rho$  равно 48 для  $Cu K_\alpha$  и 282 для  $Cu K_\beta$ .



**Рис. 9.7.** Сравнение спектров излучения Cu до и после прохождения через никелевый фильтр. Штриховой линией показан массовый коэффициент поглощения в никеле [Cullity, 1978.]

## 9.9. Расширенная Рентгеновская спектроскопия поглощения тонкой структуры (РРСПТС-EXAFS)

В предыдущих разделах этой главы основное внимание уделялось поперечному сечению фотоэффекта и краям полос поглощения, в то время как тонкая структура, наблюдаемая при энергиях выше энергий краев поглощения, не рассматривалась. На рис. 9.8 схематически изображена зависимость поглощения рентгеновского излучения  $\mu x$  от энергии падающего излучения в интервале, находящимся на 1 кэВ выше К-края поглощения. Именно в этом интервале наблюдаются осцилляции поглощения. Термин *расширенная рентгеновская спектроско-*



**Рис. 9.8.** Схематичное изображение эксперимента по прохождению рентгеновского излучения и полученный энергетический спектр поглощения ( $\mu x$  в зависимости от  $E$ ) для атома в твердом теле

ния поглощения тонкой структуры (PPCПТС-EXAFS от английского *extended X-ray absorption fine structure*) относится к исследованию этих осцилляций, которые могут составлять по величине около 10% от коэффициента поглощения в области энергий выше края поглощения. Осцилляции появляются из-за эффектов интерференции при рассеянии выбитых электронов на соседних атомах. По исследованию спектра поглощения можно определить тип и атомные номера атомов, окружающих данный поглощающий атом. Чувствительность метода PPCПТС-EXAFS главным образом относится к локальному упорядочению на расстояниях около 0,6 нм в непосредственной близости каждой конкретной поглощающей частицы. В измерениях с помощью PPCПТС-EXAFS используется синхротронное излучение, так как оно обеспечивает интенсивный пучок моноэнергетических фотонов с изменяемой энергией.

Для налетающего фотона с энергией  $\hbar\omega$  фотоэлектрон может быть выбит с К-оболочки  $i$ -го атома с кинетической энергией  $\hbar\omega - E_B^K$ . Выбитые электроны могут быть представлены в виде сферической волны (рис. 9.9) с волновым числом  $k = 2\pi/\lambda$ , задаваемым выражением

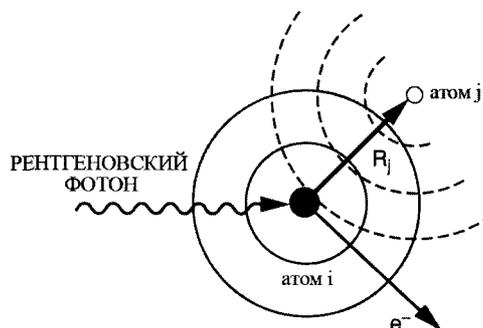
$$k = \frac{p}{\hbar} = \frac{\sqrt{2m(\hbar\omega - E_B^K)}}{\hbar} \quad (9.40)$$

и волновой функцией  $\psi$  вида

$$\psi = \frac{\psi_0 e^{ik \cdot r}}{r}. \quad (9.41)$$

Отметим, что в этом случае конечное состояние взято в другой форме, чем при расчете  $\sigma_{ph}$ , поскольку электроны низких энергий хорошо описываются сферической волной. Когда выходящая из  $i$ -го атома подходит к  $j$ -му атому на расстояние

**Рис. 9.9.** Схема РРСПТС-EXAFS-процесса, иллюстрирующая рассеяние испущенных электронов на соседнем атоме, расположенном на расстоянии  $R_j$



$R_j$ , она может быть рассеяна на  $180^\circ$ , так что волновая функция будет иметь вид

$$\psi_j = \frac{\psi_0 f e^{ik \cdot R_j + \phi_a}}{R_j};$$

где  $f$  – атомный фактор рассеяния,  $\phi_a$  – фазовый сдвиг. Когда рассеянная волна приходит обратно на  $i$ -ый атом, волновая функция будет иметь вид

$$\psi_{ij} = \psi_0 \frac{f e^{ik \cdot R_j + \phi_s}}{R_j} \frac{e^{ik \cdot R_j + \phi_j}}{R_j},$$

т. е. волна, соответствующая выбитому фотоэлектрону из  $i$ -го атома, испытывает обратное рассеяние с амплитудой  $f$  на соседнем атоме, вызывая волну выходящего электрона. Интерференция волн входящего и выходящего электронов приводит к синусоидальному изменению коэффициента поглощения.

Результирующая амплитуда волны на атоме будет равна

$$\psi_0 + \psi_{ij} = \psi_0 \left( 1 + \frac{f}{R_j^2} e^{i2k \cdot R_j + \phi_i + \phi_a} \right),$$

а интенсивность  $I = \psi \psi^*$  будет иметь вид

$$I = \psi_0 \psi_0^* \left( 1 + \frac{2f \sin(2k \cdot R_j + \phi_{ij})}{R_j^2} + \text{члены высших порядков} \right),$$

где  $\phi_{ij}$  – фазовые сдвиги. Дополнительные слагаемые в этой формуле учитывают, что атомы совершают тепловые колебания и то, что волновой вектор электронов, испытавших неупругие потери на пути между атомами, будет отличаться от волнового вектора, дающего вклад в интерференцию. Этот факт обычно учитывается введением экспоненциального затухания  $\exp(-R_j/\lambda)$ , где  $\lambda$  – средняя длина свободного пробега электрона. Затухающий член отвечает за описание ближнего порядка

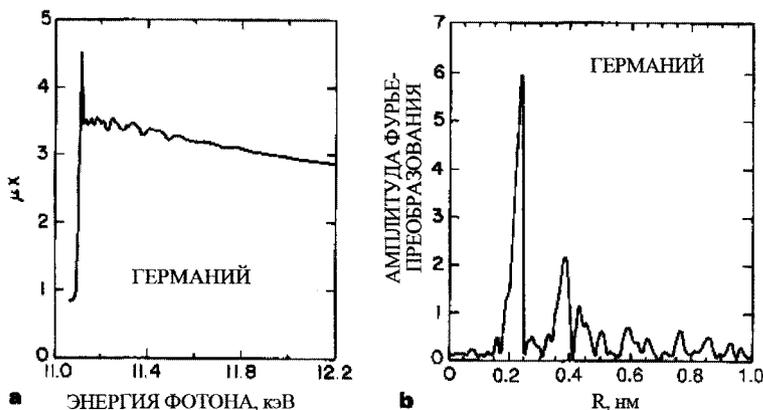
ка, а синусоидально осциллирующий множитель зависит от межатомных расстояний ( $2kR_j$ ) и фазового сдвига  $\phi_{ij}$ . Важной частью этого выражения является член, пропорциональный  $\sin(2kR_j + \phi_{ij})$ . Измеряя  $I(k)$  и применяя преобразование Фурье по  $k$ , можно получить значение  $R_j$ . На рис. 9.10 показан пример таких измерений и их Фурье-преобразования.

Способность определять локальную структуру вокруг определенного атома с помощью РРСПТС-EXAFS используется для исследования катализаторов, многокомпонентных сплавов, разупорядоченных и аморфных твердых тел, а также примесей и атомов на поверхности. Модификации метода РРСПТС-EXAFS для исследования поверхности (поверхностная РРСПТС или SEXAFS от английского surface EXAFS) используется для определения положения и длины связи абсорбированных атомов на чистых поверхностях монокристаллов. такая ПРСПТС-EXAFS является важным инструментом исследования структуры; необходимость в использовании мощных источников излучения в таких экспериментах приводит к использованию возможностей, предоставляемых синхротронным излучением.

## 9.10. Нестационарная теория возмущений

### 9.10.1. Золотое правило Ферми

В данном разделе дается краткий обзор теории возмущений, которая приводит к основной формуле для вероятности переходов в кантовой системе. Эта формула является отправной точкой при нахождении поперечных сечений процессов, приводимых в книге.



**Рис. 9.10.** (а) Спектр поглощения кристаллического германия при температуре 100 К. Острый пик около 11 кэВ представляет собой К-край, а модуляции  $\mu x$  выше края поглощения представляют спектр РРСПТС-EXAFS. (б) Фурье-преобразования спектра (а), показывающее расстояние до ближайшего соседнего и до второго атомов

Рассмотрим систему с гамильтонианом  $H$ , задаваемым выражением

$$H = H_0 + H', \quad (9.42)$$

где  $H_0$  – не зависящий от времени оператор с собственной функцией  $\psi_0$ . Оператор  $H_0$  может описывать, например, водородоподобный атом, а  $H'$  – зависящее от времени возмущение, т. е. осциллирующее электрическое поле. Волновая функция  $\psi_0$  удовлетворяет уравнению Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \psi_0}{\partial t} = H_0 \psi_0. \quad (9.43)$$

Поскольку  $H_0$  не зависит от времени, можно записать

$$\psi_0 = u(x, y, z) e^{-iE_0 t/\hbar} \quad (9.44)$$

или

$$\psi_0 = \sum_n a_n^0 u_n^0 e^{-iE_n^0 t/\hbar}, \quad (9.45)$$

где

$$H_0 u_n^0 = E_n^0 u_n^0, \quad (9.46)$$

в котором  $u_n^0$  – ортонормированные собственные векторы, а  $a_n^0$  – константы, не зависящие от времени.

Для гамильтониана с возмущением можно записать

$$H\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = (H_0 + H')\psi \quad (9.47)$$

и

$$\psi = \sum_n a_n(t) u_n^0 e^{-E_n^0 t/\hbar}, \quad (9.48)$$

где коэффициенты  $a_n$  теперь зависят от времени.

Подставляя (9.48) в (9.47) и умножая на комплексно сопряженную функцию  $u_n^{0*}$ , с учетом ортонормированности получим

$$\frac{da_s}{dt} = \dot{a}_s = -\frac{i}{\hbar} \sum_n a_n(t) H'_{sn} e^{i(E_s^0 - E_n^0)t/\hbar}, \quad (9.49)$$

где

$$H'_{sn} = \int u_s^{0*} H' u_n^0 d\tau,$$

интеграл берется по всему пространству. Аппроксимируем решение с учетом того, что при малом возмущении изменение  $a_n(t)$  является медленным; поэтому

можно положить  $a_n(t) \cong a_n(0)$ , и

$$a_s(t) - a_s(0) = -\frac{i}{\hbar} \sum_n a_n(0) \int_0^t H'_{sn}(t) e^{i\omega_{sn}t} dt, \quad (9.50)$$

где  $\hbar\omega_{sn} = E_s^0 - E_n^0$ .

Особым является случай, когда в момент времени  $t = 0$  система находится в состоянии  $n$ ;  $a_n(0) = 1$ , а все остальные коэффициенты равны нулю. При  $s \neq n$  (9.50) дает

$$a_s(t) = \frac{i}{\hbar} \int_0^t H'_{sn}(t) e^{i\omega_{sn}t} dt \quad (9.51)$$

Возмущение  $H'(t)$  может вызывать переходы из состояния  $n$  в любое другое состояние. Вероятность нахождения системы в состоянии  $s$  в момент времени  $t$  равна  $|a_s(t)|^2$ .

Поскольку  $H'$  зависит от времени,

$$a_s = -H'_{sn} \frac{(e^{i\omega_{sn}t} - 1)}{\hbar\omega_{sn}}, \quad (9.52)$$

и

$$|a_s(t)|^2 = 4 \frac{H'^2_{sn} \sin^2(\omega_{sn}t/2)}{\hbar^2 \omega_{sn}^2}, \quad (9.53)$$

что справедливо если  $|a_s(t)| < 1$ .

Во многих практических задачах в результате возмущения частица переходит в континуум состояний, т. е. становится свободной частицей. Поэтому вместо точно заданного конечного состояния уместно рассматривать плотность конечных состояний. Будем называть  $\rho(E)$  плотностью конечных состояний (число энергетических уровней на единичный интервал энергий) и положим  $H'_{sn}$  одинаковым для всех конечных состояний.

Вероятность перехода  $P(t)$  определяется выражением

$$P(t) = \sum_s |a_s(t)|^2 = 4|H'_{sn}|^2 \sum_s \frac{\sin^2(\omega_{sn}t/2)}{\hbar^2 \omega_{sn}^2}. \quad (9.54)$$

В случае континуума заменяем сумму интегралом, учитывая, что число состояний в энергетическом интервале  $dE_s$  равно  $\rho(E_s)dE_s$ ; тогда

$$P(t) = 4|H'_{sn}|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(E_s) \frac{\sin^2(\omega_{sn}t/2)}{\hbar^2 \omega_{sn}^2} d\hbar\omega_{sn}. \quad (9.55)$$

Главный вклад в интеграл будет при  $\omega_{sn} = 0$  (слегка похоже на  $\delta$ -функцию), а замечая, что  $\int \sin^2(\alpha x)/x^2 dx = \pi\alpha$ , имеем

$$P(t) = 4|H'_{sn}|^2 \rho(E_n) \frac{\pi t}{2\hbar}, \quad (9.56)$$

следовательно, скорость перехода  $W$  равна

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_n) |H'_{sn}|^2. \quad (9.57)$$

Это и есть широко известная и важная формула, называемая *Золотым Правилем Ферми*.

### 9.10.2. Вероятность переходов в осциллирующем электрическом поле

Другим важным применением теории возмущений является случай возмущающего поля, имеющего зависимость от времени вида  $e^{i\omega t}$ . Рассмотрим в качестве примера осциллирующее электрическое поле, направленное вдоль оси  $Ox$ :

$$\mathcal{E} = \mathcal{E} \cos \omega t = \frac{\mathcal{E}_0}{2} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \quad (9.58)$$

и

$$H'(t) = \frac{e}{2} \mathcal{E}_0 x (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}). \quad (9.59)$$

Подставляя  $H'(t)$  в (9.51), получим

$$a_s(t) = \frac{i}{\hbar} e \frac{\mathcal{E}_0 x_{sn}}{2} \int_0^t (e^{i(\omega_{sn} + \omega)t} + e^{-i(\omega_{sn} - \omega)t}) dt. \quad (9.60)$$

Если  $\omega_{sn} \neq \omega$ , среднее значение интеграла равно нулю. Если  $\omega_{sn} \cong \omega$ , имеем

$$|a_s(t)|^2 = \frac{e^2 \mathcal{E}_0^2}{\hbar^2} |x_{sn}|^2 \frac{\sin^2[(t/2)(\omega - \omega_{sn})]}{(\omega - \omega_{sn})^2}, \quad (9.61)$$

где  $|x_{sn}| = \int u_s^* x u_n dt$ . Учитывая, что  $\mathcal{E}_0^2/2$  есть плотность энергии электрического поля, которую можно обозначить  $\rho(\omega)$ ; запишем для вероятности перехода

$$T_{ns} = |a_s(t)|^2 = 2e^2 |x_{sn}|^2 \int_0^\infty \frac{\sin^2[(t/2)(\omega - \omega_{sn})]}{\hbar^2 (\omega - \omega_{sn})^2} \rho(\omega) d\omega. \quad (9.62)$$

Предположим, что распределение  $\rho(\omega)$  изменяется намного медленнее, чем имеющая острый пик функция в подынтегральном выражении, на которую умножена  $\rho(\omega)$ . В узком интервале значений  $\omega$ , для которых подынтегральное

выражение отлично от нуля,  $\rho(\omega)$  является почти постоянной величиной, так что  $\rho(\omega)$  можно заменить его значением при  $\omega = \omega_{sn}$  и вынести за знак интеграла без потери точности. После подстановки  $z = \frac{1}{2}(\omega - \omega_{sn})t$ , выражение примет вид

$$|a_{sn}(t')|^2 = \frac{e^2 \rho(\omega_{sn}) |x_{sn}|^2 t'}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 z}{z^2} dz,$$

или, с учетом замены, для которой

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 z}{z^2} dz = \pi,$$

вероятность перехода будет равна

$$T_{sn} = |a_{sn}(t')|^2 = \frac{\pi e^2 \rho(\omega_{sn}) |x_{sn}|^2 t'}{\hbar^2}, \quad (9.63)$$

где  $x_{sn} = \int u_s^* x u_n dt$ . (9.63) выполняется для излучения, поляризованного вдоль оси  $x$ . В общем случае, когда излучение падает на атом со всех направлений со случайной поляризацией,  $T_{sn}$  должно включать равные вклады  $x_{sn}$ ,  $y_{sn}$  и  $z_{sn}$ , поэтому

$$T_{sn} = \frac{\pi e^2 \rho(\omega_{sn}) t'}{3 \hbar^2} |\langle \psi_s | \mathbf{r} | \psi_n \rangle|^2, \quad (9.64)$$

где в знаменателе множитель 3 добавлен из-за того, что каждое направление поляризации дает 1/3 интенсивности;  $|x_{sn}|^2 + |y_{sn}|^2 + |z_{sn}|^2 = |\langle \psi_s | \mathbf{r} | \psi_n \rangle|^2 = |r_{sn}|^2 |\langle \psi_s | \mathbf{r} | \psi_n \rangle|^2$  называется дипольным матричным элементом, а (9.64) – дипольным приближением вероятности перехода.

### 9.10.3. Спонтанные переходы

Спонтанными называются такие переходы, которые происходят в отсутствие внешнего поля. В качестве примера можно привести переход из возбужденного в основное состояние. Для расчета этих явлений мы будем основываться на методе, развитом Эйнштейном в 1917 г., позволяющем рассчитывать скорости спонтанных переходов по известным скоростям вынужденных переходов, вычисленным в разделе 9.10.2.

Рассмотрим группу атомов в тепловом равновесии; каждый атом может излучать и поглощать излучение с одинаковой скоростью. Обозначим за  $P_{ns}$  вероятность перехода атома из состояния  $n$  в состояние  $s$  за малый промежуток времени  $dt$ . Данная вероятность  $P_{ns}$  должна быть пропорциональна вероятности  $P_n$  нахождения атома в  $n$ -ом начальном состоянии, умноженной на вероятность перехода из  $n$ -го состояния в  $s$ -ое (обозначим эту вероятность за  $T_{ns}$ ):

$$P_{ns} = T_{ns} P_n.$$

С учетом (9.64) можно переписать это выражение в виде

$$P_{ns} = A_{ns}\rho(\omega_{ns})P_n dt, \quad (9.65)$$

где  $\rho(\omega_{ns})$  было определено выше,  $dt$  заменяет  $t'$  в качестве временного интервала, а  $A_{ns}$  соответствует оставшемуся множителю в (9.64).

Вероятность перехода из верхнего состояния  $s$  в нижнее состояние  $n$  может быть переписана в виде

$$P_{sn} = A_{sn}\rho(\omega_{sn})P_s dt,$$

но в силу симметрии, приводящей к (9.64), мы знаем, что  $A_{sn} = A_{ns}$  и  $\omega_{sn} = \omega_{ns}$ , поэтому

$$P_{sn} = A_{sn}\rho(\omega_{ns})P_s dt. \quad (9.66)$$

Отметим, что  $P_{sn} \neq P_{ns}$ , так как  $P_n > P_s$ :  $n$ -ый уровень, обладающий меньшей энергией, имеет большую заселенность в соответствии с законом Больцмана.

Поскольку система находится в равновесии, полное число переходов из состояния  $n$  в состояние  $s$  должно быть равно числу переходов из  $s$  в  $n$ . Так как вероятности вынужденных переходов не равны ( $P_{ns} \neq P_{sn}$ ), должны существовать дополнительные переходы из состояния  $s$  в состояние  $n$ , которые являются спонтанными. Вероятность спонтанных переходов по определению не зависит от плотности энергии внешнего поля; эта вероятность может быть записана как  $B_{sn}P_s dt$ , где  $B_{sn}$  – вероятность спонтанного перехода. Коэффициенты  $A$  и  $B$  называются коэффициентами Эйнштейна.

Поэтому полная вероятность перехода из  $s$  в  $n$  равна  $P_{sn} + B_{sn}P_s dt$ , что должно быть равно полной вероятности перехода  $P_{ns}$ . Следовательно, из (9.65) и (9.66) имеем

$$\rho(\omega_{ns})P_n A_{ns} = \rho(\omega_{ns})P_s A_{ns} + P_s B_{sn}$$

или

$$B_{sn} = \rho(\omega_{ns})A_{ns} \left[ \frac{P_n}{P_s} - 1 \right].$$

Но заселенность состояния  $s$  энергией  $E$  пропорциональна больцмановскому фактору  $e^{-E/kT}$ , поэтому отношение  $P_n/P_s$  может быть записано как

$$\frac{P_n}{P_s} = e^{(E_s - E_n)/kT} = e^{\hbar\omega_m/kT}.$$

Следовательно,

$$B_{sn} = \rho(\omega_{ns})A_{ns}(e^{\hbar\omega_m/kT} - 1). \quad (9.67)$$

Наличие множителя  $\rho(\omega_{ns})$  в (9.67) может вызвать недоумение, так как  $B_{sn}$  по определению не зависит от плотности энергии поля излучения. Этот множитель можно устранить, используя выражение для плотности энергии внутри полости.

Закон Планка для теплового излучения дает

$$\rho(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^2 (e^{\hbar\omega/kT} - 1)}. \quad (9.68)$$

Подставляя данное выражение в (9.67), получим выражение для  $B_{sn}$ , содержащее только  $A_{ns}$  и известные константы:

$$B_{sn} = \frac{\hbar\omega_{ns}^3}{\pi^2 c^3} A_{ns}. \quad (9.69)$$

Скорость спонтанного перехода из заселенного состояния в незаселенное состояние равна

$$W = \frac{4}{3} \frac{e^2}{\hbar} \left[ \frac{\omega_{ns}}{c} \right]^3 |\langle \psi_s | \mathbf{r} | \psi_n \rangle|^2, \quad (9.70)$$

где  $e^2 = 1,44$  эВ·нм. Данное выражение можно записать в виде

$$W = 0,38 \cdot 10^{14} \cdot (\hbar\omega)^3 \cdot |\langle \psi_s | \mathbf{r} | \psi_n \rangle|^2,$$

в котором  $\hbar\omega$  измеряется в килоэлектронвольтах, а матричный элемент имеет размерность  $(0,01 \text{ нм})^2$ . Типичная величина  $W$  равна  $10^{15} \text{ с}^{-1}$  для элементов середины периодической таблицы.

В итоге

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} |H'_{sn}|^2 \rho(E_n) \quad \text{для статического возмущения (уравнения 9.24 и 9.57).}$$

$$W = \frac{\pi e^2 \rho(\omega_{sn})}{3\hbar^2} |\mathbf{r}_{sn}|^2 \quad \text{для зависящего от времени } H' = \mathbf{E}_0 \cos \omega t \text{ (уравнение 9.64),}$$

$$W = \frac{4}{3} \frac{e^2}{\hbar} \left[ \frac{\omega_{ns}}{c} \right]^3 |\mathbf{r}_{sn}|^2 \quad \text{для спонтанных переходов (уравнение 9.70).}$$

## Задачи

9.1. Для  $\text{Cu } K_\alpha$  излучения ( $E = 8,04$  кэВ), падающего на  $\text{Al}$ :

- Вычислить поперечное сечение фотоэффекта  $\sigma_{ph}$  для К-оболочки  $\text{Al}$  и сравнить получившееся значение с величиной поперечного сечения ионизации  $\sigma_e$  для электронов с энергией 8,04 кэВ.
- Вычислить массовый коэффициент поглощения для  $\text{Al}$  с учетом поглощения только на К-оболочках и сравнить с величиной, приведенной в Приложении 8. L-оболочки  $\text{Al}$  содержат 8 электронов, а К-оболочки – 2 электрона.
- Оценить вклад электронов L-оболочки в массовый коэффициент поглощения для электронов с энергией 8,04 кэВ.

- 9.2. Пусть излучение с энергией 5,41 кэВ (фотоны  $\text{Cu } K_\alpha$  и электроны) падает на кремний. Сравнить величины в микрометрах линейного коэффициента поглощения, пробега электронов и среднего свободного пробега электронов.
- 9.3. Предположим, что в качестве фильтра для ослабления  $\text{Cu } K_\beta$  излучения от медного рентгеновского источника используется никель. Если толщина никеля позволяет ослабить  $K_\beta$ -излучение в 1000 раз, во сколько раз будет ослаблено  $K_\alpha$ -излучение? Какова толщина фильтра? Привести грубую оценку ослабления  $\text{Cu } L_\alpha$  излучения.
- 9.4. Бериллий используется в качестве материала для «окна», позволяющего рентгеновскому излучению проникать в детектор с минимальным ослаблением. Ослабление рентгеновского излучения от элементов с  $Z < 10$  является одним из ограничений для применения микроанализа. Оцените поглощение рентгеновского  $K_\alpha$ -излучения в окне из бериллия толщиной 7 мкм.
- 9.5. Рассмотрим фотон с энергией  $\hbar\omega$ , возбуждающий процесс фотоэффекта для электрона с энергией связи  $E_B$  в атоме с массой  $M_n$ . Предположим, что электрон испускается вперед, т. е. вдоль направления падения фотона. В приближении  $\hbar\omega \gg E_B$  показать, что энергия атома отдачи определяется выражением

$$E_r = \frac{(\hbar\omega)^2}{2M_n c^2} + \frac{m_e}{M_n} \hbar\omega = \frac{\hbar\omega}{M_n c^2} \sqrt{2m_e c^2 \hbar\omega},$$

где  $m_e$  – масса электрона. Провести расчет для  $\hbar\omega = 1$  кэВ, 100 кэВ и  $M_n = 28$  (кремний) и сравнить получившееся значение с энергией связи 14 эВ для Si в решетке монокристалла Si. Подобные оценки важны для определения степени воздействия используемой методики на анализируемый материал.

- 9.6. Используя закон сохранения импульса и энергии, показать, что фотоэффект не может происходить на свободном электроне. Рассмотреть нерелятивистский случай  $\hbar\omega < m_e c^2$ . При облучении фотонами твердого тела происходит фотоэффект, потому что все электроны в той или иной степени связаны.

## Литература

1. E.E. Anderson, *Modern Physics and Quantum Mechanics* (W. B. Saunders, Philadelphia, 1971).
2. B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd ed. (Addison-Wesley, Reading, MA, 1978).
3. P. A. Lee, P. H. Citrin, P. Eisenberger, and P. M. Kincaid, "Extended X-ray Absorption Fine Structure," *Rev. Mod. Phys.* 53, 769 (1981).
4. R. Saxon, *Elementary Quantum Electrodynamics* (Holden-Day, San Francisco, 1968).
5. L. I. Schiff, *Quantum Mechanics*, 3rd ed. (McGraw-Hill Book Co., New York, 1968).
6. R. L. Sproull and W. A. Phillips, *Modern Physics*, 3rd ed. (John Wiley and Sons, New York, 1980).
7. P. A. Tipler, *Modern Physics* (Worth Publishers, New York, 1978).

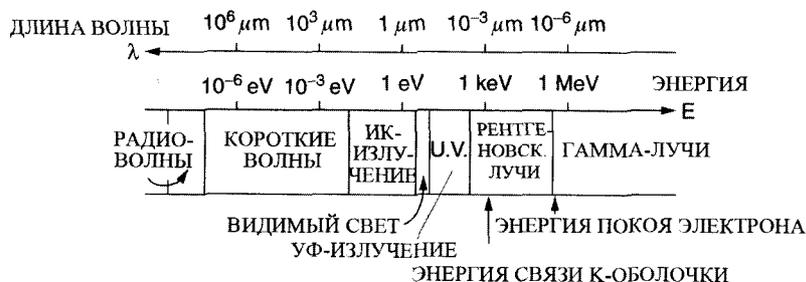
## ГЛАВА 10

### Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФС-XPS)

#### 10.1. Введение

Основным предметом исследования в этой главе является электронная структура. Взаимодействие фотонов, имеющих энергию до 10 кэВ, с электронами в атоме проявляется, прежде всего, в поглощении энергии (глава 9). Фотоэффект является прямым свидетельством взаимодействия фотона с атомом и его закономерности служат основой одного из главных инструментов исследования материалов — фотоэлектронной спектроскопии. Существуют две разновидности метода: ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия (УФС-UPS от английского Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy), когда на исследуемый образец падает ультрафиолетовое излучение, и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС-XPS от английского X-ray Photoelectron Spectroscopy), когда используется рентгеновское излучение. Используется также термин «электронная спектроскопия для химического анализа» ЭСХА-ЕССА (от английского Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), в котором упор сделан на химические связи.

Энергетический спектр электромагнитного излучения вместе с общепринятыми обозначениями показан на рис. 10.1. Используемый в анализе материалов диапазон энергий фотонов находится в пределах ультрафиолета и рентгеновского излучения. На практике энергетический диапазон простирается от 10 эВ, что близко к энергии связи электрона в атоме водорода (13,6 эВ), до энергий около 0,1 МэВ. При этих энергиях фотоны могут проникать в твердое тело и взаимодействовать с электронами внутренних оболочек. Фотоны низких энергий используются для исследования спектров излучения в видимой области, связанных с электронами, расположенными на внешних орбитах и имеющих более слабую связь с ядром атома. Эти внешние электроны участвуют в образовании химических связей, поэтому они не связаны с отдельными атомами и, следовательно, не пригодны для элементного анализа. Методы спектроскопии, основанные на использовании



**Рис. 10.1.** Электромагнитный спектр с указанием областей энергий, используемых в фотоэлектронной спектроскопии. Ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия соответствует налетающим фотонам с энергией в УФ-области; Рентгеновская электронная спектроскопия соответствует рентгеновской области энергий падающих фотонов

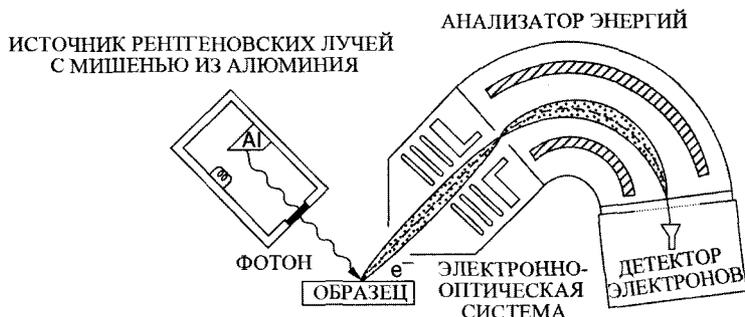
фотоиндуцированных явлений, получили большое развитие из-за появления синхротронов, которые являются мощными источниками фотонов в широком диапазоне энергий, используемых в науках о материалах. Большинство лабораторных источников дают рентгеновское излучение в диапазоне от 1 до 10 кэВ, который и обсуждается главным образом в данной главе.

## 10.2. Экспериментальные методики

Основными процессами, исследуемыми в фотоэлектронной спектроскопии, являются поглощение кванта с энергией и испускание электрона, называемого фотоэлектроном, кинетическая энергия которого, отсчитываемая от некоторого нулевого уровня энергии, связана с энергией связи электрона в атоме мишени. В этом процессе налетающий фотон передает всю свою энергию связанному электрону и идентификация элемента проводится измерением энергии электронов, вышедших из образца без потери энергии. Как показано на рис. 10.2, для фотоэлектронной спектроскопии необходимы источник монохроматического излучения и электронный спектрометр. Как правило, для электронной спектроскопии, где глубина выхода составляет 1–2 нм, требуются тщательное приготовление образца и чистая вакуумная система.

### 10.2.1. Источники излучения

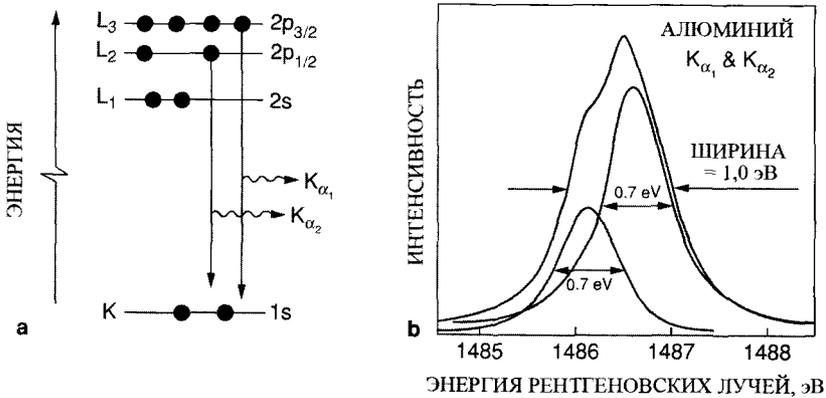
Удобный источник характеристического рентгеновского излучения может быть создан на основе электронной бомбардировки мишеней Mg и Al. При этом интенсивность возникающего тормозного излучения или рентгеновского излу-



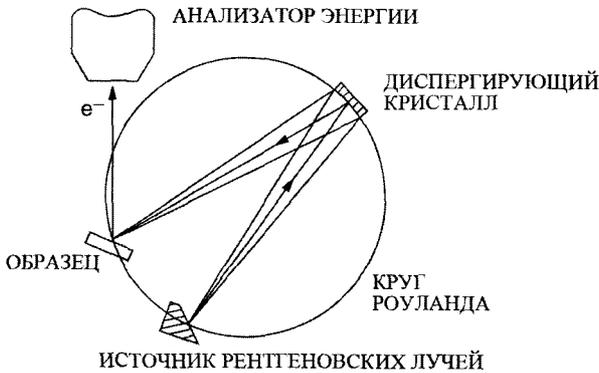
**Рис. 10.2.** Схематичное изображение основного прибора, используемого в рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Рентгеновское излучение возникает на алюминиевом аноде при бомбардировке электронами, испускаемыми нитью накала. Падая на образец, рентгеновское излучение вызывает появление фотоэлектронов, которые после прохождения электронного анализатора энергии и электронно-оптической системы регистрируются детектором

чения с непрерывным спектром менее важна для создания характеристического рентгеновского излучения (имеющего энергию квантов  $\sim 1$  кэВ) по сравнению со случаем жесткого Рентгеновского излучения, возникающего, например, при бомбардировке меди. В случае Mg и Al около половины рентгеновского излучения, возникающего при электронной бомбардировке, является  $K_{\alpha}$ -излучением. Вклад непрерывного спектра менее заметен из-за того, что тормозное излучение распределено в диапазоне нескольких килоэлектронвольт, в то время как излучение K-линий сконцентрировано в пике шириной около 1 эВ. В дополнение к двум  $K_{\alpha}$ -линиям ( $K_{\alpha 2}$  соответствует переходу  $2p_{1/2} \rightarrow 1s$ , а  $K_{\alpha 1}$  соответствует переходу  $2p_{3/2} \rightarrow 1s$ , как показано на рис. 10.3а) присутствуют также менее интенсивные характеристические линии более высокой энергии, соответствующие двухэлектронному возбуждению ( $1s$  ионизация плюс  $2p$  ионизация) атомов алюминиевой мишени. Тем не менее, в большинстве приложений спектр является достаточно чистым для целей анализа. Если же требуется более высокое энергетическое разрешение, то в источнике фотонов необходимо использовать монохроматор (рис. 10.4), что приводит к соответствующему снижению эффективности. Для рентгеновских монохроматоров обычно используется селекция энергии пучка при дифракции на кристаллах.

Как показано на рис. 10.3, Al  $K_{\alpha}$ -линии состоят из двух компонент, разделенных по энергии на 0,4 эВ за счет спин-орбитального расщепления состояния  $2p$ . Линия  $K_{\alpha 1}$ , которая формируется двумя переходами  $2p_{3/2} \rightarrow 1s$ , имеет интенсивность, в 2 раза превышающую интенсивность перехода двух электронов в состоя-



**Рис. 10.3.** Две компоненты  $K_{\alpha}$ -спектра ( $K_{\alpha_1} + K_{\alpha_2}$ ), которые содержатся в спектре Al [Спектр взят из работы Siebahn et al, 1967]



**Рис. 10.4.** Схема рентгеновского монохроматора

нии  $2p_{1/2}$ . Для линий Mg  $K_{\alpha}$  может быть достигнуто несколько лучшее разрешение ( $\approx 0,8$  эВ).  $K_{\alpha}$ -линии для Cr ( $\sim 5$  кэВ) и Cu ( $\sim 8$  кэВ) имеют ширину  $\geq 2,0$  эВ, для Mo ( $\sim 17$  кэВ) ширина линии составляет около 6 эВ, поэтому все они не подходят для исследований с высоким разрешением без дополнительной селекции по энергиям.

Для ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФС-UPS) обычно используется резонансный источник света, например ртутная лампа, с энергией фотонов в диапазоне 16–41 эВ. Эти энергии достаточны для исследования плот-

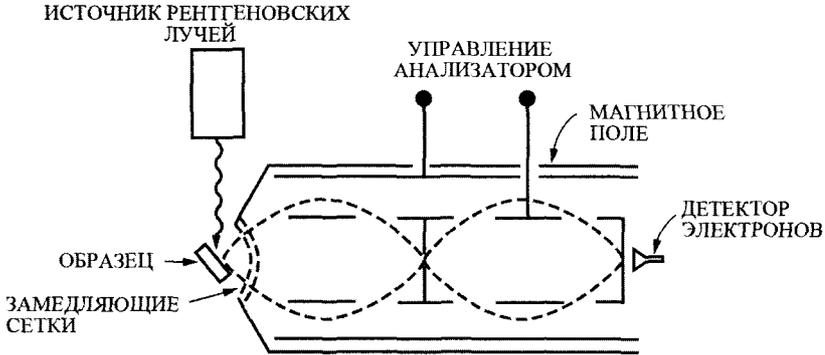
ности состояний валентной зоны большинства твердых тел. Интенсивность этих источников света высока, а ширины спектральных линий малы. В этих экспериментах энергетическое разрешение обычно ограничивается электронным анализатором, в отличие от экспериментов с рентгеновскими источниками. Исследования с помощью УФС-UPS в первую очередь направлены не на определение элементного состава, а на изучение электронных конфигураций в валентных оболочках атомов или связующих орбит электронов в твердом теле.

Использование синхротронного излучения от накопительных колец дает возможность использовать непрерывный спектр с интенсивностями, намного превосходящими интенсивность линий характеристического Рентгеновского излучения или резонансных источников света. Использование излучения синхротрона (поляризовано и с плавно изменяемой энергией фотонов) является существенным преимуществом в экспериментальной работе. Тем не менее, ограниченная доступность синхротронов снижает применимость этого источника для рутинного анализа образцов.

### 10.2.2. Электронные спектрометры

Энергия фотоэлектронов определяется по их отклонению в электростатическом или магнитном полях. Анализаторы с магнитным отклонением, подобные используемым в спектроскопии  $\beta$ -лучей или ранних РФЭС-XPS измерениях (Siegbahn et al., 1967) трудно использовать для повседневного анализа, поэтому в большинстве лабораторных систем нашли применение электростатические анализаторы. Такой анализатор работает в двух основных режимах: отклонения и отражения (зеркало). В анализаторах отклоняющего типа электроны движутся вдоль эквипотенциальных линий, а в анализаторах зеркального типа – поперек них. В анализаторе отклоняющего типа, схематично изображенного на рис. 10.5, прикладывается потенциал между двумя концентрическими секторами, и электроны проходят через анализатор без изменения энергии. В анализаторе зеркального типа электроны движутся поперек линий равного потенциала и, отражаясь от отклоняющего электрода, достигают выхода из анализатора.

Обычным типом зеркального анализатора является цилиндрический зеркальный анализатор (ЦЗА-СМА от английского cylindrical mirror analyzer), в котором входная и промежуточные щели обеспечивают прохождение пучка электронов под определенным углом так, что спектрометр имеет цилиндрическую симметрию (рис. 10.5). Отклонение электронов вызывается разностью потенциалов (устанавливаемой системой управления анализатора) между внутренним и внешним цилиндрами. Показанный на Рис. 10.5 ЦЗА-СМА является двухпроходным и фактически состоит из двух последовательно расположенных ЦЗА-СМА. Для сканирования спектра используются сферические замедляющие сетки, в то время как для того чтобы поддерживать постоянное разрешение по энергии, анализатор работает при постоянной энергии пропускания.



**Рис. 10.5.** Схема двухпроходового цилиндрического зеркального анализатора (ЦЗА-СМА), используемого в фотоэлектронной спектроскопии

Система регистрации основана на усилении сигнала с помощью электронных умножителей, выполненных, как правило, в виде канальных электронных умножителей или каналотронов. Каналотроны имеют конусообразный вход, соединенный с системой каналов в виде труб, имеющих большое продольное сопротивление, сформированных в шайбе из полупроводящего стекла с большим коэффициентом вторичной электронной эмиссии. Вдоль каждой трубы (канала) прикладывается сильное электрическое поле, и попадающие в нее электроны создают потоки вторичных электронов, которые в свою очередь, ударяясь о стенки трубы, также рождают электроны. С помощью такого устройства может быть достигнуто усиление  $10^8$ .

### 10.3. Кинетическая энергия фотоэлектронов

В фотоэлектронной спектроскопии твердых тел анализируется кинетическая энергия электронов, испущенных при облучении твердых тел моноэнергетическими фотонами с энергией  $\hbar\omega$ . Уравнение сохранения энергии имеет вид

$$\hbar\omega + E_{tot}^i = E_{kin} + E_{tot}^f(k), \quad (10.1)$$

где  $E_{tot}^i$  — полная энергия начального состояния,  $E_{kin}$  — кинетическая энергия фотоэлектрона,  $E_{tot}^f(k)$  — полная энергия системы после испускания фотоэлектронов с  $k$ -го уровня. Вкладом энергии отдачи  $E_r$  можно пренебречь (см. задачу 10.5). Только для наиболее легких атомов (H, He и Li) величина  $E_r$  существенна по сравнению с измеряемыми ширинами спектров фотоэлектронов. Энергия связи фотоэлектрона определяется как энергия, требуемая для удаления его на бес-

конечность при нулевой кинетической энергии. В РФЭС-ХПС измерениях энергия связи электрона на  $k$ -м уровне по отношению к локальному вакуумному уровню  $E_B^V(k)$  определяется как

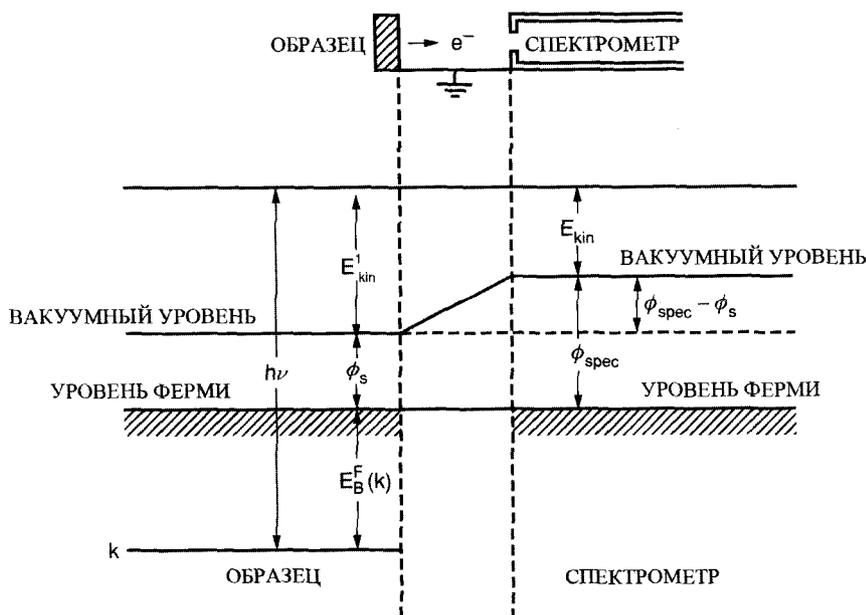
$$E_B^V(k) = E_{tot}^f - E_{tot}^i. \quad (10.2)$$

Подставляя (10.1) в (10.2), получим уравнение фотоэффекта

$$\hbar\omega = E_{kin} + E_B^V(k). \quad (10.3)$$

Энергии связи отсчитываются от условного уровня. При фотоэмиссии из газовой фазы энергии связи измеряются по отношению к вакуумному уровню. При изучении твердых тел в качестве уровня отсчета используется уровень Ферми.

В случае твердотельного образца спектрометр соединяется с ним электрическим контактом. Для металлических образцов возникающие энергетические уровни показаны на рис. 10.6. Ввиду того что образец и спектрометр находятся в термодинамическом равновесии, их электрохимические потенциалы или уровни Ферми равны. Переходя от поверхности образца в спектрометр, фотоэлектрон



**Рис. 10.6.** Схематичное изображение энергетических уровней, имеющих отношение к измерениям энергии связи. Обратите внимание на то, что проводящий образец и кожух спектрометра соединены электрическим контактом и поэтому имеют общие уровни Ферми. Налетающие фотоны с энергией  $\hbar\omega$  создают электроны с кинетической энергией  $E$  относительно вакуумного уровня образца. Электроны регистрируются спектрометром с работой выхода  $\phi_{spec}$ , так что измеренная энергия равна  $E_{kin} = E_{kin}^i - (\phi_{spec} - \phi_s)$

испытывает действие потенциала, равного разности между работой выхода спектрометра  $\phi_{spec}$  и работой выхода образца  $\phi_s$ . Таким образом, кинетическая энергия электронов на поверхности образца  $E_{kin}^l$  внутри спектрометра измеряется как  $E_{kin}^l$ :

$$E_{kin} = E_{kin}^l + (\phi_s - \phi_{spec}). \quad (10.4)$$

Как видно из рис. 10.6, энергия связи в металлическом образце может быть определена по отношению к общему уровню Ферми соотношением

$$\hbar\omega = E_B^F(k) + E_{kin} + \phi_{spec}, \quad (10.5)$$

где  $E_B^F(k)$  – энергия связи относительно уровня Ферми. Отметим, что в выражении не входит работа выхода  $\phi_s$ , но входит работа выхода спектрометра.

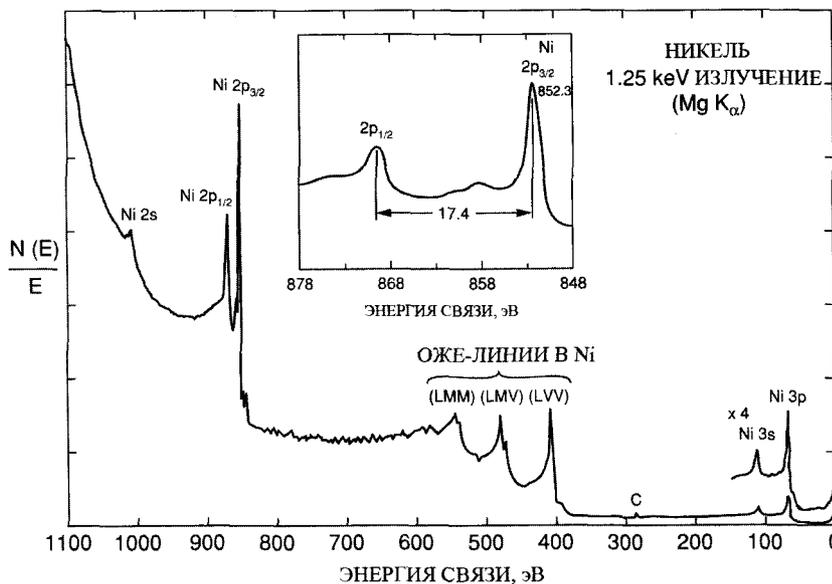
При исследовании непроводящих образцов требуется большая аккуратность из-за возможного накопления заряда на образце и неопределенности положения уровня Ферми внутри запрещенной зоны. Одним из решений проблемы является напыление тонкой пленки золота (или другого металла) на поверхность образца и использование известных атомных уровней золота для определения энергетической шкалы. Другой метод заключается в использовании хорошо заметных особенностей электронной структуры, таких как край валентной зоны, положение которого может быть определено по спектрам РФЭС-ХПС.

В дальнейшем символом  $E_B$  будет обозначаться энергия связи безотносительно к уровню отсчета. Несмотря на то, что в металлах и металлических соединениях, таких например, как силициды, наиболее часто используют уровень Ферми, для полупроводников и диэлектриков подходящего уровня отсчета не найдено. Такая неоднозначность вместе с накоплением заряда на образце указывает на то, что при получении спектров требуется аккуратность.

#### 10.4. Энергетический спектр фотоэлектронов

Главные особенности энергетического спектра фотоэлектронов, возбуждаемых рентгеновским  $Mg K_\alpha$  излучением при облучении никеля, показаны на рис. 10.7. Показанный на рисунке спектр содержит типичные острые пики и протяженные «хвосты» в разрешенном диапазоне энергий. Пики соответствуют энергиям характеристических электронов, покидающих твердое тело без процессов, приводящих к потерям энергии. «Хвосты» спектра при больших энергиях связи соответствуют электронам, претерпевшим неупругое рассеяние и потерю энергии на пути из образца и выходящим, поэтому, с меньшей кинетической энергией (кажущееся возрастание энергии связи).

Энергия линии  $Mg K_\alpha$  недостаточна для вырывания электронов из К-оболочек Ni, но достаточна для создания вакансий в L-и К-оболочках. Хорошо видны линии 2s и 2p, так же как и 3s и 3p. Наиболее четко видны линии  $2p_{1/2}$  и  $3p_{3/2}$ . Фотоэмиссия из электронных состояний p, d и f ненулевым орбитальным угловым момен-



**Рис. 10.7.** Энергетический спектр электронов, выбитых из никеля при облучении фотонами  $Mg K_{\alpha}$  с энергией 1,25 кэВ. На энергетической шкале показана энергия связи  $\hbar\omega - E_{kin}$ . Значения на вертикальной шкале, представленные в виде  $N(E)/E$ , отражают убывание восприимчивости спектрометра по закону  $1/E$  [Из книги Phi Handbook, Eden Praire, MN]

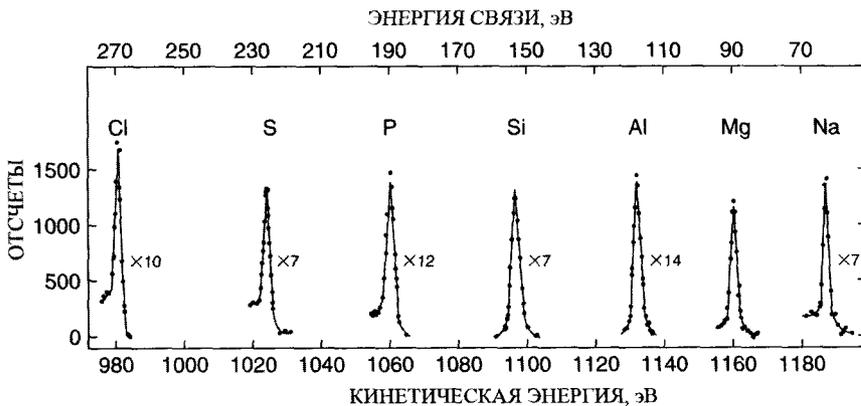
том дает спин-орбитальные дублеты, как, например, линии  $2p_{1/2} - 2p_{3/2}$ , показанные на вставке рис. 10.7. Эти две линии соответствуют конечным состояниям  $j_{\pm} = 1 + m_s = 3/2$  и  $j_{\pm} = 1 - m_s = 1/2$ . Отношение интенсивностей этих линий равно отношению  $(2j_{+} + 1)/(2j_{-} + 1)$ , которое для отношения интенсивностей линий  $p_{1/2}/p_{3/2}$  дает значение  $1 : 2$ ; для  $d_{3/2}/d_{5/2} - 2 : 3$  и для  $f_{5/2}/f_{7/2} - 3 : 4$ .

После испускания электронов из внутренних оболочек, таких как 2s и 2p электроны из L-оболочки, в оболочке остается вакансия. Эта вакансия может быть заполнена электроном из M-оболочки или валентной зоны (V), тогда как энергию унесет другой электрон M- или V-оболочки. Такой Оже-процесс снятия возбуждения преобладает для элементов с номерами, меньшими, чем  $Z \approx 35$ , более подробно описан в главе 12. Оже-линии LMM, LMV и LVV хорошо видны на спектре фотоэлектронов, приведенном на рис. 10.7. Поскольку для каждого элемента характерны свои Оже-линии, они могут быть использованы для идентификации элементов. Как и в случае фотоэлектронных линий, каждая Оже-линия сопровождается низкоэнергетичным хвостом, соответствующим электронам, потерявшим энергию на пути по выходе из образца. Энергия Оже-линии не зависит от энергии падающего фотона, тогда как энергия фотоэлектронных линий меняется с энергией налетающего фотона по линейному закону.

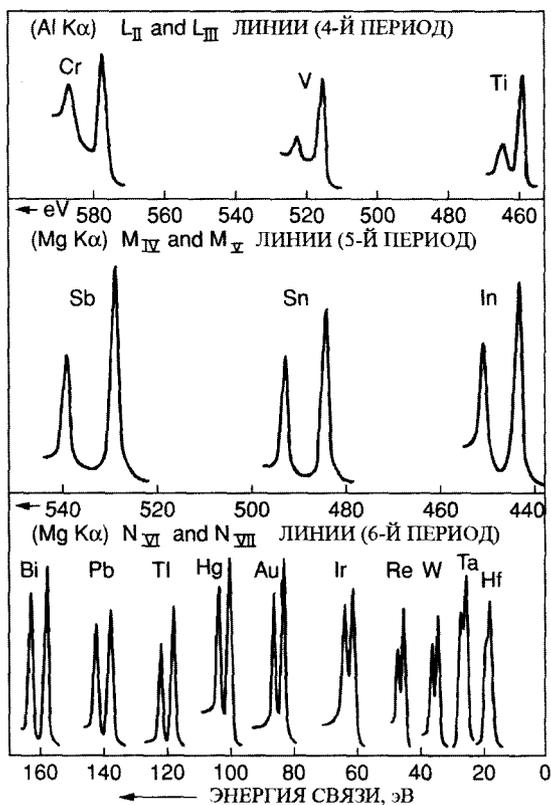
## 10.5. Энергия связи и влияние конечных состояний

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия является прямым и эффективным методом идентификации атомного состава на поверхности твердого тела. С помощью этого метода можно легко различить элементы, расположенные по соседству в периодической таблице. Энергии связи  $2sL_1$  оболочек для элементов третьей строки периодической таблицы элементов приведены на рис. 10.8. Электронные спектры в энергетическом диапазоне от 600 до 20 эВ для некоторых элементов представлены на рис. 10.9. Для каждой группы элементов хорошо заметно спин-орбитальное расщепление. Общий вид зависимости энергии связи от атомного номера показан на рис. 10.10. Энергия связи возрастает с ростом атомного номера по квадратичному закону. При энергии фотонов вблизи 1 кэВ ионизируются только внешние M- и N-оболочки для элементов с  $Z > 30$ . Данные о энергиях связи приведены в Приложении 6.

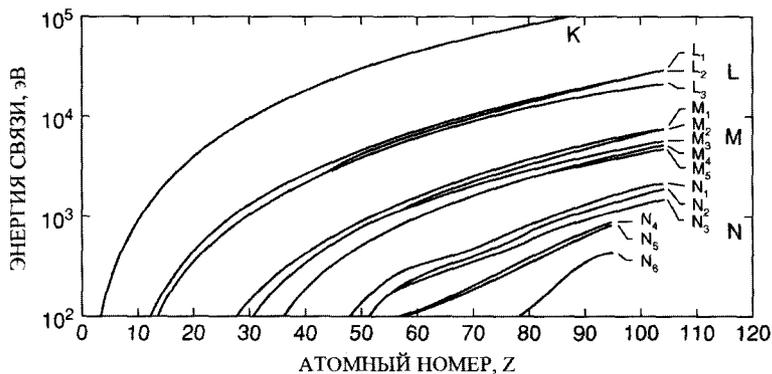
Как следует из (10.2), энергия связи в XPS измеряется как разность полной энергии в начальном и конечном состояниях системы, в которой удален один электрон. Эта энергия связи отличается от собственного значения, которое рассчитывается для атома в начальном состоянии, когда все орбитали заняты. В процессе фотоэмиссии внешние оболочки атома перестраиваются, когда удаляется внутренний электрон, из-за того, что в этом случае кулоновское притяжение положительного ядра экранируется слабее. Различие между расчетами для начального состояния с занятыми орбиталями и экспериментом может быть проиллюстрировано следующим образом: после того как связанный электрон поглощает энергию  $\hbar\omega$  фотона, он тратит часть своей энергии на преодоление кулоновского притяжения ядра, т. е. теряет кинетическую энергию. Внешние орбитали перестраиваются, понижая энергию конечного состояния и отдавая эту дополнительную энергию вылетаю-



**Рис. 10.8.** Электронные линии подоболочек  $L_1$  элементов третьего периода Периодической системы (от натрия до хлора), возбуждаемых  $K_\alpha$ -излучением (1,25 кэВ) [Siegbahn et al, 1967]



**Рис. 10.9.** Электронные спектры для большого набора элементов Периодической таблицы в диапазоне энергий связи от  $\sim 600$  эВ до  $\sim 20$  эВ. Облучение производится фотонами Mg и Al  $K_{\alpha}$  [Siegbahn et al, 1967]



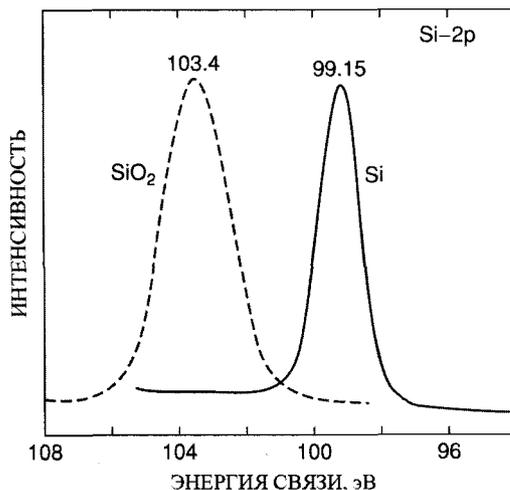
**Рис. 10.10.** Энергии связи некоторых элементов

щему электрону. Перестройка орбиталей внешних электронов в результате формирования вакансии во внутренней оболочке при испускании фотоэлектрона не обязательно приводит к основному состоянию атома с вакансией в электронной оболочке. Внешний электрон может перейти в возбужденное состояние («перераспределение» электронов) или в свободное состояние с непрерывным спектром («выход» электрона), и, таким образом, меньшая доля энергии перейдет вылетающему электрону. Переходы, создающие электроны в возбужденных конечных состояниях, приводят к появлению сателлитной структуры линии фотоэмиссии при высоких энергиях связи (меньших значениях кинетической энергии).

## 10.6. Сдвиги энергии связи – химические сдвиги

Конкретное значение энергии связи электрона в атоме некоторого элемента зависит от его химического окружения. Рассмотрим энергетический уровень внутреннего электрона. Энергия электрона во внутренней оболочке определяется кулоновским взаимодействием с другими электронами и притягивающим потенциалом ядра. Любое изменение в химическом окружении элемента будет вызывать пространственное перераспределение заряда валентных электронов данного атома и изменение потенциала, заметное для внутреннего электрона. Такое перераспределение заряда влияет на потенциал внутренних электронов и приводит к изменению их энергии связи.

На рис. 10.11 показан сдвиг энергий связи внутренних электронов в зависимости от химического окружения для 2p линии кремния. Полученная энергия связи уровня 2p кремния сдвигается более чем на 4 эВ при переходе от матрицы Si к SiO<sub>2</sub>. Существование химических сдвигов в РФЭС-XPS непосредственно ис-



**Рис. 10.11.** Химический сдвиг энергии связи линии Si 2p в кремнии и SiO<sub>2</sub>. Спектры получены с помощью Al K<sub>α</sub> излучения [Из книги Phi Handbook, Eden Prairie, MN]

пользуется в анализе материалов. Ранние работы группы из Уппсалы (Siegbahn et al., 1967) показали, что в энергиях связи внутренних электронов в молекулярных системах проявляются химические сдвиги, которые имеют простую связь с ковалентностью.

Концепция химических сдвигов основана на идее, что изменение энергии воздействует на внутренние электроны вследствие изменения вклада валентной оболочки в потенциал за счет химических связей внешних электронов. Для простоты можно считать, что валентные электроны смещаются ближе к ядру или дальше от него в зависимости от типа связи. Чем больше электроотрицательность окружающих атомов, тем больше смещение электронного заряда от центра атома и тем выше наблюдаемые энергии связи внутренних электронов. В качестве примера на рис. 10.12 показаны сдвиги энергии связи в атомах углерода в этилтрифторацетате  $C_4F_3O_2H_5$ . Каждый атом углерода имеет различное химическое окружение и дает несколько отличающуюся линию РФЭС-XPS. Сдвиги энергии связи находятся в пределах 8 эВ.

На Рис. 10.13 показан сдвиг в спектре РФЭС-XPS для Ni 2p в результате образования  $Ni_2Si$  и NiSi. Сдвиг сигнала от никеля при переходе от Ni к NiSi здесь равен 1,1 эВ. Уменьшение интенсивности пика вызвано уменьшением количества атомов никеля, содержащегося в 1 см<sup>2</sup> на глубине выхода электронов 2p по мере обогащения материала атомами кремния. Данный пример показывает, как информация об изменении стехиометрии может быть получена непосредственно из вариаций интенсивности с малыми изменениями химического сдвига.

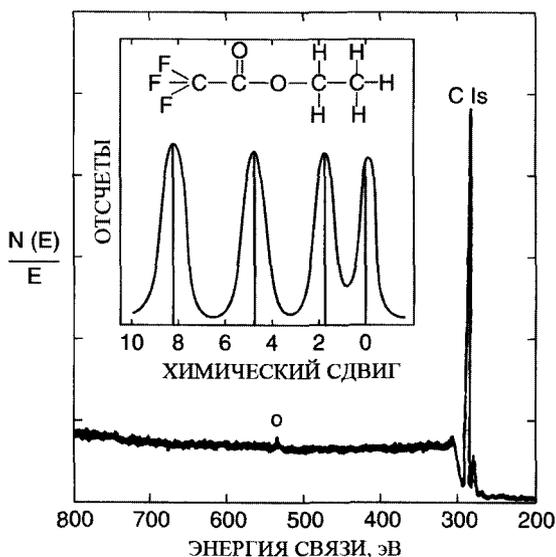
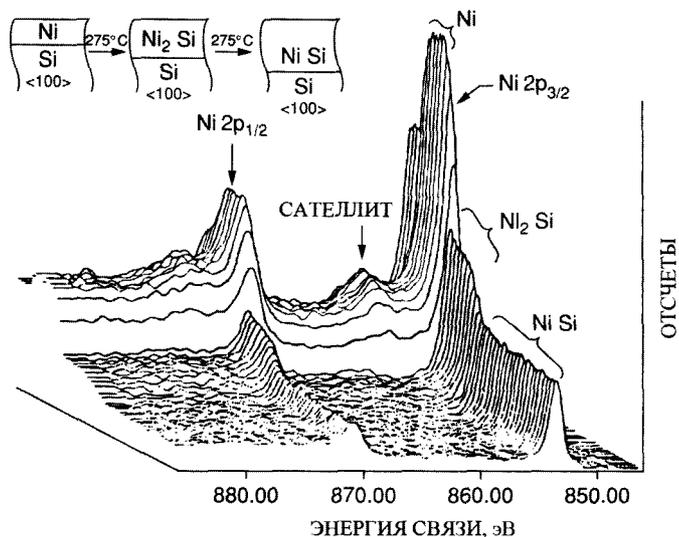


Рис. 10.12. Химический сдвиг в атоме углерода, входящем в состав трифторацетата. Четыре углеродные линии соответствуют четырем атомам углерода в молекуле [Ghosh, 1983]



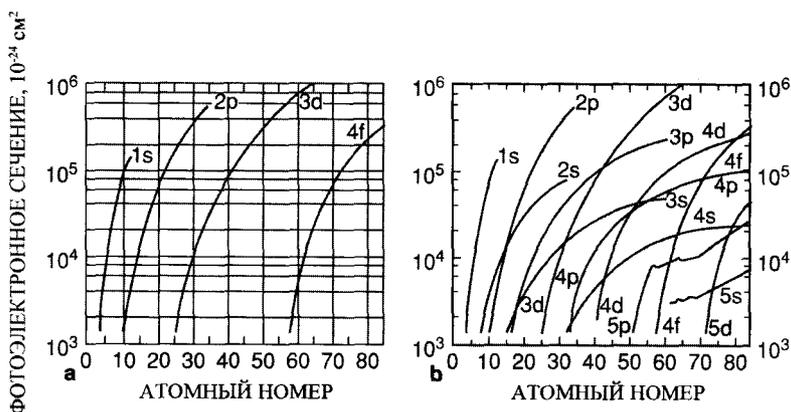
**Рис. 10.13.** Трехмерное изображение спектров рентгеновского фотопоглощения для линии Ni 2p, где время нагрева образца отложено по оси z. Спектры иллюстрируют рост плоского слоя силицидов различного состава, показанный на врезке вверху. Химические сдвиги здесь довольно малы, но на изменение состава указывает изменение интенсивности [P.J.Grunthaner, Ph.D. thesis, Caltech, 1980.]

## 10.7. Количественный анализ

Для количественного анализа интерес представляет интенсивность линий или площадь фотоэлектронного пика. Интенсивность данной линии зависит от ряда факторов, включающих поперечное сечение фотоэффекта  $\sigma$ , глубину выхода электронов  $\lambda$ , чувствительность спектрометра, шероховатость или наличие неоднородностей, а также присутствие сателлитной структуры (приводящей к уменьшению интенсивностей главного пика). Поток рентгеновского излучения по сути не ослабляется на глубинах формирования сигнала РФЭС-XPS, так как глубины поглощения рентгеновского излучения на несколько порядков превышают глубину выхода электронов. Вероятность рождения фотоэлектрона  $P_{pe}$  в k-подоболочке, приходящаяся на один падающий фотон, равна

$$P_{pe} = \sigma^k N t, \quad (10.6)$$

где  $Nt$  – число атомов, приходящихся на  $1 \text{ см}^2$  слоя толщиной  $t$ , а  $\sigma^k$  – сечение испускания фотоэлектрона из данной оболочке k. Некоторые концепции, лежащие в основе расчета фотоэлектронного сечения, рассмотрены в главе 9. На рис. 10.14 приведены фотоэлектронные сечения для различных подоболочек, рассчитанные



**Рис. 10.14.** Расчет зависимости фотоэлектронного сечения для различных подоболочек атомов с номерами  $Z$  от 1 до 80. Падающее излучение имеет энергию 1,5 кэВ; (а) наиболее часто используемые в РФС-XPS анализе оболочки; (б) полный набор подоболочек [J.N.Scofield, J. Electron Spectrosc. 8, 129, 1976.]

Скофилдом для энергии излучения, равной 1,5 кэВ, в барнах ( $1 \text{ барн} = 10^{-24} \text{ см}^2$ ). Данные расчеты демонстрируют большой разброс значений поперечного сечения, которые могут встретиться при исследовании данного материала. Экспериментальные исследования показывают, что эти сечения подчиняются показанной на рис. 10.14 зависимости от  $Z$ , но их значения могут отличаться от показанных на рисунке более, чем в два раза.

Как уже обсуждалось в главе 6, число электронов, выходящих из твердого тела без упругих соударений, уменьшается с глубиной как  $\exp(-x/\lambda)$ , где  $\lambda$  – средняя длина свободного пробега. Универсальная кривая для зависимости глубины выхода от энергии приведена на рис. 6.4. Следовательно, число атомов, приходящееся на  $1 \text{ см}^2$ , из которых может быть испущен регистрируемый фотоэлектрон, равно  $N\lambda$ , поэтому вероятность  $P_d$  рождения регистрируемого фотоэлектрона в подоболочке  $k$  в расчете на один падающий фотон определяется выражением

$$P_d = \sigma^k N \lambda. \quad (10.7)$$

Не все фотоэлектроны заданной подоболочки дают вклад в пик, соответствующий конфигурации основного состояния с единичной вакансией во внутренней оболочке. Влияние возбужденных состояний электрона должно уменьшать интенсивность этого пика. Эффективность у генерации сигнала в области пика может изменяться в пределах 0,7–0,8 для свободных атомов и, что более важно, может сильно зависеть от химического окружения.

Наконец, чувствительность приборов Т зависит от кинетической энергии  $E$  электронов, как правило, по закону  $E^{-1}$ . Например, на рис. 10.7 представлен энер-

гетический спектр фотоэлектронов  $N(E)$  в виде  $N(E)/E$ , чтобы скомпенсировать изменение эффективности пропускания.

В химическом анализе интерес представляют относительные концентрации  $n_A/n_B$  веществ А и В в образце, т. е. требуется лишь определить отношение площадей линий (отношение интенсивностей  $I_A/I_B$ ). Тогда отношение концентраций будет равно

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{I_A \sigma_B \lambda_B \gamma_B T_B}{I_B \sigma_A \lambda_A \gamma_A T_A}. \quad (10.8)$$

Если фотоэлектронные пики имеют примерно одинаковую энергию, так что  $\lambda_A \cong \lambda_B$  и  $T_A \cong T_B$  и эффективности выхода у фотоэлектронов также приблизительно равны, то отношение концентраций можно аппроксимировать выражением

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{I_A \sigma_B}{I_B \sigma_A}. \quad (10.9)$$

Данный подход предполагает, что фотоэлектроны испускаются изотропно, образцы плоские и однородные, а поверхность образцов чистая – не содержит слоя поверхностных загрязнений.

Чувствительность обнаружения следов элементов зависит от поперечного сечения поглощения элементов и фона сигнала от других элементов. При благоприятных условиях чувствительность элементного анализа в объемных образцах может достигать 1/1000. Измерения РФЭС-XPS чрезвычайно чувствительны к наличию поверхностных слоев – можно обнаружить до 0,01 монослоя элемента. Основным применением РФЭС-XPS в анализе материалов является определение химических связей в атомах в поверхностных слоях твердого тела.

## Задачи

- 10.1. (а) Сравнить табличные значения энергий связи  $E_B$  (см. Приложение 6) для уровней 1s и 2s с результатами теории Бора (1.15) для атомов с  $Z = 10, 20, 30$  и  $40$ . Может ли теория Бора использоваться как полезное приближение (с точностью в пределах 10%) для энергий связи?
- (б) Используя принцип запрета Паули и квантовые числа со спии-орбитальной связью, составить диаграмму энергетических уровней меди, основанную на значениях энергии связи в соответствии с моделью Бора. Указать число электронов на каждом уровне и проверить, что отношение чисел электронов в d-оболочке на подуровнях  $d_{3/2}$  и  $d_{5/2}$  равно 2/3.
- 10.2. Для рентгеновского излучения  $Al K_{\alpha}$ , падающего на соединение NiSi, рассчитать выходы фотоэлектронов, используя (10.8), при условии, что отношения эффективностей выхода и чувствительностей приборов равны. Для оценки сечений и глубин выхода использовать Рис. 10.14 и 6.4:
- (а) Ni 2s и Ni 2p,

- (б) Ni 2s и Ni 3s,  
 (в) Ni 2p и Si 2p.
- 10.3. Рассмотрим падение на алюминиевый образец электронов с энергией 5,41 кэВ и излучения Cr  $K_{\alpha}$ , имеющего ту же энергию.
- (а) Вычислить сечение создания вакансии электронами (6.11) и фотонами (Ф. 9.37) на К-оболочках Al.
- (б) Рассчитать диапазон энергий электронов (Ф. 6.25) и линейный коэффициент поглощения (9.35). Сравнить рассчитанную величину массового коэффициента поглощения с величиной, приведенной в Приложении 8.
- (в) Чему равна энергия фотоэлектронов в К-оболочке? Рассчитать глубину выхода  $\lambda$  [6.20)] и сравнить ее с величиной, получаемой из рис. 6.4.
- 10.4. Рассчитать отношение выходов фотоэлектронов от оболочек 2s и 3s при падении излучения Al  $K_{\alpha}$  на медь, основываясь только на сечениях (Рис. 9.15) и глубинах выхода.
- 10.5 Оценить сдвиг энергии связи между свободным атомом Li ( $Z = 3$ ) и в составе соединения LiF следующим образом (атом Li имеет электронную конфигурацию  $1s^2 2s^1$ ):
- (а) вычислить вероятность нахождения 2s-электрона внутри орбиты 1s, т. е. рассчитать

$$\Delta q = \int_{r=0}^{r=a_0/Z} \psi_{2s}^2 r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi,$$

где  $\psi_{2s}$  – водородоподобная волновая функция (см. главу 9) и  $a_0/Z$  – боровский радиус оболочки 1s. (Отметим, что  $0 < \Delta q < 1$ .)

- (б) оценить энергию связи оболочки 1s в атоме, используя модель Бора с  $Z_{\text{eff}}^{\text{Li}} = Z - \Delta q$ .
- (в) в LiF внешний электрон находится на атоме фтора. Исходя из предположения, что электрон 2s в LiF не дает вклад в экранировку 1s, оценить сдвиг энергии связи, используя модель Бора.

## Литература

Атомная физика и квантовая механика

1. E. E. Anderson, *Modern Physics and Quantum Mechanics* (W. B. Saunders, Philadelphia, 1971).
2. J. D. McGervey, *Introduction to Modern Physics* (Academic Press, New York, 1971).
3. F. K. Richtmyer, E. H. Kennard, and J. N. Cooper, *Introduction to Modern Physics*, 6th ed. (McGraw Hill Book Co., New York, 1969).
4. L. I. Schiff, *Quantum Mechanics*, 3rd ed. (McGraw-Hill Book Co., New York, 1968).
5. R. L. Sproull and W. A. Phillips, *Modern Physics*, 3rd ed. (John Wiley and Sons, New York, 1980).

6. P. A. Tipler, *Modern Physics* (Worth Publishers, New York, 1978).
7. R. T. Weidner and R. L. Sells, *Elementary Modern Physics*, 3rd ed. (Allyn and Bacon, Boston, MA, 1980).

#### Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

1. D. Briggs, Ed., *Handbook of X-ray and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy* (Heydon and Son, London, 1977, 1978).
2. D. Briggs and M. P. Seah, *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy* (John Wiley and Sons, New York, 1983).
3. M. Cardona and L. Ley, Eds., *Photoemission in Solids I and II, Topics in Applied Physics*, Vols. 26 and 27 (Springer-Verlag, New York, 1978 and 1979).
4. T. A. Carlson, *Photoelectron and Auger Spectroscopy* (Plenum Press, New York, 1975).
5. G. Ertl and J. Koppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry* (Verlag Chemie International, Weinheim, 1974).
6. P. K. Ghosh, *Introduction to Photoelectron Spectroscopy* (Wiley-Interscience Publishers, New York, 1983).
7. H. Ibach, Ed., *Electron Spectroscopy for Surface Analysis, Topics in Current Physics*, Vol. 4 (Springer-Verlag, New York, 1977).
8. K. D. Sevier, *Low Energy Electron Spectrometry* (Wiley-Interscience Publishers, New York, 1972).
9. K. Siegbahn, C. N. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S. E. Karlsson, I. Lindgren, and B. Lindberg, *ESCA, Atomic, Molecular, and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy* (Almqvist and Wiksells, Uppsala, Sweden, 1967).

## ГЛАВА 11

### Излучательные переходы и электронный микроанализ

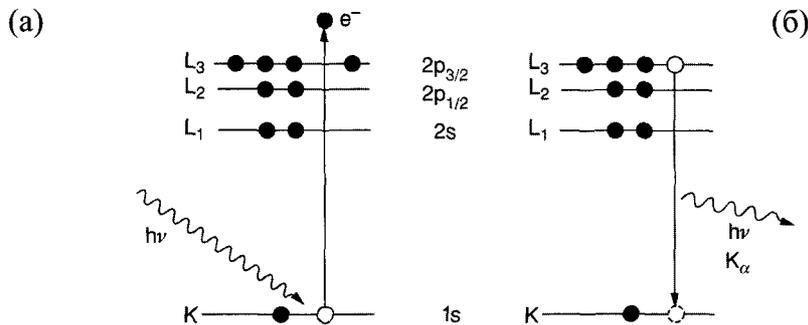
#### 11.1. Введение

В предыдущих главах было вычислено поперечное сечение образования вакансий во внутренних оболочках при облучении рентгеновским излучением (поперечное сечение фотоэффекта, глава 9) и быстрыми электронами (поперечное сечение ударной ионизации, глава 6). Созданная вакансия может быть заполнена электроном с внешней оболочки. Такой переход электронов может сопровождаться излучением фотона, называемым *спонтанным излучением*. В данной главе рассматриваются энергии рентгеновских переходов и рассчитываются скорости излучательных переходов. Для скорости излучательного перехода из начального состояния  $i$  в конечное состояние  $f$  будем использовать следующую формулу (получена в главе 9):

$$W = \frac{4}{3} \frac{(\hbar\omega_{f_1})^3}{(\hbar c)^3} \frac{(e^2)^2}{\hbar} |\langle \psi_f | \mathbf{r} | \psi_i \rangle|^2, \quad (11.1)$$

где  $\hbar\omega_{f_1} = E_B^i - E_B^f$  — энергия испущенного излучения,  $E_B$  — энергия связи в начальном или конечном состояниях. Скорость перехода резко возрастает с увеличением энергии фотона или, при заданной энергии перехода, с увеличением  $Z$ . Вычисление матричного элемента показывает, что для некоторых из переходов  $W = 0$ , что позволяет вывести правила отбора. Эти соображения используются при описании электронного микроанализа, в котором бомбардировка твердого тела пучком электронов приводит к испусканию рентгеновского излучения с характеристическими энергиями различных атомов. Относительные преимущества возбуждения рентгеновского излучения протонами обсуждается в разделе 11.9.

Рассмотрим возбужденный атом, имеющий вакансию в К- или L-оболочке. Прямым способом снятия возбуждения является переход электрона из заселенного состояния на незаселенную оболочку (дырку) с испусканием рентгеновского излучения, как показано на рис. 11.1 для перехода  $L_3$  на К-оболочку ( $K_{\alpha 1}$ -излучение).



**Рис. 11.1.** Схема процессов взаимодействия фотонов с атомами, (а) поглощение фотона, при котором испускается электрон с энергией  $E$ , равной  $E = \hbar\omega - E_B$ , где  $E_B$  – энергия связи электрона в оболочке; (б) испускание рентгеновского фотона, при котором электрон из L-оболочки совершает переход, заполняя вакансию в K-оболочке

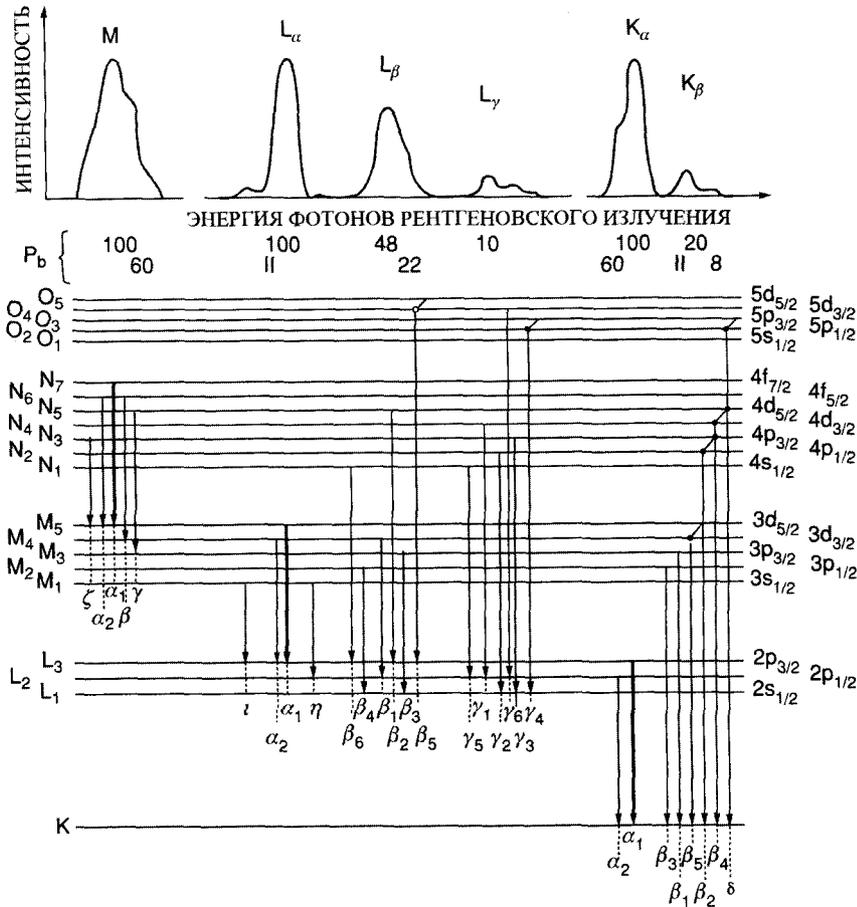
Испускание рентгеновского излучения обусловлено, главным образом, дипольными переходами, и правила отбора для электронных переходов определяются условиями  $\Delta l = \pm 1$ ,  $\Delta j = 0, \pm 1$ ; энергия излучения определяется разностью энергий связи:

$$\hbar\omega(K_\alpha) = E_B^K - E_B^{L_3} = h\nu. \quad (11.2)$$

## 11.2. Обозначения в рентгеновской спектроскопии

Стрелки на рис. 11.2 показывают разрешенные переходы в атоме и их обычно используемые обозначения. Например, переход  $K - L_3$ ,  $K_{\alpha 1}$ -линия, является одним из переходов, в котором начальная вакансия находится на K-оболочке, а конечная – на L-оболочке. Несмотря на то что энергетические уровни принадлежат атому целиком, при описании атомных уровней используются одноэлектронные квантовые числа  $n$ ,  $l$ ,  $j$ , как показано на рис. 11.2. Из рисунка видно, что состояния, имеющие одинаковые значения чисел  $n$  и  $l$ , но разные значения  $j$  ( $= 1 \pm 1/2$ ), хорошо отделены друг от друга.

На рис. 11.2 также показаны основные рентгеновские переходы для атома Рb. В верхней части рисунка указаны отношения интенсивностей, где для K-линий за 100 принята интенсивность  $K_{\alpha 1}$ -линии, а для L-линий за 100 принята интенсивность  $L_{\alpha 1}$ -линии и т. д. Сильные переходы подчиняются дипольным правилам отбора. Соотношения интенсивностей и положения линий служат своего рода «отпечатками пальцев» для идентификации элемента.



**Рис. 11.2.** Основные рентгеновские переходы и их общепринятые обозначения. В верхней части рисунка показаны относительные интенсивности различных линий, которые формируют спектр характеристического рентгеновского излучения атомов свинца [F.Folkmann в Thomas and Cachard, 1978.]

### 11.3. Дипольные правила отбора

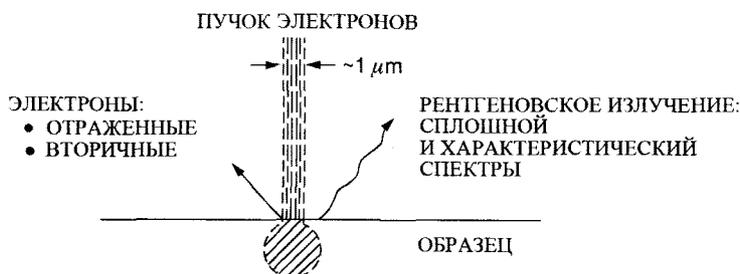
Формула для вероятности перехода (11.1) содержит матричный элемент  $\langle \psi_f | r | \psi_i \rangle$ , называемый *дипольным матричным элементом*. Если эта величина равна нулю, то это означает, что переход между определенным начальным состоянием  $\psi_i$  и конечным состоянием  $\psi_f$  запрещен. В принципе фотон можно рассматривать как частицу с угловым моментом. Поэтому для того чтобы угловой момент, а также энергия сохранялись, разрешенными являются переходы с изменением орбитального момента на единицу,  $\Delta l = 1$ . Такие правила отбора ( $\Delta l = \pm 1, \Delta j = 0$ ,

$\pm 1$ ) приводят к упрощенному виду рентгеновских спектров. Эти дипольные разрешенные переходы показаны на рис. 11.2 вместе с несколькими слабыми линиями, возникающими вследствие тех переходов, которые запрещены в дипольном приближении, но разрешены для магнитных и квадрупольных переходов.

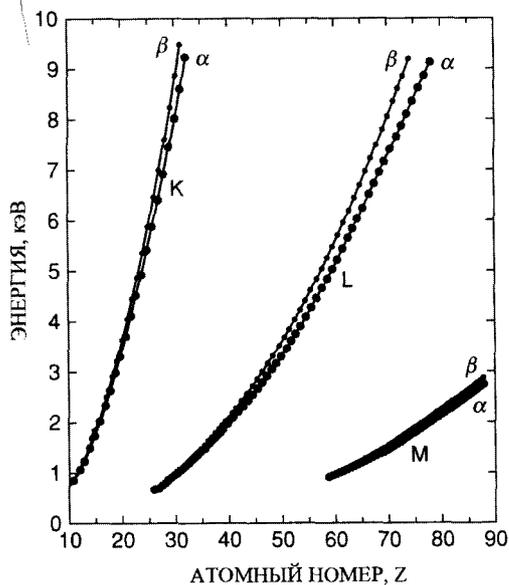
#### 11.4. Электронный микроанализ

Регистрация и измерение характеристического рентгеновского излучения для материалов, возбуждаемых быстрыми электронами, лежат в основе электронного микроанализа. Основной чертой электронного микроанализа (рис. 11.3) является локализация возбуждения в малой области на поверхности образца с помощью сфокусированного электронного пучка. Возбуждаемый электронами объем образца имеет размер порядка микрометра, поэтому данная методика анализа часто называется электронным микроанализом (ЭМА или ЕМА, от англ. Electron Microprobe Analysis). Поверхность сканируют электронным пучком, получая в виде изображения распределение компонентов материала по поверхности.

При анализе материалов важны всего несколько линий, это главным образом линии  $K_\alpha$  и  $K_\beta$ , а также линии L-серия ( $L_\alpha$ -,  $L_\beta$ - и  $L_\gamma$ -линии). Энергии K- и L-серий линий приведены в приложениях. Энергии наиболее важных характеристических линий представлены на рис. 11.4. В зависимости от типа используемого детектора анализ рентгеновских спектров обычно проводят в виде распределения либо по энергии, либо по длинам волн. Наиболее удобной формой анализа является режим спектроскопии с дисперсией по энергии СДЭ (EDS от англ. Energy Dispersive Spectroscopy) с использованием Si(Li) детектора, принцип работы которого подобен твердотельному детектору заряженных частиц, описанному в главе 3. Падающее рентгеновское излучение рождает фотоэлектроны, которые, в конечном счете, отдают свою энергию на образование электронно-дырочных пар. Число пар пропорционально энергии налетающего фотона. При приложении напряжения создается импульс тока с амплитудой, пропорциональной числу пар. В результа-

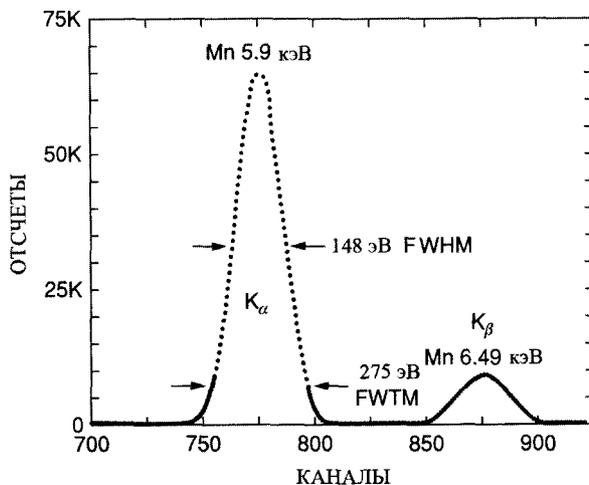


**Рис. 11.3.** Взаимодействие электронного пучка с твердым телом. Падающие электроны создают вакансии на внутренних оболочках на глубинах в несколько микрометров

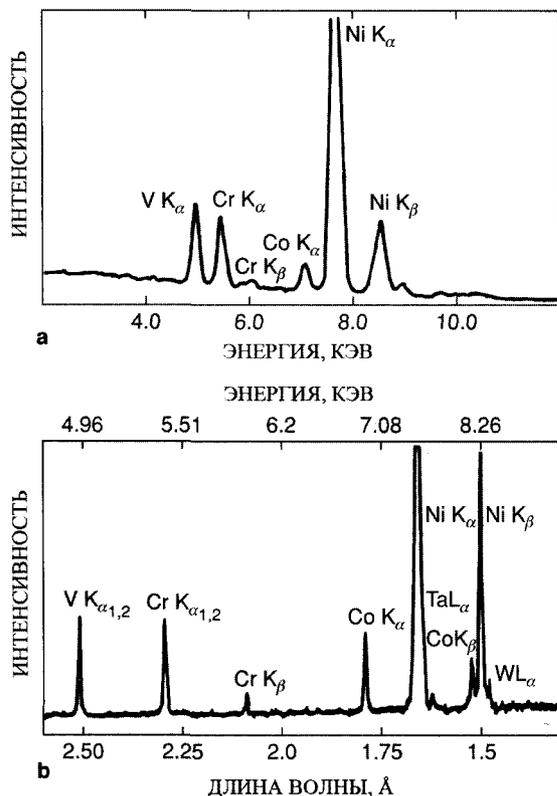


**Рис. 11.4.** Зависимость энергии  $E$  линий  $K_{\alpha}$ ,  $K_{\beta}$ ,  $L_{\alpha}$ ,  $L_{\beta}$  и  $M_{\alpha}$  рентгеновского излучения атомов различных химических элементов от атомного номера

те формируется спектр рентгеновского излучения в широком диапазоне энергий квантов с разрешением по энергиям около 150 эВ. Такой спектр рентгеновского  $K$ -излучения, полученный для Mn с помощью детектора на Si(Li), показан на рис. 11.5. Линии  $K_{\alpha}$  и  $K_{\beta}$  ясно разрешимы. Полная ширина на половине максимума ли-



**Рис. 11.5.** Спектры рентгеновского излучения марганца, измеренные с помощью твердотельного детектора Si(Li) с дисперсией по энергии. Линия  $K_{\alpha}$  соответствует энергии 5,89 кэВ, а линия  $K_{\beta}$  – энергии 6,49 кэВ. Разрешение детектора, полная ширина на половине максимума, равно 148 эВ



**Рис. 11.6.** Рентгеновские спектры никелевого сплава с дисперсией по энергии (а) и дисперсией по длинам волн (б). Спектр с дисперсией по энергиям получен с помощью твердотельного детектора Si[Li], спектр с дисперсией по длинам волн – с помощью дифракции на кристалле LiF. [Goldstein et al., 1978.]

нии  $K_{\alpha}$  (148 эВ) определяется разрешением детектора. Разрешение в свою очередь определяется статистическими вариациями, связанными с процессом создания электронно-дырочных пар. Более высокое разрешение достигается с помощью методики дисперсии по длинам волн, однако при этом снижается эффективность.

Спектроскопия с дисперсией по длине волны СДВ (WDS от англ. Wavelength Dispersive Spectroscopy) использует дифракцию рентгеновского излучения на кристаллическом анализаторе; только та часть рентгеновского излучения, которое удовлетворяет условию Брэгга ( $n\lambda = 2d\sin\theta$ ), отражается с усилением и попадает на детектор. На детектор могут попадать благодаря дифракции также и отражения более высокого порядка для данной длины волны. Длины отраженных волн  $\lambda$ ,  $\lambda/2$ ,  $\lambda/3$ ,... соответствуют отражениям первого, второго и третьего порядка. На рис. 11.6

показаны спектры, полученные при анализе состава никелевого сплава на установках с дисперсией по энергии и дисперсией по длине волны. Установка с дисперсией по длине волны имеет энергетическое разрешение ( $\sim 5$  эВ), позволяющее разрешать близко расположенные линии.

С помощью установки с дисперсией по энергии возможно перекрытие откликов от различных элементов, если энергии рентгеновского излучения близки. Линия  $K_{\alpha}$  элемента  $Z$  располагается близко к линии элемента  $Z-1$  или  $Z-2$ , например для Вг и Rb. Как видно из рис. 11.6б, L-переход для таллия располагается близко к K-переходу никеля; однако установка с дисперсией по длинам волн позволяет легко выявлять компоненту Та в материале. Перекрытия линий могут осложнить анализ образцов, имеющих в своем составе много элементов.

Сдвиги в величине энергии, обусловленные химическими связями, обнаруживаемые с помощью фотоэмиссии (РФЭС-ХПС), обычно с трудом детектируются с помощью рентгеновского анализа, поскольку рентгеновское излучение обусловлено переходом между двумя уровнями, которые смещаются в одном и том же направлении вследствие этих химических связей. Смещения длин волн в сторону как более длинных, так и более коротких наблюдаются в рентгеновских спектрах, получаемых с очень высоким разрешением, для различных элементов, находящихся в химических соединениях.

В рентгеновской спектроскопии, как и в большинстве других случаев, связанных с атомными переходами, понятие энергетической ширины (ширины линии) зависит от времени жизни вакансии в электронной оболочке. Эта фундаментальная ширина определяется происходящими атомными процессами и является той минимальной энергетической шириной, которая могла бы наблюдаться детектором с высоким разрешением. В соответствии с принципом неопределенности

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar. \quad (11.3)$$

Для атомных уровней энергии можно положить  $\Delta t = \tau$ , где  $\tau$  равняется среднему времени жизни возбужденного состояния. Среднее время жизни определяется излучательными или Оже-переходами. Поэтому

$$\Delta E \cong \frac{\hbar}{\tau}. \quad (11.4)$$

Уширение, определяемое временем жизни, может достигать величины 10 эВ для L-оболочек и более 100 эВ для K-оболочек элементов с большим  $Z$ . Эти ширины являются следствием заполнения вакансий на внутренних электронных оболочках внешними электронами на временах порядка  $10^{-16}$  с.

## 11.5. Скорости переходов для спонтанного излучения

Скорость спонтанного перехода электрона из начального состояния  $i$  в конечное состояние  $f$  равна

$$W = \frac{4}{3} \frac{e^2}{\hbar} \left( \frac{\omega_{f_1}}{c} \right)^3 |\langle \psi_f | \mathbf{r} | \psi_i \rangle|^2, \quad (11.5)$$

где  $e^2 = 1,44$  эВ нм,  $c$  – скорость света,  $\hbar\omega_{f_1}$  – энергия излучаемого фотона,  $\psi_i$  и  $\psi_f$  – волновые функции начального и конечного состояния соответственно. Это выражение можно переписать в виде

$$W = 0,38 \cdot 10^{18} \cdot (\hbar\omega)^3 \cdot |\langle \psi_f | \mathbf{r} | \psi_i \rangle|^2$$

в обратных секундах, где  $\hbar\omega$  выражено в кэВ, а матричный элемент  $\langle \psi_f | \mathbf{r} | \psi_i \rangle$  имеет размер  $(0,01 \text{ нм})^2$ . Типичное значение  $W$  равно  $10^{15} \text{ с}^{-1}$  для переходов на К-оболочку атомов для элементов, расположенных в середине Периодической таблицы. Эта формула выводится с помощью рассмотрения вероятности перехода с поглощением кванта в электромагнитном поле и коэффициентов Эйнштейна, описывающих баланс между поглощением фотонов и их излучением при вынужденных и спонтанных переходах (см. раздел 9.10).

## 11.6. Скорость перехода для $K_\alpha$ -излучения никеля

Проиллюстрируем использование (11.5) непосредственным расчетом скорости перехода в одном частном случае. Отправной точкой является формула для скорости перехода

$$W = \frac{4}{3} \frac{\omega^3 e^2}{\hbar c^3} |\langle \psi_f | \mathbf{r} | \psi_i \rangle|^2.$$

В первом приближении  $\langle \psi_f | \mathbf{r} | \psi_i \rangle \sim a_0/Z$ . Волновые функции  $\psi_i$  и  $\psi_f$  принимают конечные значения только для значений  $|\mathbf{r}| \lesssim a_0/Z$ , где  $a_0$  – радиус Бора, равный 0,053 нм. Следовательно,

$$W = \frac{4}{3} \frac{\omega^3 e^2 a_0^2}{\hbar c^3 Z^2}. \quad (11.6)$$

Энергия перехода  $\hbar\omega$  для переходов  $2p \rightarrow 1s$  в водородоподобных атомах равна  $10,2 Z^2$  (эВ) [т. е.  $\hbar\omega = 13,6(1 - 1/n^2)Z^2$ , где  $n = 2$ ]. Поэтому вероятность перехода пропорциональна  $Z^4$ :

$$W \propto Z^4. \quad (11.7)$$

Данная зависимость будет сохраняться также и при более строгом рассмотрении проблемы. Можно получить простую оценку величины  $W$ . Она часто дается в единицах эВ/ $\hbar$ . Поэтому перепишем (11.6) в виде

$$W = \frac{4}{3} \frac{1}{\hbar} (\hbar\omega)^3 \left( \frac{e^2}{\hbar c} \right)^3 \left( \frac{a_0}{e^2} \right)^2 \frac{1}{Z^2}, \quad (11.8)$$

(отметим, что  $e^2/\hbar c = 1/137$  и  $e^2/a_0 = 27,2$  эВ). Рассмотрим  $K_\alpha$ -переходы в никеле ( $Z = 28$ ,  $\hbar = 7,5 \cdot 10^3$  эВ). Таким образом,

$$W = \frac{0,38 \text{ эВ}}{\hbar}.$$

Поскольку свой вклад в излучательный процесс дают шесть 2р-электронов атома никеля, то

$$W = \frac{2,3 \text{ эВ}}{\hbar}.$$

Подходящим значением является  $W = 0,551$  эВ/ $\hbar$ . Отличие в 4 раза является приемлемым для грубой оценки. В единицах времени, используя подходящее значение,  $W = 8,3 \cdot 10^{14}$  с<sup>-1</sup> или

$$\frac{1}{W} = 1,2 \cdot 10^{-15} \text{ с}.$$

Подробный вывод вероятности перехода приводится в разделе 11.9.

Энергетическая ширина  $\Gamma$  атомного состояния связана со средним временем жизни  $\tau$  состояния через соотношение неопределенности Гейзенберга

$$\Gamma \tau = \hbar. \quad (11.9)$$

В предыдущем разделе была сделана оценка для излучательного вклада в ширину, а точнее – вероятность релаксации возбуждения (в единицах времени) для перехода 2р  $\rightarrow$  1s как

$$W_{rad} = \frac{\Gamma_{rad}}{\hbar}. \quad (11.10)$$

Ширина состояния определяется совокупностью всех процессов, которые дают вклад в конечное время жизни:

$$\Gamma = \Gamma_{rad} + \Gamma_{nonrad}, \quad (11.11)$$

где  $\Gamma_{rad}$  представляет все излучательные переходы, которые дают вклад во время жизни (т. е. испускание рентгеновского излучения), а в  $\Gamma_{nonrad}$  показывает вклад всех безызлучательных переходов (т. е. Оже-излучение). Вероятность излучательной релаксации возбуждения равна  $\Gamma_{rad}/(\Gamma_{rad} + \Gamma_{nonrad})$  и называется *флуоресцентным выходом*  $\omega_x$  (см. раздел 11.3). Для состояния, определяемого К-вакансией, в атоме с  $Z > 40$  преобладают излучательные процессы:  $\Gamma_{nonrad} \ll \Gamma_{rad}$ . В приближении водородоподобного атома

$$\Gamma = \frac{4}{3} (\hbar\omega)^3 \left(\frac{e^2}{\hbar c}\right)^3 \left(\frac{a_0}{e^2}\right)^2 \frac{0,74}{Z^2} \cdot 6, \quad (11.12)$$

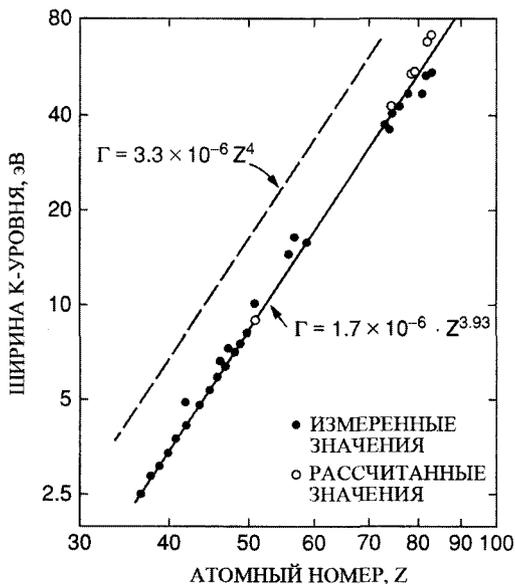
где дополнительный множитель 6 учитывает наличие шести 2р-электронов. Отметим, что в рамках водородоподобной модели энергия перехода 2р  $\rightarrow$  1s определяется выражением

$$\hbar\omega = 13,6 \cdot \left(1 - \frac{1}{4}\right) Z^2 \quad (11.13)$$

или

$$\Gamma = 3,3 \cdot 10^{-8} \cdot Z^4 \text{ (эВ)}. \quad (11.14)$$

Этот результат всего в  $\sim 2$  раза больше, чем экспериментальная величина, показанная на рис. 11.7. Отметим, что зависимость  $Z^4$  близка к экспериментально наблюдаемой.



**Рис. 11.7.** Зависимость ширины К-уровня от атомного номера. Штриховой линией показана теоретически рассчитанная зависимость (11.14). Сплошная линия отображает эмпирическую подгонку под измеренные точки [W.Vambynek et al., 1972.]

## 11.7. Электронный микроанализ: количественные данные

Электронный микроанализ используется для идентификации элементов и получения количественных данных об элементном составе. В принципе могут быть исследованы все элементы с атомным номером больше, чем у бериллия, но на практике методика применяется для атомов с номерами приблизительно  $Z > 10$ . Минимальный предел чувствительности при регистрации элементов составляет 50–100 ppm (частиц на миллион), за исключением элементов с малыми  $Z$  (меньшими, чем у магния), для которых регистрируемые концентрации несколько превышают 0,1 ат. %.

При наличии соответствующих калибровочных данных количественный анализ концентрации данного элемента может быть выполнен с точностью около 1%.

Простейшая процедура состоит в измерении выхода  $Y_p$  от данного элемента на длине волны  $\lambda_p$ , вычитании фона  $Y_b$  и определении отношения  $K$ , скорректированного выхода из образца к стандартному значению  $Y_p^s - Y_b^s$ , где фон  $Y_b$  обусловлен тормозным излучением (см. раздел 6.11). Используя такое определение, имеем

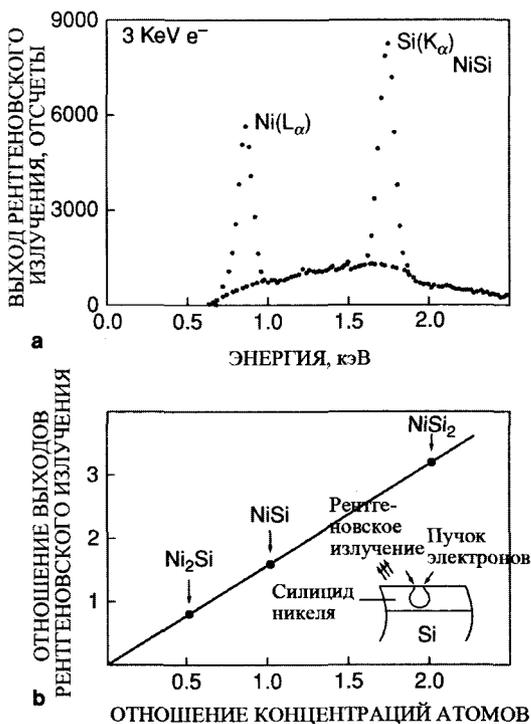
$$K = \frac{Y_p - Y_b}{Y_p^s - Y_b^s} \quad (11.15)$$

Концентрация  $c_A$  элемента А определяется через концентрацию  $c_A^s$  в стандартном образце с помощью соотношения

$$c_A = c_A^s K \quad (11.16)$$

в случае, когда стандартный и исследуемый образцы подвергаются воздействию идентичных электронных пучков, а условия регистрации рентгеновского излучения и атомный состав в образце и стандарте близки, для того чтобы эффекты поглощения излучения были эквивалентны.

Часто необходимо знать отношение концентраций  $c_A/c_B$  двух элементов в объеме или в тонкой пленке образца. В этом случае полезно получить калибровочную кривую, связывающую отношения пиковой интенсивности с отношениями атомных концентраций. Пример такой процедуры показан на Рис. 11.8, где приведены линии Ni  $L_\alpha$  и Si  $K_\alpha$ , а также отношение выходов в зависимости от измеренного



**Рис. 11.8.** (а) Энергетические спектры рентгеновского излучения при бомбардировке силицида никеля электронами с энергией 3 кэВ; (б) отношение выходов Рентгеновского излучения известного отношения концентраций атомов для различных силицидов никеля

атомного отношения Si/Ni в стандартных образцах силицида никеля, состав которых определен с помощью обратного резерфордского рассеяния. Энергия электронов в пучке была довольно мала (см. значения пробегов электронов, Глава 6), поэтому глубина проникновения электронов была ограничена слоем силицида и возбуждение Рентгеновского излучения в кремниевой подложке было минимальным.

### 11.7.1. Количественный анализ

Определение абсолютной концентрации элемента в неизвестной матрице представляет собой сложную проблему. Рассмотрим вначале выход рентгеновского излучения  $Y_x$ , возникающего в тонком слое толщиной  $\Delta t$  на глубине  $t$  в образце:

$$Y_x(t) = N\Delta t\sigma_e(t)\omega_x e^{-\mu t/\cos\theta} I(t)\eta \frac{d\Omega}{4\pi}, \quad (11.17)$$

где

- $N$  – число атомов в единице объема;
- $\sigma_e(t)$  – сечение ионизации на глубине  $t$ , где частица имеет энергию  $E$ ;
- $\mu$  – коэффициент поглощения рентгеновского излучения;
- $\omega_x$  – флуоресцентный выход;
- $\theta$  – угол детектирования;
- $\eta d\Omega$  – эффективность и телесный угол детектора;
- $I(t)$  – интенсивность электронного пучка на глубине  $t$ .

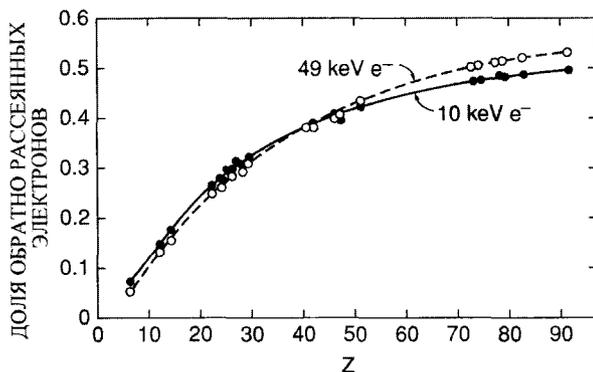
Полный наблюдаемый выход  $Y$  дается выражением

$$Y = \int_{t=0}^R Y(t) dt + \text{вторичная флуоресценция}, \quad (11.18)$$

где  $R$  – длина пробега электрона, а второй член включает влияние вторичной флуоресценции, возникающей вследствие поглощения рентгеновского излучения большой энергии (генерируемого другими тяжелыми атомами внутри матрицы), и переизлучение рассматриваемого рентгеновского излучения.

В (11.17) принимается во внимание, что: 1) в зависимости от глубины проникновения в образец из-за изменения поперечного сечения взаимодействия вследствие изменения энергии электронов и 2) по мере прохождения электронов ослабление пучка  $I(t)$  из-за влияния обратного рассеяния.

Ослабление пучка может оказаться на удивление большим. На рис. 11.9 показана доля обратного рассеяния как функция от  $Z$  для двух различных энергий падающих электронов. Доля обратно рассеянных электронов почти не зависит от энергии.



**Рис. 11.9.** Изменение доли обратно рассеянных электронов с ростом атомного номера при  $E_0 = 10 \text{ кэВ}$  и  $E_0 = 49 \text{ кэВ}$ . [Goldstein et al., 1981]

### 11.7.2. Поправочные множители

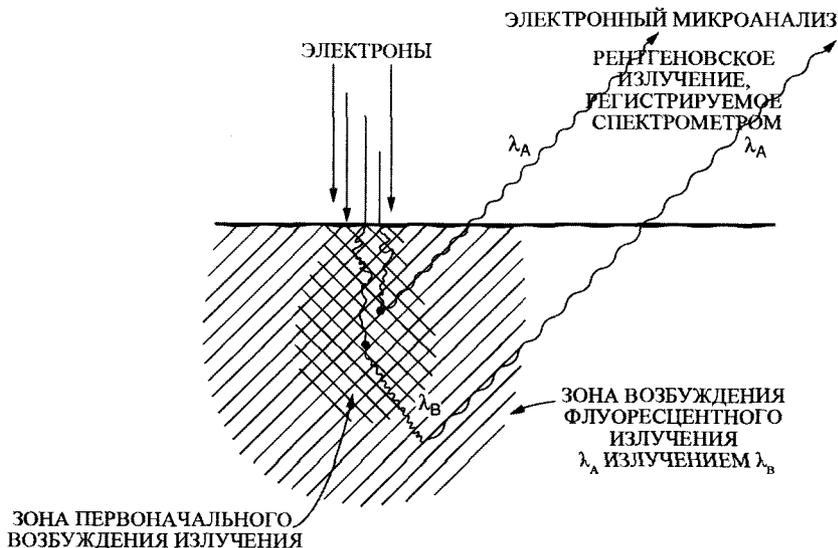
На практике при определении состава (11.7) и (11.18) не применяются в явном виде, скорее используется сравнение выхода Рентгеновского излучения из неизвестного образца и из стандартного. Однако даже в этих условиях необходимо делать поправки, поскольку многие множители в (11.17) зависят от матрицы. Широкие исследования в области микроанализа дали начало подходу, основанному на эмпирических поправочных множителях, учитывающих эффекты, зависящие от матрицы.

Некоторое представление о поправочных множителях, используемых в количественном анализе, можно получить, рассмотрев процедуру определения концентрации  $C_A$  элемента  $A$  в сплаве из отношения  $K$  интенсивностей рентгеновского излучения от исследуемого образца и от стандартного, составленного из элемента  $A$ . Используется выражение вида (Birks, 1979; Goldstein, 1981)

$$C_A = KZAF, \quad (11.19)$$

где  $Z$  – поправочный множитель на атомный номер;  $A$  – поправочный множитель на поглощение;  $F$  – поправочный множитель на флуоресценцию. Эти поправки связаны с тремя главными эффектами, возникающими из-за различия характеристик исследуемого и стандартного образцов по отношению к взаимодействию с электронами и рентгеновским излучением. Поправка на атомный номер  $Z$  отражает тот факт, что возбуждение первичного рентгеновского излучения в образцах не возрастает линейно с ростом концентрации. Доля падающих электронов, которые испытывают обратное рассеяние, и объем образца, в котором возникает рентгеновское излучение, зависят от состава образца. Поправка на поглощение  $A$  необходима для учета того, что коэффициент поглощения, т. е. ослабления выходящего рентгеновского излучения, будет различным в исследуемом и стандартном образ-

цах. Флуоресцентный поправочный коэффициент  $F$  отвечает за возбуждение вторичного рентгеновского излучения элемента  $A$ , возникающего из-за возбуждения флуоресценции рентгеновским излучением от другого элемента (рис. 11.10). Данный эффект наиболее сильно проявляется, когда возбуждающее излучение имеет энергию, несколько превышающую энергию связи, соответствующую измеряемой линии, т. е. вблизи максимума поперечного сечения поглощения. Например, в



**Рис. 11.10.** Схематическое изображение генерации вторичного излучения в результате возбуждения флуоресценции первичным излучением

образце, содержащем Fe и Ni, Рентгеновское K-излучение никеля может возбуждать рентгеновское K-излучение железа, а в образце Cu-Au линии Au L могут возбуждать линии Cu  $K_\alpha$ . Поправка на флуоресценцию от характеристических линий зависит от атомного флуоресцентного выхода  $\omega_x$  и доли возбуждающего элемента в образце. Для рентгеновских линий с энергиями менее 3 кэВ значения  $\omega_x$  малы и флуоресценцией можно пренебречь.

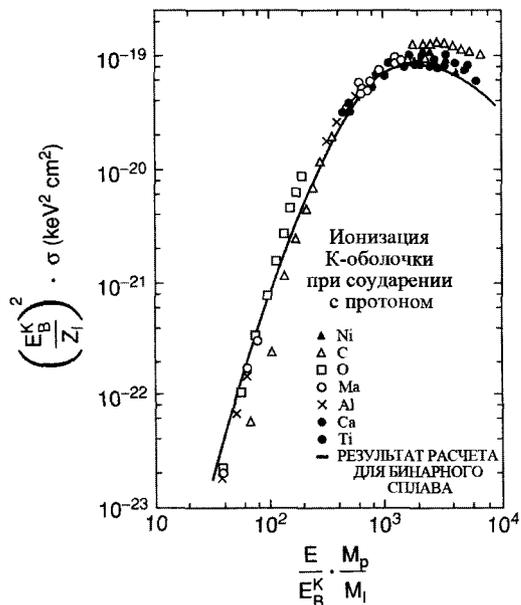
## 11.8. Рентгеновская эмиссия, возбуждаемая частицами (РЭВЧ-PIXE)

Ионизация внутренних оболочек происходит под действием зависящего от времени электрического поля, которое возникает при прохождении заряда вблизи атома. В классическом понимании поле протона является точно таким же (за исключением знака), как и поле электрона, движущегося с той же скоростью. Если говорить в терминах кинетической энергии, такая скорость движения соответ-

ствуует энергии иона  $(M/m_e)E$ , где  $M$  и  $m_e$  - массы иона и электрона соответственно, а  $E$  - кинетическая энергия электрона. Таким образом, чтобы иметь равенство скоростей, требуются протоны с энергией  $1836E$ , что соответствует протонам с энергией в диапазоне МэВ, в то время как такое же поле создается электронами с энергией в диапазоне кэВ.

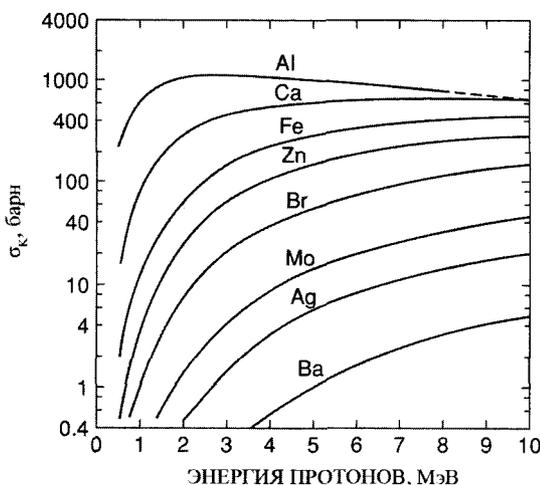
Зависимость сечения ионизации К-оболочки протонами от энергии показана на рис. 11.11 в логарифмическом масштабе. По горизонтальной оси отложена величина отношения энергии иона к энергии связи К-оболочки  $E^K_B$ . По вертикальной оси отложена величина  $(E^K_B/Z)^2\sigma$ , представляющая собой произведение квадрата энергии связи К-оболочки и приведенного поперечного сечения ионизации  $\sigma/Z^2$ . Такое масштабирование позволяет построить универсальную зависимость для сечения ионизации. На рис. 11.11 отношение  $M_p/M_1$  представляет собой масштабирование для тяжелых частиц. Для протонов  $M_p/M_1 = 1$  и  $Z = 1$ ; для ионов гелия  $\text{He}^+$   $M_p/M_1 = 1/4$  и  $Z = 2$  и т. д. Зависимость поперечного сечения возбуждения рентгеновского излучения от энергии протонов в явном виде показана на рис. 11.12. Сечение возбуждения Рентгеновского излучения  $\sigma_{Ka}$  связано с поперечным сечением ионизации  $\sigma$  (рис. 11.11) через величину выхода флуоресценции:  $\sigma_{Ka} = \omega_x \sigma$ . Выход флуоресценции есть вероятность радиационных переходов по отношению ко всем возможным переходам (излучательным и безызлучательным). Максимальная величина поперечного сечения убывает с ростом атомного номера или энергии связи. Далее, сечение ионизации для более тяжелых элементов дости-

**Рис. 11.11.** Зависимость сечения ионизации К-оболочки при соударении с протоном.  $E/E_B^K$  - отношение энергии налетающей частицы к энергии связи К-оболочки.  $M_1/M_p$  - отношение массы падающей частицы к массе протона. Сплошной линией приведен расчет методом бинарных столкновений [J.D.Garcia, 1970]



гает максимума при более высоких энергиях, что отвечает принципу согласования скоростей, подобного тому, который имеет место для электронов, где максимум наблюдается при энергиях, в три-четыре раза превышающих энергию связи  $E_B$ .

Метод, основанный на анализе рентгеновской эмиссии, возбуждаемой частицами (РЭВЧ) (PIXE от англ. Particle Induced X-ray Emission), применяется при исследовании материалов с помощью ускорителей с энергией в МэВ диапазоне. Главным преимуществом этого метода по сравнению с электронным является уменьшение фона, приводящее к повышению чувствительности при обнаружении следов элементов. Фон в рентгеновском спектре при электронном микроанализе возникает за счет тормозного излучения электронов (см. раздел 6.11). Тормозное излучение имеет непрерывное спектральное распределение, связанное с замедлением электрона по мере продвижения в твердом теле. Квантовая интерпретация процесса тормозного излучения показывает, что вероятность испускания фотона быстро уменьшается с возрастанием массы заряженной частицы. Таким образом, протоны и электроны, обладающие одной и той же скоростью, имеют приблизительно одну и ту же вероятность возбуждения характеристического рентгеновского излучения, но огромно различие в величине фона, вызванного тормозным излучением. Возбуждения рентгеновского излучения частицами можно сочетать с формированием пучков небольших размеров (порядка 10 мкм) для получения высокоточных карт распределения по поверхности ничтожно малых концентраций элементов. Такие пучки могут быть использованы для исследования на воздухе биологических и деградирующих в вакууме образцов (Cahill, 1980).



**Рис. 11.12.** Зависимость сечения ( $\sigma_{K\alpha}$ ) возбуждения рентгеновского  $K_\alpha$  излучения от энергии протонов  $E$  [Cahill, 1980]

### 11.9. Вывод формулы вероятности излучательных переходов

В этом разделе приводится подробная оценка вероятности излучательных переходов и, в первую очередь, величины дипольного момента  $\langle \psi_f | \mathbf{r} | \psi_i \rangle$ . В качестве  $\psi_i$  и  $\psi_f$  будем использовать водородоподобные функции (см. табл. 9.1):

$$\psi_f = \psi_{1s}, \quad (11.20)$$

$$\psi_{1s} = R_{10}(r)Y_{0,0}(\theta, \phi), \quad (11.21)$$

где

$$R_{10} = \frac{2}{a^{3/2}} e^{-\rho}, \quad (11.22)$$

а  $\rho = rZ/a_0 = r/a$ ;

$$\psi_i = \psi_{2p} = \frac{1}{\sqrt{3}} R_{21}(r) \{Y_{1,0}(\theta, \phi) + Y_{1,-1}(\theta, \phi) + Y_{1,1}(\theta, \phi)\}, \quad (11.23)$$

где  $R_{21} = [1/4(2\pi)^{1/2}] \cdot (1/a^{3/2}) \rho e^{-\rho/2}$ , а сферические гармоники  $Y$  представлены в табл. 11.1. Множитель  $1/\sqrt{3}$  обеспечивает нормировку  $\langle \psi_{2p} | \mathbf{r} | \psi_{2p} \rangle = 1$ .

Матричный элемент для  $\mathbf{r}$  выражается как  $\langle \psi_f | x | \psi_i \rangle + \langle \psi_f | y | \psi_i \rangle + \langle \psi_f | z | \psi_i \rangle$  или в сферических координатах

$$\langle \psi_f | x | \psi_i \rangle = \langle \psi_f | r \sin \theta \cos \phi | \psi_i \rangle, \quad (11.24)$$

Таблица 11.1

Сферические гармоники.

$l$	$m$	$Y_{lm}$
0	0	$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
1	1	$Y_{11} = -\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \exp(i\phi)$
1	0	$Y_{10} = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$
1	-1	$Y_{1,-1} = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \exp(-i\phi)$
2	2	$Y_{22} = \left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta \exp(2i\theta)$
2	1	$Y_{21} = -\left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \cos \theta \sin \theta \exp(i\phi)$
2	0	$Y_{20} = -\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1)$
2	-1	$Y_{2,-1} = \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \cos \theta \sin \theta \exp(-i\phi)$
2	-2	$Y_{2,-2} = \left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta \exp(-2i\theta)$

$$\langle \psi_f | y | \psi_i \rangle = \langle \psi_f | r \sin \theta \sin \phi | \psi_i \rangle \quad (11.25)$$

и

$$\langle \psi_f | z | \psi_i \rangle = \langle \psi_f | r \cos \theta | \psi_i \rangle. \quad (11.26)$$

Все слагаемые допускают разделения переменных:

$$\langle \psi_f | z | \psi_i \rangle = \frac{1}{3} \left\{ \int R_{21}(r) \cdot r \cdot R_{10}(r) r^2 dr \times \int [(Y_{1,1} + Y_{1,-1} + Y_{1,0}) \cdot Y_{0,0}] \cdot \cos \theta \sin \theta d\theta d\phi \right\} \quad (11.27)$$

Рассмотрим зависимость интегралов от  $\phi$ :

$$\int Y_{1,-1}(\theta, \phi) Y_{0,0}(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left( \frac{3}{8\pi} \right)^{1/2} \int \sin^2 \theta d\theta \int e^{-i\phi} d\phi,$$

где  $Y_{L-1} = (3/8\pi)^{1/2} \sin \theta e^{-i\phi}$ . В общем случае любой интеграл вида

$$\int Y_{l,m}(\theta, \phi) Y_{l',m'}(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi$$

приводится к множителю вида

$$\int_0^{2\pi} e^{-i(m-m')\phi} d\phi.$$

Второй интеграл всегда обращается в нуль, за исключением случая  $m = m'$ , определяя, таким образом, правило отбора. Это означает, что матричный элемент, а значит и вероятность перехода, равны нулю всегда, за исключением случая  $m = m'$ . Для компоненты  $z$  правило отбора сводится к  $m_i = m_f$ . Для  $x$ - и  $y$ -компонент интеграл имеет вид

$$\int \sin \phi e^{-i(m-m')\phi} d\phi,$$

или

$$\int \cos \phi e^{-i(m-m')\phi} d\phi,$$

что приводит к правилу отбора  $m' = m \pm 1$ , или  $m_f = m_i \pm 1$ . Эти дипольные правила отбора определяют наблюдаемые спектры.

$Z$ -компонента матричного элемента перехода между водородоподобными функциями  $2p$  и  $1s$  упрощается до вида

$$\frac{1}{3} \langle \psi_{100} | r \cos \theta | \psi_{210} \rangle = 0,248a. \quad (11.28)$$

Аналогичным образом можно показать, что

$$\langle \psi_{1s} | x | \psi_{2p} \rangle = \langle R_{10} | r | R_{21} \rangle \delta_{l', l \pm 1} \delta_{m', m \pm 1}, \quad (11.29)$$

где

$$\begin{aligned} \delta_{l', l \pm 1} &= 1 \text{ если } l' = l \pm 1 \\ &= 0 \text{ в остальных случаях.} \end{aligned} \quad (11.30)$$

Следовательно,  $\langle \psi_{2p} | \mathbf{r} | \psi_{2p} \rangle$  сводится к

$$= \frac{2}{3\sqrt{24} a^3} \int e^{-3r/2a} \frac{r}{a} r^3 dr, \quad (11.31)$$

или

$$\langle |x| \rangle = \left( \frac{81}{54} \right)^{1/2} \langle |z| \rangle \quad (11.32)$$

и

$$\langle |y| \rangle = \left( \frac{81}{54} \right)^{1/2} \langle |z| \rangle.$$

Наконец

$$\langle |x| \rangle + \langle |y| \rangle + \langle |z| \rangle = \langle |\mathbf{r}| \rangle, \quad (11.33)$$

поэтому для  $2p \rightarrow 1s$  имеем

$$\begin{aligned} \langle |\mathbf{r}| \rangle &= 0,248a \left[ 1 + 2 \left( \frac{81}{54} \right)^{1/2} \right], \\ \langle |\mathbf{r}| \rangle^2 &= 0,74a^2. \end{aligned} \quad (11.34)$$

Используя (11.5), находим вероятность перехода в никеле равной

$$W = \frac{1,2 \text{ эВ}}{\hbar},$$

что в 2 раза превышает общепринятое значение 0,55 эВ/ $\hbar$ .

### 11.10. Вычисление отношения $K_\beta/K_\alpha$

В качестве еще одного примера использования формулы для вероятности перехода рассчитаем отношение интенсивностей линий  $K_\beta$  и  $K_\alpha$  для водородоподобных атомов. Используем следующее выражение для скорости излучательного перехода  $W$ :

$$W = \frac{4\omega^3 e^2}{3\hbar c^3} |\langle \psi_f | \mathbf{r} | \psi_i \rangle|^2.$$

Отношение  $R$  равно

$$R = \frac{W_{K\beta}}{W_{K\alpha}} = \frac{\omega_{\beta}^3 |\langle \psi_{100} | \mathbf{r} | \psi_{31} \rangle|^2}{\omega_{\alpha}^3 |\langle \psi_{100} | \mathbf{r} | \psi_{21} \rangle|^2} \quad (11.35)$$

где

$$\psi_{31} = \frac{1}{\sqrt{3}} (\psi_{310} + \psi_{311} + \psi_{31-1})$$

и

$$\psi_{21} = \frac{1}{\sqrt{3}} (\psi_{210} + \psi_{211} + \psi_{21-1}).$$

Эти выражения представляют собой волновые функции, которые должным образом нормированы и отражают статистические веса вырожденных подуровней, т. е.

$$\langle \psi_{31} | \psi_{31} \rangle = \frac{1}{3} (1 + 1 + 1) = 1.$$

Также мы использовали правило отбора  $\Delta l = \pm 1$ , рассматривая только переходы  $p \rightarrow s$ .

Рассмотрим  $z$ -компоненту,  $z = r \cos \theta$ :

$$\begin{aligned} \langle \psi_{100} | r \cos \theta | \psi_{31} \rangle \\ = \frac{1}{3} \{ \langle \psi_{100} | r \cos \theta | \psi_{310} \rangle + \langle \psi_{100} | r \cos \theta | \psi_{311} \rangle + \langle \psi_{100} | r \cos \theta | \psi_{31-1} \rangle \}, \end{aligned}$$

которая сводится к величине  $\sim 0,1 a$ .

Для переходов  $n = 2 \rightarrow 1$  величина  $\langle \psi_{100} | r \cos \theta | \psi_{21} \rangle$  сводится к величине  $1/3 \langle \psi_{100} | r \cos \theta | \psi_{210} \rangle$ , которая является матричным элементом перехода  $K\alpha$  ( $= 0,25a$ ) (11.28), который был получен в предыдущем разделе. Отношение интенсивностей  $K\beta/K\alpha$  равно

$$R = \frac{\omega_{K\beta}^3}{\omega_{K\alpha}^3} \cdot \frac{(0,1)^2}{(0,25)^2}.$$

В водородоподобных атомах

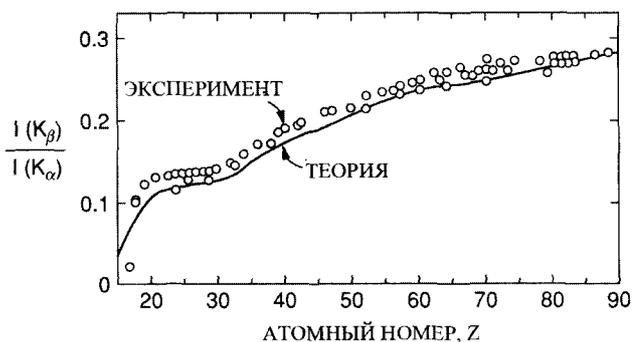
$$\omega_{K\alpha} = \frac{3}{4} E_K,$$

$$\omega_{K\beta} = \frac{8}{9} E_K,$$

поэтому

$$R = \left(\frac{8}{9}\right)^3 \cdot \left(\frac{0,1}{0,25}\right)^2 = 0,25. \quad (11.37)$$

Измеренные величины отношения интенсивностей  $K_\beta/K_\alpha$  показаны на рис. 11.13, а для спектра Mn – на рис. 11.5. Кроме случаев малых значений  $Z$ , это отношение почти независимо от  $Z$ , а расчеты, приведенные выше, дают хорошую оценку для  $Z \geq 40$ . При малых  $Z$  на результат расчетов влияет просто число электронов, участвующих в переходе (т. е.  $R \cong 0$  при  $Z \sim 10$ , когда нет электронов на M-оболочке).



**Рис. 11.13.** Измеренные отношения интенсивностей линий  $K_\beta/K_\alpha$  как функция атомного номера. Теоретическая кривая отражает более точный расчет, в котором включены все волновые функции электронов. Для модели водородоподобного атома  $I(K_\beta)/I(K_\alpha) = 0,25$  [Vambynek et al., 1972]

## Задачи

- 11.1. Сравнить энергии излучения  $L_\alpha$ -линии, приведенные на рис. 11.4, со значениями, предсказываемыми теорией Бора для элементов с  $Z = 30, 40, 50$  и  $60$ . Дает ли теория Бора приемлемую оценку (с точностью 10%)?
- 11.2. Рассмотрим Рентгеновское излучение, испускаемое образцом CuTa, при облучении электронами с энергией 15 кэВ. Привести значения соответствующих энергий связи для линий  $K_{\alpha 1}, K_{\beta 1}, L_{\alpha 1}, L_{\beta 1}$ . Какое требуется разрешение по энергии для разделения сигналов Cu K излучения и Ta L излучения?
- 11.3. Энергетическая ширина состояния атома кальция с вакансией в K-оболочке примерно равна 1 эВ. Оценить отношение вероятностей излучательных и безызлучательных переходов.

- 11.4. Рассчитать сечение выбивания электрона из К-оболочки никеля электронами с энергией 20 кэВ и протонами с энергией 6,5 МэВ. Сравнить скорость протона с боровской скоростью электрона в К-оболочке никеля.
- 11.5. Пусть имеются тонкие пленки  $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ , состав которых необходимо определить для создания инфракрасных детекторов. Желая определить соотношение Hg и Cd, вы подозреваете, что образец может содержать 1% атомного состава меди в качестве примеси. Вы устанавливаете пленку толщиной 100 нм в электронный микроскоп (энергия электронов 125 кэВ), который имеет спектрометр с дисперсией по энергии для измерения с энергетическим разрешением 200 эВ.
- При заданном составе  $x = 0,2$  для  $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}$  оценить отношение рентгеновских интенсивностей Hg и Cd  $K_\alpha$  по отношению сечений и выходов флуоресценции (Приложение 11).
  - Ожидается ли перекрывание рентгеновских линий K,  $L_\alpha$  и M от Hg, Cd и Te?
  - С помощью рис. 9.6 оценить коэффициент массового поглощения рентгеновского излучения от Hg и Cd в CdTe (взять значения для Sn). Будет ли поглощение иметь определяющее влияние на отношение интенсивностей?
  - Оценить отношение интенсивностей Cu/Cd K-линий при 1 ат. % меди. Будет ли оказывать влияние перекрывание на поглощение?
- 11.6. Сравнить сечение резерфордского рассеяния с сечением возбуждения рентгеновского  $K_\alpha$  излучения при облучении Ag протонами с энергией 4 кэВ. Сравнить разрешение по массам и по глубине этих двух методик.
- 11.7. Сравнить процессы испускания электронов и рентгеновского излучения при падении рентгеновского излучения и электронов с энергией 4 кэВ на алюминий.
- Какова глубина пробега электронов  $R_x$  при возбуждении рентгеновского излучения К-оболочек и какова глубина поглощения, на которой поток падающего рентгеновского излучения уменьшается в  $e$  раз (использовать рис. 9.6)?
  - Каково сечение ионизации К-оболочки электронами и Рентгеновским излучением?
  - Какова глубина выхода фотоэлектронов К-оболочки и глубина поглощения (ослабления в  $e$  раз) для рентгеновского Al  $K_\alpha$  излучения?
  - Каково отношение выходов фотоэлектронов и возбуждаемого электронами рентгеновского излучения для пленок толщиной 3 нм и 300 нм?

## Литература

1. W. Bambynek, B. Craseman, R. W. Fink, H.-U. Freund, H. Mark, C. D. Swift, R. E. Price, and Venugopala Rao, "X-ray Fluorescence Yields, Auger and Coster-Kronig Transition Probabilities," *Rev. Mod. Phys.* 44, 716 (1972).

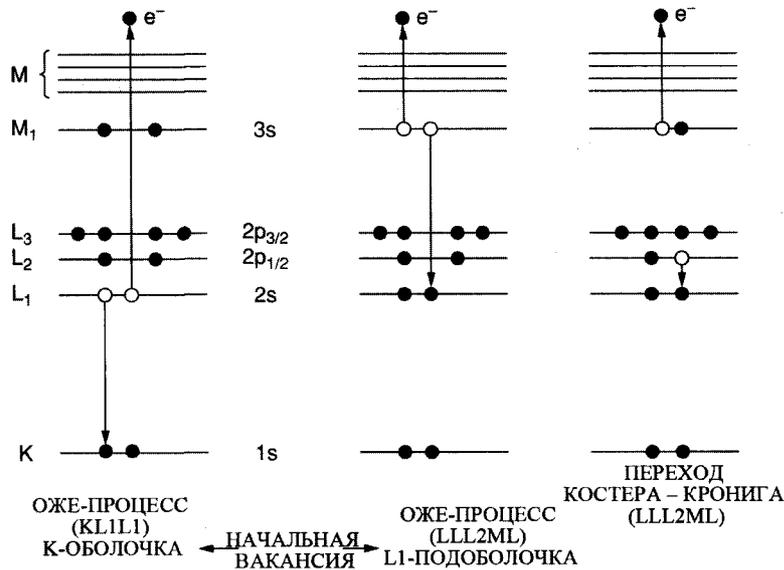
2. L. S. Birks, *Electron Probe Microanalysis* (R. E. Krieger, New York, 1979).
3. T. A. Cahill, *Annu. Rev. Nucl. Part. Sci.* 30 (1980).
4. J. D. Garcia, *Phys. Rev. A* 1, 1402 (1970).
5. J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, C. Fiori, and E. Lifshin, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis* (Plenum Press, New York, 1981).
6. S. A. E. Johansson and T. B. Johansson, *Nucl. Instrum. Meth.* 137, 473 (1976).
7. J. W. Mayer and E. Rimini, Eds., *Ion Beam Handbook for Material Analysis* (Academic Press, New York, 1977).
8. J. McGervey, *Introduction to Modern Physics* (Academic Press, New York, 1971).
9. F. H. Read, *Electromagnetic Radiation* (John Wiley and Sons, New York, 1980).
10. P. K. Richtmyer, E.H.Kennard, and J. N. Cooper, *Introduction to Modern Physics* (McGraw-Hill Book Co., New York, 1969).
11. L. Schiff, *Quantum Mechanics* (McGraw-Hill Book Co., New York., 1968).
12. J. P. Thomas and A. Cachard, Eds., *Material Characterization Using Ion Beams* (Plenum Press, New York, 1978).
13. D. B. Williams, *Practical Analytical Electron Microscopy in Materials Science* (Verlag Chemie International, Weinheim, 1984).
14. J. C. Willmott, *Atomic Physics* (John Wiley and Sons, New York, 1975).
15. R. Woldseth, *X-ray Energy Spectrometry* (Kevex Corp., 1973).

## ГЛАВА 12

### Безызлучательные переходы и Оже-электронная спектроскопия

#### 12.1. Введение

В предыдущих главах обсуждалось образование вакансий на внутренних электронных оболочках вследствие облучения фотонами (это явление лежит в основе Рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии) или быстрыми электронами и протонами. Возбужденные атомы могут высвободить свою энергию в излучательных переходах (глава 11) с испусканием рентгеновского излучения или в безызлучательных переходах с испусканием электронов. Последний процесс лежит в основе Оже-электронной спектроскопии, ОЭС, (AES от англ. Auger Electron Spectroscopy), с помощью которой состав веществ определяется по энергетическому распределению электронов, испускаемых во время облучения пучком быстрых электронов. Как и в других методах электронной спектроскопии, информация может быть получена с глубины выхода электрона около 1,0–3,0 нм (глава 7). Идентификация атомов с помощью спектроскопии остовных уровней основана на определении энергии связи электронов. В Оже-электронной спектроскопии энергия вылетающего электрона определяется разностью между энергиями связи, связанной с релаксацией атома, когда в нем происходит перераспределение его электронных оболочек и испускается электрон (Оже-электрон) с характеристической энергией. На рис. 12.1 представлены безызлучательные Оже-процессы релаксации, в которых в конечном состоянии атом остается с двумя вакансиями (или дырками). Если одна из вакансий конечного состояния находится в той же оболочке, что и первичная вакансия (но не обязательно в той же подоболочке), то такой безызлучательный переход называется *переходом Костера – Кронига*. Данный вид переходов имеет большое значение, так как скорости перехода Костера – Кронига намного превышают скорости нормальных Оже-переходов и оказывают



**Рис. 12.1.** Схематичное изображение различных процессов снятия возбуждения с участием двух электронов. Оже-переход  $KL_1L_1$  соответствует первоначальной дырке в К-оболочке, которая заполняется электроном с  $L_1$ -оболочки, и одновременно с этим процессом другой  $L_1$ -электрон выбрасывается в вакуум. Оже-переход  $LM_1M_1$  соответствует процессу с исходной  $2s$ -вакансией. Переход Костера – Кронига  $L_1L_2M_1$  соответствует первоначальной дырке в  $L_1$ -оболочке, которая заполняется электроном с  $L_2$ -оболочки вместе с выбросом  $M_1$ -электрона

влияние на относительные интенсивности Оже-линий. Например, как показано на рис. 12.1, если  $L_1$ -оболочка содержит вакансию, то будет происходить быстрый переход с  $L_2$  на  $L_1$  (переход Костера – Кронига), уменьшая, таким образом, интенсивность перехода с М-оболочки на вакансию  $L_1$ .

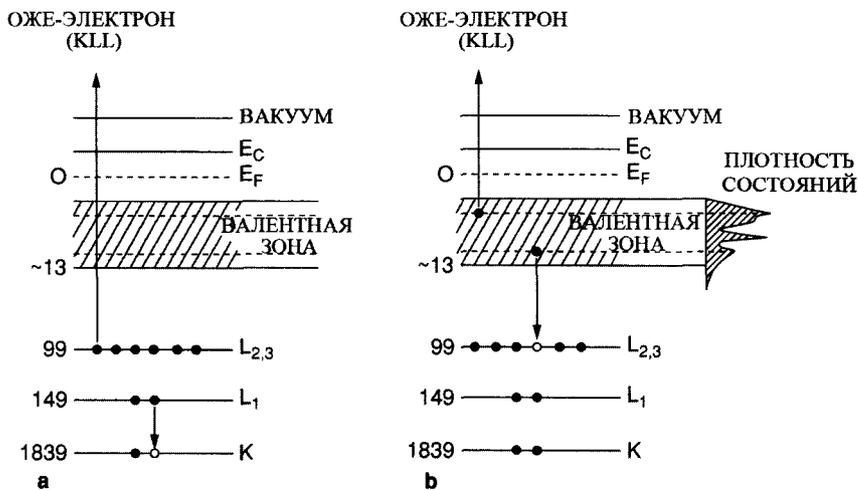
## 12.2. Оже-переходы

### 12.2.1. Система обозначений

Обозначения, используемые для описания Оже-процессов, приведены на рис. 12.1. В случае вакансий в К-оболочке Оже-процесс инициируется, когда электрон с более удаленной оболочки, например  $L_1$  (дипольные правила отбора не соблюдаются), заполняет вакансию. Высвободившаяся энергия может быть передана другому электрону, например другому  $L_1$  или  $L_3$  электрону, который затем покидает

атом. Энергия вылетающего электрона равна  $E_K - E_{L_1} - E_{L_1}$ . Описанный выше процесс называется KLL Оже-переходом, или, более подробно,  $KL_1L_1$  или  $KL_1L_3$ . При наличии вакансии в L-оболочке идут процессы, в которых электрон M-оболочки ( $M_1$  электрон) заполняет L-вакансию, а другой электрон (например,  $M_1$  электрон) вылетает – это  $L_1M_1M_1$  Оже-переход. Поскольку электрон-электронные взаимодействия наиболее сильны между электронами, орбитали которых ближе расположены друг к другу, наиболее сильными Оже-переходами являются переходы типа KLL или LMM. При переходах Костера – Кронига вакансия заполняется электронами, приходящими с той же самой оболочки, поэтому они обозначаются, например, LLM. Оже-переходы с участием наиболее отдаленных орбиталей (формирующих валентную зону) имеют энергетическую ширину, примерно в два раза превышающую ширину валентной зоны. На рис. 12.2 показаны Оже-переходы Si  $KL_1L_{2,3}$  и  $L_{2,3}V_1V_2$  (или LVV);  $V_1$  и  $V_2$ , расположение которых соответствует максимумам плотности состояний валентной зоны.

Полная система обозначений Оже-переходов указывает оболочки, участвующие в процессе, и конечное состояние атома. Конечное состояние, как правило, описывается с использованием спектроскопических обозначений для орбиталей. Например, переход  $KL_1L_1$  оставляет оболочку 2s пустой (две вакансии), а оболочку 2p – с шестью электронами; переход обозначается как  $KL_1L_1 (2s^0 2p^6)$ . Переход  $KL_2L_3$  оставляет вакансии в оболочке 2p и обозначается как  $KL_2L_3 (2s^2 2p^6)$ . Даже при сравнительно простом переходе KLL существует большое разнообразие конечных состояний, которые могут слегка различаться по энергиям и поэтому отвечать слегка различным Оже-линиям. Далее рассмотрим такие состояния подробнее.



**Рис. 12.2.** Схема  $KL_1$  (а) и  $LVV$  (б) Оже-процессов при снятии возбуждения в кремнии. Значения энергий связи указаны слева. В процессе  $KL_1L_{2,3}$  энергия Оже-электрона приблизительно равна 1591 эВ, а Оже-электрон  $L_{2,3}VV$  имеет энергию приблизительно 90 эВ

### 12.2.1.1. $KL_1L_1$

В обычных рентгеновских обозначениях этот переход соответствует начальному состоянию с одиночной вакансией в  $1s$  и конечному состоянию с двойной  $2s$ -вакансией. Для нахождения возможных конечных конфигураций в конечных состояниях электронные вакансии могут рассматриваться как электроны. Тогда оболочка  $n = 2$  рассматривается как  $2s^02p^6$  (заполненной оболочке соответствует  $2s^22p^6$ ) и имеет состояния, задаваемые возможными разрешенными значениями квантовых чисел согласно принципу запрета Паули:  $m_s = \pm 1$ ,  $M_L = 0$ ,  $M_S = 0$ , где  $M_L$  и  $M_S$  – полный орбитальный и спиновый моменты соответственно. Обозначение  $^1S$  указывает на состояние с нулевым полным орбитальным моментом ( $S$ ). Подходящая запись для этого перехода  $KL_1L_1 (^1S)$ , несмотря на то, что конечное состояние ( $^1S$ ) является единственно возможным, и поэтому такое обозначение может быть излишним.

### 12.2.1.2. $KL_1L_2$ или $KL_1L_3$

В этом случае конфигурация конечного электронного состояния записывается как  $2s^12p^5$ . Возможными квантовыми состояниями являются  $^1P$  и  $^3P$ , где  $P$  обозначает полный орбитальный момент. Они соответствуют двум состояниям с полным угловым моментом  $L = 1$ , т. е.  $P$ -состоянию с параллельным спином  $^3P$  и антипараллельным спином  $^1P$ .

### 12.2.1.3. $KL_2L_2$ , $KL_2L_3$ и $KL_3L_3$

В этом случае конечные состояния могут получаться в результате связи полных орбитальных моментов  $D(L = 2)$ ,  $P(L = 1)$  и  $S(L = 0)$  с различными возможными ориентациями спина, которая приводит к состояниям  $^1D$ ,  $^3P$  и  $^1S$ .

Таким образом, для  $KLL$ -переходов существует следующий набор конечных состояний:

$$KL_1L_1 - 2s^02p^6(^1S),$$

$$KL_1L_{2,3} - 2s^12p^5(^1P, ^3P),$$

$$KL_{2,3}L_{2,3} - 2s^22p^4(^1D, ^3P, ^1S).$$

Экспериментальные результаты для магния, где показаны эти конечные состояния, приведены на рис. 12.3 [В действительности, состояние  $2s^22p^4 (^3P)$  не наблюдается из-за малой интенсивности.]

## 12.2.2. Энергии

Энергия Оже-электронов в принципе может быть определена таким же способом, как и для рентгеновского излучения: по разности полных энергий до и после перехода. Эмпирически это можно сделать, например, с помощью соотношения

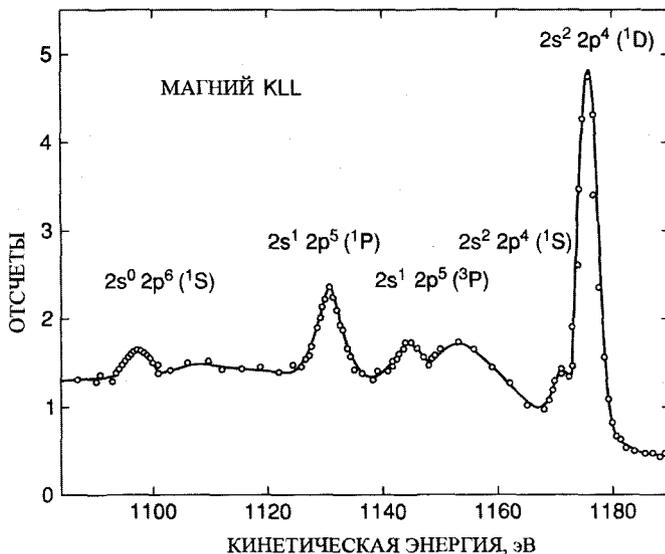


Рис. 12.3. KKL-спектр магния, содержащий 5 из 6 линий, которые были предсказаны с помощью L-S взаимодействия [Siegbahn et al., 1967]

$$E_{\alpha\beta\gamma}^Z = E_{\alpha}^Z - E_{\beta}^Z - E_{\gamma}^Z - \frac{1}{2}(E_{\gamma}^{Z+1} - E_{\gamma}^Z + E_{\beta}^{Z+1} - E_{\beta}^Z), \quad (12.1)$$

где  $E_{\alpha\beta\gamma}^Z$  — энергия Оже-перехода  $\alpha\beta\gamma$  элемента  $Z$ . Первые три члена соответствуют разности энергий связи оболочек  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  элемента  $Z$ . Поправочный член мал и включает среднее от возрастания энергии связи  $\gamma$ -электрона, когда  $\beta$ -электрон удален, и  $\beta$ -электрона, когда  $\gamma$ -электрон удален. Измеренные величины Оже-переходов даны в Приложении 9 наряду с величинами энергий связи (Приложение 6). Численная проверка приближения, даваемого (12.1), для переходов KLL приводится в Табл. 12.1. Согласие является хорошим. На рис. 12.4 показана зависимость энергий преобладающих Оже-переходов от атомного номера. Сильная зависимость энергий связи от  $Z$  приводит к возможности непосредственной идентификации элементов с помощью этой методики.

### 12.2.3. Химические сдвиги

Химическое окружение атома отражается в изменениях орбиталей электронов валентных оболочек, которые в свою очередь влияют на атомный потенциал и энергию связи электронов атомного остова. Энергии связи внутренних K- и L-оболочек сдвигаются в соответствии с изменениями химического окружения. По этой причине линии  $K_{\alpha}$  рентгеновского излучения, которые являются перехо-

Таблица 12.1

Таблица величин, используемых при расчетах энергии  $KL_1L_2$  Оже-перехода в никеле.

$$(1) E_{KL_1L_2}^{Ni} = E_K^{Ni} - E_{L_1}^{Ni} - E_{L_2}^{Ni} - \frac{1}{2} (E_{L_2}^{Cu} - E_{L_2}^{Ni} + E_{L_1}^{Cu} - E_{L_1}^{Ni})$$

(2) Энергии связи электрона в килоэлектронвольтах из Приложения 6

$$\begin{array}{lll} E_K^{Ni} = 8.333 & E_{L_2}^{Cu} = 0.951 & E_{L_1}^{Cu} = 1.096 \\ -E_{L_1}^{Ni} = 1.008 & -E_{L_2}^{Ni} = \frac{0.872}{0.079} & -E_{L_1}^{Ni} = \frac{1.008}{0.088} \\ -E_{L_2}^{Ni} = \frac{0.872}{6.453} & \frac{1}{2}(0.079 + 0.088) = 0.084 & \end{array}$$

$$E_{KL_1L_2}^{Ni} = 6.453 - 0.084 = 6.369 \text{ keV}$$

(3) Энергия Оже-перехода из Приложения 9

$$E_{KL_1L_2}^{Ni} = 6.384 \text{ keV}$$

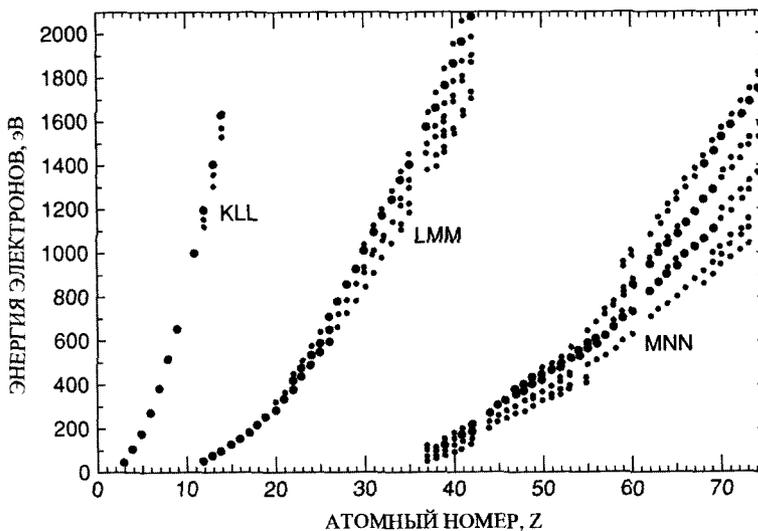


Рис. 12.4. Зависимость энергий Оже-электронов основных переходов от атомного номера. Жирными точками указаны сильные переходы для каждого элемента [Davis et al., 1976]

дами между K- и L-оболочками, испытывают лишь небольшие сдвиги. В KLL-линиях Оже-электронов участвуют как K-, так и L-оболочки, но в отличие от линий  $K_{\alpha}$  испускания рентгеновского излучения L-оболочки в переходе участвуют дважды. Поэтому энергии электронов внутренних оболочек, высвобождаемых в KLL Оже-процессе, будут описывать химические сдвиги. Таким образом можно ожидать химические сдвиги как в ОЭС-AES-, так и в РФЭС-XPS-спектрах.

Химические сдвиги хорошо видны как на ОЭС-AES-, так и на РФЭС-XPS-спектрах. Тем не менее, в двухэлектронных Оже-процессах химические сдвиги интерпретировать несколько труднее, чем в одноэлектронных фотоэлектрических процессах. Кроме того, Оже-линии шире, чем РФЭС-XPS-линии. Поэтому именно последняя методика обычно используется для исследования изменений в химических связях.

#### 12.2.4. Оценка вероятности Оже-перехода в водородоподобном атоме: KLL переход

Вероятность перехода  $W_A$  для эффекта Оже может быть записана известным образом:

$$W_A = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(k) \left| \phi_f(\mathbf{r}_1) \psi_f(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_i(\mathbf{r}_1) \psi_i(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right|^2, \quad (12.2)$$

где  $\rho(k) = m(V/8\pi^3\hbar^2)k \sin\theta d\theta d\varphi$  – плотность состояний с нормировкой для случая ящика с объемом  $V$ . Состояния водородоподобного атома для Оже-переходов KLL имеют вид

$$\phi_i(\mathbf{r}_1) = \frac{1}{\sqrt{6a^3}} \frac{r_1}{a} e^{-r_1/2a} Y_1^m(\theta_1, \phi_1), \quad (12.3)$$

$$\phi_f(\mathbf{r}_1) = \frac{2}{\sqrt{a^3}} e^{-r_1/a}, \quad (12.4)$$

$$\psi_i(\mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{6a^3}} \frac{r_2}{a} e^{-r_2/2a} Y_1^m(\theta_2, \phi_2), \quad (12.5)$$

$$\psi_f(\mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_2}. \quad (12.6)$$

Эти волновые функции описывают соответственно электроны в состояниях 2p, 1s, 2p и свободный электрон, где  $a = a_0/Z$ ,  $a_0$  – радиус Бора. Для удобства эти выражения можно переписать в виде функции от  $r/a$ :

$$\phi_i(\mathbf{r}_1) = \frac{1}{\sqrt{6a^3}} \phi'_i\left(\frac{\mathbf{r}_1}{a}\right), \quad (12.3')$$

$$\phi_f(\mathbf{r}_1) = \frac{2}{\sqrt{a^3}} \phi'_f\left(\frac{\mathbf{r}_1}{a}\right), \quad (12.4')$$

$$\psi_i(\mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{6a^3}} \psi'_i\left(\frac{\mathbf{r}_2}{a}\right), \quad (12.5')$$

$$\psi_f(\mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{iakr_2/a}, \quad (12.6')$$

а потенциал – в виде

$$\frac{e^2}{a} \left( \frac{1}{|\mathbf{r}_1/a - \mathbf{r}_2/a|} \right) = \frac{e^2}{a} V'(\mathbf{r}_1/a, \mathbf{r}_2/a). \quad (12.7)$$

В данном расчете мы рассматриваем Оже-переход  $KL_2L_2$ : переход электрона 2p-оболочки ( $L_2$ ) в состояние 1s (K) и последующее испускание другого 2p-электрона ( $L_2$ ) в свободное состояние. В этой водородоподобной модели энергии Оже-электрона  $E_A$  равна

$$E_A = E_K - E_L - E_L = E_K/2,$$

где  $E_K$  и  $E_L$  — энергии связи соответственно K- и L-оболочек, и  $E_L = 1/4 E_K$  в модели Бора. Для водородоподобной модели

$$E_K = e^2 Z^2 / 2a_0$$

и

$$a = \frac{a_0}{Z},$$

следовательно,

$$ak = (a_0/Z) \sqrt{mE_K/\hbar^2} = \frac{1}{\sqrt{2}},$$

где было использовано соотношение Бора  $a_0 = \hbar^2/me^2$ . Следовательно,

$$\psi_f(\mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{ir_2} \cos \theta_2 / a\sqrt{2}.$$

В этой формуле можно выделить общую зависимость вероятности перехода от атомных параметров, например от атомного номера  $Z$ . Подставляя (12.3–12.7) (в модифицированной форме) в формулу для вероятности перехода, получим

$$W_A = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{mk/d\Omega}{\hbar^2 8\pi^3} \frac{e^4 a}{9} F, \quad (12.8)$$

где  $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$  и

$$F = \left| \iint \frac{d\mathbf{r}_1}{a^3} \frac{d\mathbf{r}_2}{a^3} \phi'_f \left( \frac{\mathbf{r}_1}{a} \right) \psi'_f \left( \frac{\mathbf{r}_2}{a} \right) V' \left( \frac{\mathbf{r}_1}{a}, \frac{\mathbf{r}_2}{a} \right) \phi'_i \left( \frac{\mathbf{r}_1}{a} \right) \psi'_i \left( \frac{\mathbf{r}_2}{a} \right) \right|^2.$$

Величина  $F$  – это интеграл по всему пространству для  $\mathbf{r}_1/a$  и  $\mathbf{r}_2/a$ , представляющий собой матричный элемент потенциального множителя  $(|\mathbf{r}_1/a - \mathbf{r}_2/a|)^{-1}$ .

Вспоминая, что  $ak = \frac{1}{\sqrt{2}}$  и принимая  $d\Omega = 4\pi$ , перепишем выражение для вероятности перехода в виде

$$W_A = C \frac{e^4 m}{\hbar^3},$$

где  $C$  – числовая постоянная, зависящая от различных факторов, влияющих на  $W_A$  и  $F$ . Замечая, что  $a_0 = \hbar^2/mc^2$  и  $v_0 = e^2/\hbar$ , получим простое соотношение

$$W_A = C v_0 / a_0. \quad (12.9)$$

где  $v_0$  – скорость Бора, равная  $2,2 \cdot 10^8$  см/с;  $a_0$  – радиус Бора, 0,053 нм,  $a_0/v_0$  – характерное атомное время, равное  $2,4 \cdot 10^{-17}$  с. Интеграл  $F$  можно вычислить в грубом приближении  $r_2 > r_1$ , так что  $1/|r_2 - r_1| \cong [1 + (r_1/r_2)\cos\theta_{1,2}]/r_2$ , где  $\theta_{1,2} = \theta_1 - \theta_2$ . Данное приближение основано на том, что радиальная протяженность волновой функции  $1s$  мала по сравнению с функцией  $2p$ . Расчет величины  $C$  весьма трудоемок, однако может быть выполнен непосредственно, что дает  $C = 7 \cdot 10^{-3}$ . Как следует из табл. 12.2, результат для  $W_A$  (12.9) не зависит от  $Z$ . В более полном расчете необходимо тщательно описать все различные пары эквивалентных электронов, участвующие в Оже-процессе. Более точные расчеты могут быть выполнены

**Таблица 12.2**  
**Сравнение скоростей Оже-переходов и скоростей испускания рентгеновского излучения К-линии**

Атомный номер	Элемент	Оже-переход	Рентгеновская К-линия
10	Ne	0.23	0.005
11	Na	0.29	0.007
12	Mg	0.36	0.010
13	Al	0.40	0.014
14	Si	0.44	0.02
15	P	0.48	0.03
16	S	0.51	0.04
17	Cl	0.54	0.05
18	Ar	0.58	0.07
20	Ca	0.65	0.12
22	Ti	0.69	0.19
24	Cr	0.72	0.28
26	Fe	0.75	0.40
28	Ni	0.78	0.55
32	Ge	0.83	1.0
36	Kr	0.89	1.69
40	Zr	0.94	2.69
46	Pd	0.99	4.94
52	Te	1.04	8.40
58	Ce	1.07	11.6
65	Tb	1.10	21.8
70	Yb	1.13	29.6

численными методами с использованием более совершенных волновых функций и лучшего описания потенциала взаимодействия (Vambynek et al., 1972). Самой важной особенностью вероятности Оже-переходов является то, что она не зависит от  $Z$  в отличие от сильной  $Z$ -зависимости излучательных переходов.

### 12.3. Выход Оже-электронов и выход флуоресценции

Время жизни возбужденного состояния  $\tau$  (вакансия в оболочке) определяется суммой всех возможных процессов затухания. Излучательные переходы происходят с вероятностью  $W_X$ . Оже-переходы имеют вероятность  $W_A$ , а переходы Костера – Кронига (при которых вакансия заполняется электроном из той же самой оболочки) –  $W_K$ . Других механизмов снятия возбуждения не существует, поэтому

$$1/\tau = W_X + W_A + W_K. \quad (12.10)$$

Для переходов на вакансии в К-оболочке (так же, как и для вакансий в  $L_3$ - и  $M_5$ -оболочках) переходы Костера – Кронига не происходят и вероятность испускания рентгеновского излучения  $\omega_X$  дается выражением

$$\omega_X = \frac{W_X}{W_A + W_X}, \quad (12.11)$$

где  $\omega_X$  обычно называется *выходом флуоресценции*. Для переходов на вакансии в К-оболочке вероятность излучательного снятия возбуждения пропорциональна  $Z^4$  (см. главу 11), а вероятность Оже-процесса, вообще говоря, не зависит от  $Z$ , как это следует из полуэмпирического выражения для  $\omega_X$  в виде

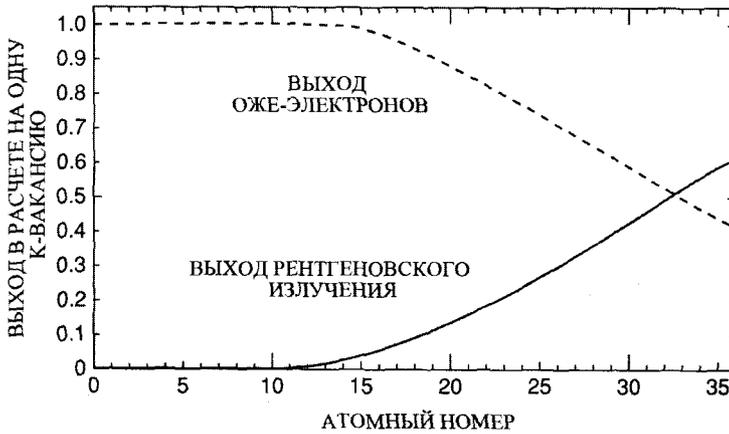
$$\omega_X = \frac{W_X/W_A}{1 + W_X/W_A}, \quad (12.12)$$

где

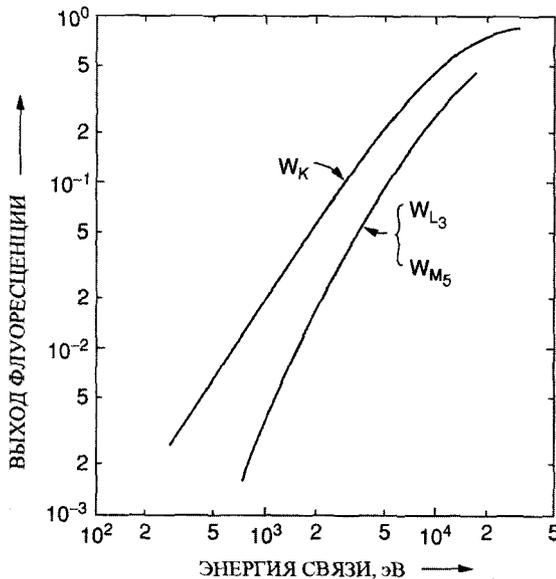
$$W_X/W_A = (-a + bZ - cZ^3)^4; \quad (12.13)$$

в этой формуле численные значения коэффициентов составляют  $a = 6,4 \cdot 10^{-2}$ ,  $b = 3,4 \cdot 10^{-2}$  и  $c = 1,03 \cdot 10^{-6}$ . Кривая, описывающая данное отношение, показана на рис. 12.5. Выход Оже-электронов равен  $1 - \omega_X$ . Из этого рисунка видно, что Оже-переходы преобладают для элементов с малыми  $Z$ ; в таких случаях испускание Оже-электронов является важным механизмом релаксации К-вакансий. Такая зависимость от  $Z$  не означает уменьшения скорости Оже-переходов при больших  $Z$ , а подчеркивает, что рентгеновские переходы становятся предпочтительным способом снятия возбуждения при больших  $Z$ .

Зависимость флуоресцентного выхода для К-,  $L_3$  и  $M_5$ -оболочек от энергии связи показана на рис. 12.6. Смысл этого графика в том, что выход флуоресценции приблизительно одинаков для сравнимых энергий переходов вне зависимости от электронной оболочки в тех случаях, когда не происходят переходы Костера –



**Рис. 12.5.** Зависимость выхода Оже-электронов и рентгеновского излучения, приходящихся на одну К-вакансию, от атомного номера. Кривые рассчитаны с помощью (12.12) [Siegbahn et al., 1967]



**Рис. 12.6.** Зависимость выхода флуоресценции от энергии связи для  $K_1$ ,  $L_2$  и  $M_8$ -оболочек. [J. Kirschner in Bach, 1976]

Кронига. Для переходов на К-оболочку выход флуоресценции меньше 0,1 при энергиях связи, меньших 2 кэВ, а полный выход Оже-электронов превышает 90% для элементов с малым  $Z$  ( $Z < 15$ ). Аналогично для  $L_3$ -переходов (переходы Костера - Кронига запрещены) Оже-переходы преобладают при  $Z < 50$ , где энергии связи L-оболочек меньше 5 кэВ.

## 12.4. Ширина атомных уровней и времена жизни

Как отмечено в главе 11, энергетическая ширина  $\Delta E$  (или используя более обычное обозначение  $\Gamma$ ) связана со средним временем жизни состояния  $\tau$  соотношением неопределенности  $\Gamma\tau = \hbar$ . Вероятность распада в единицу времени равна сумме вероятностей переходов, поэтому полная энергетическая ширина состояния дается выражением

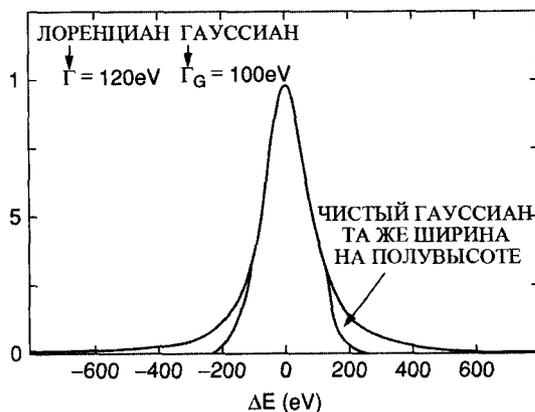
$$\Gamma = \Gamma_{\text{radiative}} + \Gamma_{\text{nonradiative}} \quad (12.14)$$

Существует вероятность распада для каждого атомного процесса, но время жизни вакансии принимает только одно значение. Естественная ширина линии каждого процесса определяется полным временем жизни. При  $Z < 30$ , когда преобладает испускание Оже-электронов, скорости Оже-переходов, как следует из табл. 12.2, изменяются от 0,23 до 0,80 эВ/ $\hbar$ . Полная ширина атомных переходов составляет 0,23–0,8 эВ. При  $Z > 30$  скорости испускания рентгеновского К-излучения достигают 30 эВ/ $\hbar$  с соответствующим возрастанием ширины атомного уровня. Полное время жизни  $\tau = \hbar/\Gamma$ , где  $\hbar = 6,6 \cdot 10^{-16}$  с, изменяется в интервале от  $10^{-17}$  до  $10^{-15}$  с. Следовательно, измеренные рентгеновские спектры будут показывать большее уширение линий при больших  $Z$ , чем при малых  $Z$ , поэтому в качестве Рентгеновских источников для XPS используются алюминий или магний.

Рентгеновский спектр, измеренный с высоким разрешением, будет иметь лоренцеву форму с центром, приходящимся на энергию  $E_x$  (Рис. 12.7):

$$Y(E) = \frac{A}{(E - E_x)^2 + \Gamma^2/4} \quad (12.15)$$

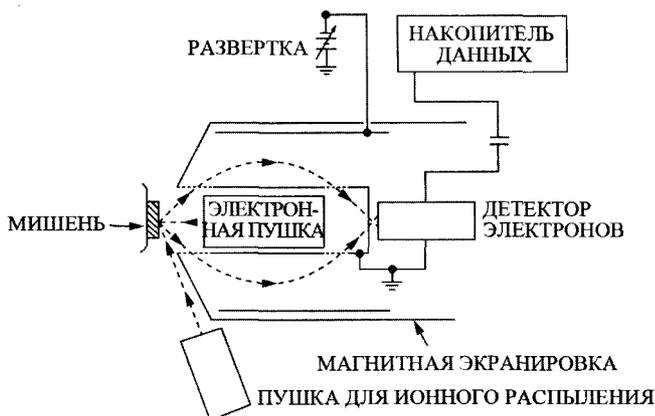
**Рис. 12.7.** Сравнение лоренцевой формы линии (12.15) с Гауссовой с той же шириной на полувысоте. Лоренциан характеризуется наличием протяженных хвостов



## 12.5. Оже-электронная спектроскопия

Как и в случае других методов электронной спектроскопии, Оже-анализ требует наличия высокого вакуума. Схема экспериментальной установки схематично изображена на рис. 12.8. Цилиндрический зеркальный анализатор, ЦЗА, (СМА от английского *Cylindrical Mirror Analyzer*) содержит внутреннюю электронную пушку, пучок которой сфокусирован в точку на образце в области фокуса ЦЗА-СМА. Электроны, испущенные из образца, проходят через апертуру, отклоняются, а затем через выходную апертуру ЦЗА-СМА направляются к электронному умножителю. Энергия проходящих через анализатор электронов  $E$  пропорциональна потенциалу, приложенному к внешнему цилиндру, а диапазон  $\Delta E$  прошедших электронов определяется разрешением  $R = \Delta E/E$ , где  $R$ , как правило, принимает значения от 0,2 до 0,5 %.

Полный спектр электронов, испущенных из твердого тела при облучении пучком электронов с энергией 2 кэВ, схематически изображен на рис. 12.9. Узкий пик в правой части рисунка является результатом упруго рассеянных электронов (без потери энергии). Особенности спектра при несколько меньшей энергии соответствуют электронам, испытавшим характеристические потери энергии вследствие электронных и плазменных возбуждений. Оже-электронные переходы, главным образом, наблюдаются как небольшие особенности, наложенные на сильный фон вторичных электронов. Обычной практикой является использование методики, позволяющей получать производную  $dN(E)/dE$  (см. вставку на рис. 12.9). Дифференциальный анализ гипотетического спектра показан на рис. 12.10. Вклад от медленно меняющегося фона минимизируется с помощью такой методики. Полный ток фона обратного рассеяния при энергиях выше 50 эВ составляет обычно



**Рис. 12.8.** Схематичное изображение экспериментальной техники, используемой в Оже-спектроскопии [Palmberg in Czanderna et al., 1975]

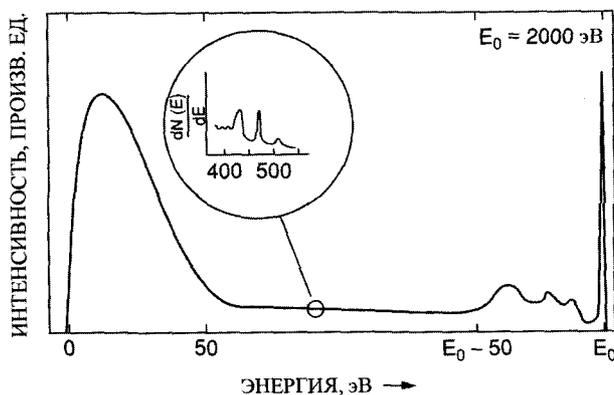


Рис. 12.9. Спектр электронов с энергией 2 кэВ, рассеянных на твердом теле. На вставке показан режим Оже-спектроскопии. Шкала энергий нелинейна [Ivach, 1977]

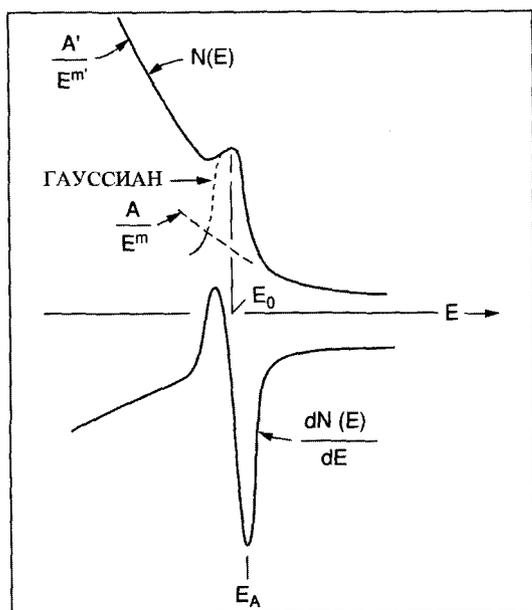


Рис. 12.10. Гипотетический спектр  $N(E)$ , содержащий непрерывный фон  $AE^m$ , гауссов пик и низкоэнергетичную ступеньку вида  $A'E^m$ . Внизу приведена производная спектра по энергии. Отметим, что энергия  $E_A$  нижнего выброса производной соответствует области наибольшего наклона  $N(E)$

30% от тока первичного пучка. Уровень шума, возникающего из-за этого тока, и отношение  $\Delta E$  к ширине Оже-линии в общем случае и определяют отношение сигнала к шуму и, следовательно, предельную способность регистрации примесей в образце. Типичное значение предельного уровня регистрации составляет  $1000 \text{ ppm} \cong 0,1 \text{ ат. \%}$ .

На практике из-за малой величины сигнала Оже-спектроскопия обычно используется в режиме вычисления производной. Дифференцирование обычно вы-

полняется электронным путем с помощью наложения малого переменного напряжения на постоянное напряжение внешнего цилиндра и синхронной регистрации сигнала от электронного умножителя в фазе с синхронизирующим усилителем. Ось  $O$ -у регистрируемой записи пропорциональна  $dN(E)/dE$ , а ось  $O$ -х – кинетической энергии  $E$  электронов. Производная спектра получается непосредственно. В этой схеме возмущающее напряжение

$$\Delta V = k \sin \omega t \quad (12.16)$$

налагается на энергию анализатора, так, что ток собранных электронов  $I(V)$  модулируется. Величину  $I(V + \Delta V)$  можно разложить в ряд Тэйлора:

$$I(V + k \sin \omega t) = I_0 + I' k \sin \omega t + k^2 \frac{\sin^2 \omega t}{2!} I'' \dots \quad (12.17)$$

где штрихи обозначают дифференцирование по  $V$ . Включая в разложение члены более высокого порядка, получим

$$I = I_0 + \left[ kI' + \frac{k^3}{8} I''' \right] \sin \omega t - \left[ \frac{k^2}{4} I'' + \frac{k^4}{48} I'''' \right] \cos 2\omega t, \quad (12.18)$$

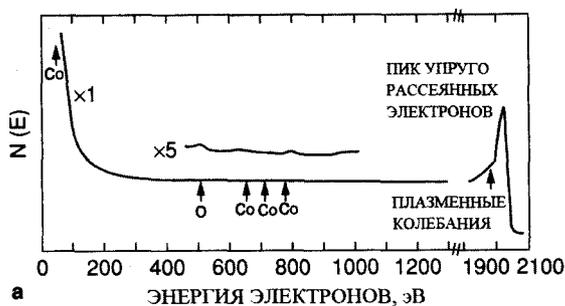
где  $I_0$  содержит все члены, не зависящие от времени. В этом выводе мы положили  $k \ll V$ , так что членами высокого порядка, начиная с  $k^3$ , можно пренебречь. Используя синхронный усилитель для регистрации фаз, можно регистрировать те компоненты сигнала, которые соответствуют частоте  $\omega$ , равной требуемой величине  $I'$  или  $dN/dE$  для цилиндрического зеркального анализатора. Чтобы удовлетворить этому критерию, необходимо чтобы величина  $k$  была меньше ширины Оже-линии в  $\sim 5$  эВ.

Пример использования этой дифференциальной методики показан на рис. 12.11 для случая падающих на образец из кобальта электронов с энергией 2 кэВ. Для прямого спектра  $N(E)$  характерно в основном наличие пика упруго рассеянных электронов и почти плоского фона. Стрелки на рис. 12.11а показывают энергии переходов для кислорода и кобальта. В производной спектра (рис. 12.11б) проявляются LMM-сигналы кобальта и KLL-сигналы углерода и кислорода.

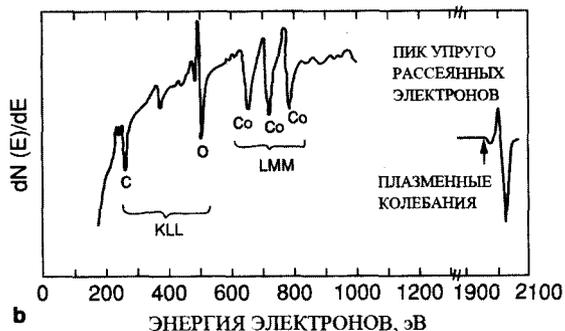
В случае свободного атома выход Оже-электронов  $Y_A$  определяется произведением сечения электронной ударной ионизации на вероятность испускания Оже-электрона  $(1 - \omega_X)$ :

$$Y_A \propto \sigma_e (1 - \omega_X). \quad (12.19)$$

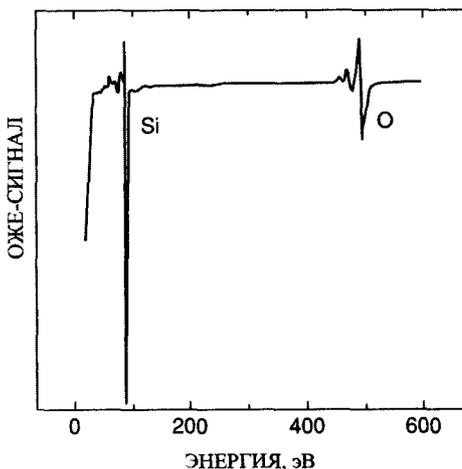
В твердых телах ситуация более сложная, даже если рассматривается выход из слоя толщиной, равной глубине выхода электронов  $\lambda$ . Например, первичные электроны, которые проникают через поверхностный слой и испытывают затем обратное рассеяние, могут давать вклад в выход Оже-сигнала, когда энергия  $E_p$  первичных электронов намного превышает энергию связи. На выход также сильно влияют углы падения (дифракционные эффекты влияют на число упруго рассе-



**Рис. 12.11.** Сравнение спектра  $N(E)$  (а) и его производной  $dN(E)/dE$  (б) для электронов с энергией 2 кэВ, падающих на образец из кобальта [Touset, 1978]



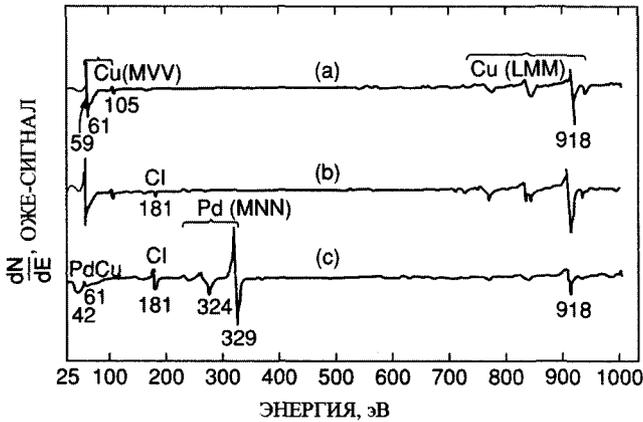
**Рис. 12.12.** Оже-спектры от монокристалла Si (111) после адсорбции  $\sim 0,5$  монослоя атомов кислорода



янных первичных электронов) и испускания (геометрическая проекция глубины выхода). Следовательно, шероховатость поверхности является важным фактором; вероятность выхода электронов из шероховатой поверхности меньше, чем из гладкой. Поэтому при анализе твердых тел необходимо рассматривать изменения как для падающего пучка, так и для Оже-электронов, при их движении в твердом теле.

Оже-электронная спектроскопия является методикой, чувствительной к поверхности. На рис. 12.12 показан сигнал от атомов кислорода, соответствующий абсорбции 0,5 монослоя атомов кислорода. В общем случае малые количества типичных загрязнений – С, N и О – легко обнаруживаются. С помощью Оже-измерений невозможно обнаружить водород, поскольку для Оже-перехода нужны три электрона.

Оже-сигнал от подложки чувствителен к наличию поверхностных слоев. В главе 6 мы отмечали, что сигнал от подложки убывает по закону  $e^{-x/\lambda}$ , где в случае прохождения электронов от кремния через германий  $\lambda = 0,5$  нм. На рис. 12.13 приведены Оже-спектры от медной подложки до и после осаждения слоя палладия толщиной 1,35 нм. Из рисунка видно, что сигнал от меди сильно ослабляется пал-



**Рис. 12.13.** Оже-сигнал свежесоаженной подложки из меди (а), медной подложки непосредственно перед осаждением Pd (b) и Pd/Cu бислоя (с), толщина слоя Pd равна 1,35 нм.

ладиевой пленкой. В частности, низкоэнергетичная линия Cu(MVV) полностью затухает вследствие малой глубины выхода электронов с энергией 60 эВ; высокоэнергетичная линия 918 эВ затухает лишь частично.

## 12.6. Количественный анализ

Определение абсолютной концентрации элемента  $x$  в матрице по выходу  $Y_A$  Оже-электронов затруднено влиянием матрицы на обратно рассеянные электроны и глубину выхода. Для простоты рассмотрим выход Оже-электронов KLL  $Y_A(t)$  из тонкого слоя толщины  $\Delta t$  на глубине  $t$  образца:

$$Y_A(t) = N_x \Delta t \sigma_e(t) [1 - \omega_x] e^{-(t \cos \theta / \lambda)} I(t) T d\Omega / 4\pi, \quad (12.20)$$

где

$N_x$  – число атомов сорта  $x$  в единице объема;

$\sigma_e(t)$  – сечение ионизации на глубине  $t$ ;

$\omega_x$  – выход флуоресценции;

$\lambda$  – глубина выхода;

$\theta$  – угол анализатора;

$T$  – коэффициент пропускания анализатора;

$d\Omega$  – телесный угол анализатора;

$I(t)$  – поток возбуждающих электронов на глубине  $t$ .

Удобно разделить плотность возбуждающего потока на две компоненты:

$$I(t) = I_p + I_B(t) = I_p(t)[1 + R_B(t)],$$

где  $I_p$  – поток первичных электронов на глубине  $t$ ;  $I_B$  – поток обратно рассеянных первичных электронов; а  $R_B$  – коэффициент обратного рассеяния (см. раздел 10.7).

При использовании внешних стандартов с известной концентрацией  $N_x^S$  элемента  $x$  в стандартном образце, концентрация  $N_x^S$  исследуемом образце может быть найдена по отношению Оже-выходов:

$$\frac{N_x^S}{N_x^T} = \frac{Y_x^S}{Y_x^T} \left( \frac{\lambda^T}{\lambda^S} \right) \left[ \frac{1 + R_B^T}{1 + R_B^S} \right].$$

В этом случае не требуется знания сечения ионизации флуоресцентного выхода, поскольку измеряются Оже-выходы из того же атома. Также, если состав стандартного образца близок к составу исследуемого образца, элементный состав может быть определен непосредственно по отношению выходов Оже-электронов при условии, что измерения выполнены в идентичных экспериментальных условиях. Если стандартный образец по составу существенно отличается от исследуемого образца, также необходимо учитывать влияние матрицы на обратное рассеяние электронов и глубину выхода.

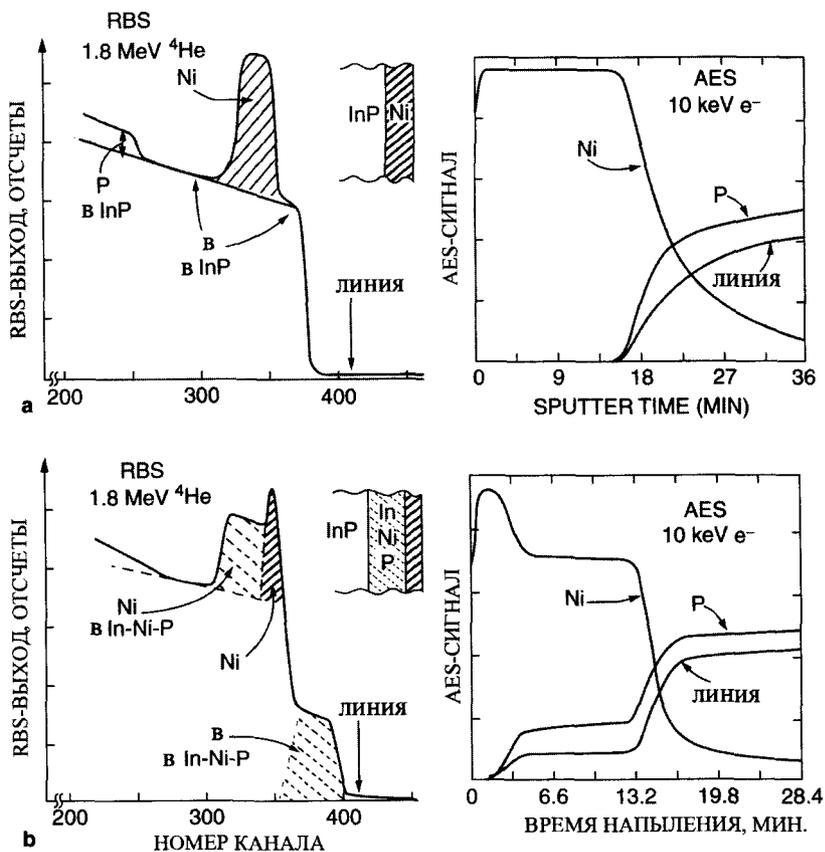
Элементные чувствительности определяются с использованием чистых образцов рассматриваемого элемента и применяются для идентификации его в мультиэлементных матрицах. Сильно зависящие от матрицы параметры должны быть скорректированы с учетом в том числе средней длины свободного пробега  $\lambda$  для неупругих столкновений.

Даже с поправками на глубину выхода и обратное рассеяние измеренный состав поверхности нельзя сравнивать с объемным составом образца из-за ионной бомбардировки, используемой при распылении для чистки образца и определения профиля по глубине (см. главу 4).

## 12.7. Получение профилей распределения концентрации по глубине с помощью Оже-спектроскопии

Основным применением Оже-спектроскопии является определение состава материала как функции глубины тонких пленок и слоистых структур. Типичная схема установки, показанная на рис. 12.8, состоит из электронной пушки, регистрирующей системы на ЦЗА-СМА, а также пушки ионного распыления. Оже-сигнал формируется в приповерхностной области образца ( $\sim 3,0$  нм), а ионное распыление делает послойные срезы, необходимые для анализа образцов по глубине. Обычно распределения по глубине изображаются в виде зависимости амплитуды Оже-сигнала от времени распыления. Для перехода от времени распыления к глубине и от амплитуды сигнала к концентрации атомов необходимы дополнительные калибровки. Комбинация спектроскопии обратного резерфордовского рассеяния (CPOР-RBS) и Оже-электронной спектроскопии (ОЭС-AES) весьма полезна при таком исследовании распределения по глубине, так как CPOР-RBS дает количественную информацию о глубинах и концентрациях большой массы без усложнений, вносимых перемешиванием при распылении. Как уже обсуждалось в главе 4, ионное распыление вызывает изменение состава в поверхностном слое вследствие поверхностной сегрегации и преимущественного распыления. По сравнению с CPOР-RBS Оже-анализ с послойным распылением дает лучшее разрешение по глубине и чувствителен как к тяжелым, так и к легким элементам.

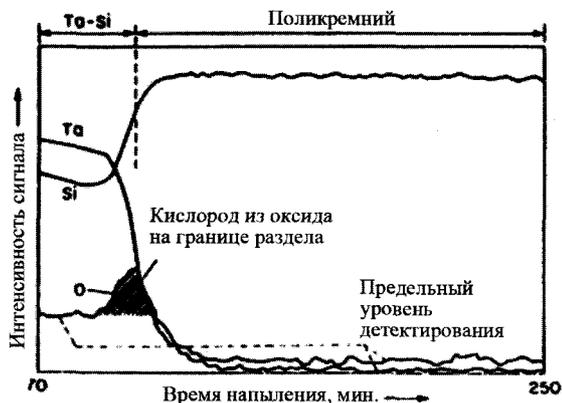
На рис. 12.14 показаны результаты, полученные измерениями CPOР-RBS и ОЭС-AES для образца, приготовленного осаждением слоя никеля толщиной 100 нм на  $\langle 100 \rangle$  InP (рис. 12.14а) и отжигом при температуре  $250^\circ$  С в течении 30 мин (рис. 12.14б). В спектрах CPOР-RBS для свеженанесенного образца сигнал Ni налагается на сигнал от подложки InP. В спектре ОЭС-AES сигналы In и P имеют сравнимые высоты и могут быть легко разрешены. Длинный «хвост» сигнала никеля, уходящий дальше области границы раздела, определенно является артефактом процесса распыления, поскольку граница раздела Ni/InP резкая, что можно заключить по спаду сигнала никеля в спектре обратного резерфордовского рассеяния. После отжига подложка частично вступает в реакцию с внешним слоем никеля на слое  $\text{In}_x\text{P}_y\text{Ni}_z$ . Слой никеля и прореагировавший слой InPNi хорошо видны в спектре ОЭС-AES, в котором отношение выходов P/In равно  $\cong 2/1$ . В спектре обратного рассеяния высоты сигналов Ni и In приблизительно равны, что указывает на величину отношения Ni/In, равную примерно  $3(\sigma_{\text{In}}/\sigma_{\text{Ni}} = 3,08)$ . Анализ спектров обратного рассеяния дает отношение P/In, равное 0,5, величину достаточно сильно отличающуюся от результата, полученного из данных ОЭС-AES для состава, обогащенного фосфором. Причиной противоречия, возможно, являются преимущественное распыление и сегрегация. Область чистого никеля в прореагировавшей пленке лучше разрешается с помощью ОЭС-AES из-за более высокого разрешения этого метода по глубине. Кроме того, ОЭС-AES позволяет



**Рис. 12.14.** Сравнение RBS- и AES-профилей по глубине никелевой пленки толщиной 100 нм, осажденной на InP: (а) свежесаждаемая пленка, (б) после отжига при 250°С в течение 30 мин [Appelbaum]

определить наличие углерода и кислорода в области границы раздела (не показано), что нельзя сделать с помощью обратного резерфордского рассеяния.

Одним из преимуществ Оже-электронной спектроскопии является ее чувствительность к примесям с малой массой атома, таким как углерод или кислород, которые обычно загрязняют поверхности и границы раздела. Наличие этих загрязнений границы раздела играет разрушающую роль в реакциях в тонких пленках, замедляя взаимную диффузию. Деградация плоской структуры тонких пленок вследствие тепловой обработки зачастую связана непосредственно с этими загрязнениями. Наличие естественного оксида с толщиной около 1,5 нм сразу проявляется в ОЭС-AES профиле по глубине, показанном на рис. 12.15. Удаление этого естественного оксидного слоя является очень важным для формирования тонких однородных оксидных слоев на поверхности слоев силицида таллия при



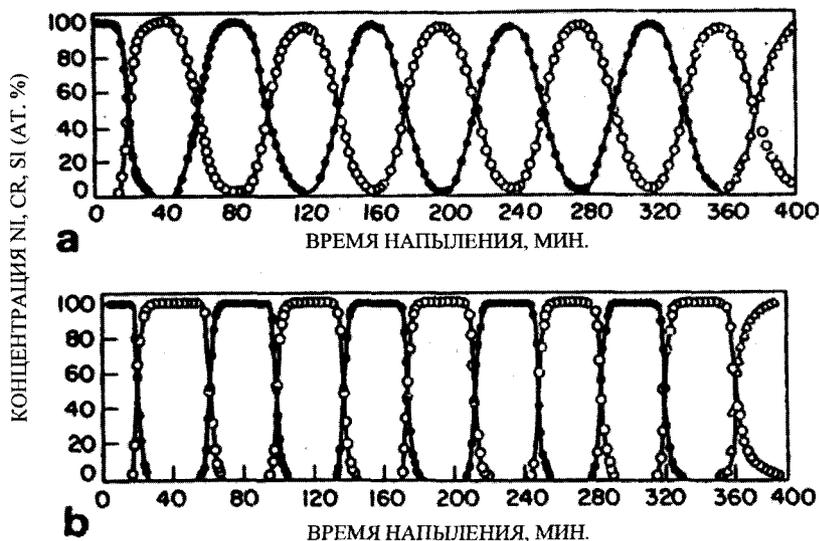
**Рис. 12.15.** Изменение выхода Оже-электронов с глубиной при распылении образца, содержащего область границы раздела пленки Ta – Si, напыленной на поликристаллический кремний. Заштрихованная область соответствует сигналу кислорода в естественном оксиде на границе раздела [D. Pawlik, H. Oppolzer, T. Hillmer, 1985]

термическом окислении. Наличие слоя естественного оксидного слоя замедляет высвобождение атомов Si из слоя поликристаллического кремния и приводит скорее к окислению всего слоя силицида таллия, чем к формированию слоя  $\text{SiO}_2$  на поверхности. Использование Оже-электронной спектроскопии в комбинации с послойным распылением является необходимым шагом к достижению чувствительности, позволяющей обнаруживать слои загрязнений, которые препятствуют реакциям в тонких пленках.

Многослойные пленки используются в интегральных схемах, оптических структурах и других областях физики твердого тела. Естественным приложением Оже-электронной спектроскопии с послойным распылением является анализ подобных структур.

На рис. 12.16 показаны спектры послойного распыления многослойной тонкопленочной структуры Cr/Ni, осажденной на кремниевую подложку. Этот впечатляющий рисунок демонстрирует возможность Оже-электронной спектроскопии в комбинации с распылением давать «полуколичественную» форму профиля распределения в многослойной пленке соседних по Периодической таблице элементов. Закругленность графиков на верхней части рисунка отражает нерегулярность поверхностной топологии, образующейся во время распыления сканирующим пучком ионов  $\text{Ar}^+$  с энергией 5 кэВ (см. главу 4, а также [Carter et al., 1983]). В рассматриваемом примере неровность поверхности может быть минимизирована вращением образца (нижняя часть рис. 12.16) при распылении.

Многие лаборатории, занимающиеся анализом материалов в настоящее время, оборудованы разнообразными системами для исследования профилей по глубине образцов. При изучении образца, состоящего из ряда слоев или тонких пленок и содержащего неизвестные примеси или загрязнения, исследователь, занимающийся таким анализом, будет использовать все имеющиеся методики. Оже-анализ с послойным распылением часто является отправной точкой для первоначального анализа.



**Рис. 12.16.** Распределение по глубине Оже-спектров при распылении многослойной тонкопленочной структуры  $\text{Cr}/\text{Ni}$ , осажденной на кремниевую подложку. Верхний слой никеля имеет толщину около 25 нм, а другие пленки имеют толщину около 50 нм. Распыление проводилось сканирующим пучком ионов  $\text{Ar}^+$  с энергией 5 кэВ при неподвижном образце (а) и при его вращении (б) [А. Zalar, 1985]

## Задачи

- 12.1. Пусть облучается образец  $\text{AlP}$  электронами с энергией 5 кэВ и проводится измерение KLL Оже-электронов. Рассчитать отношение сечений ионизации  $A_1$  и  $P$ , флуоресцентный выход  $\omega_x$ , глубину выхода  $\lambda$  и выход Оже-электронов.
- 12.2. Сравнить Оже-выходы в задаче 12.1 с выходом рентгеновского К-излучения в электронном микроанализе, пренебрегая поглощением излучения и поправками на обратное рассеяние электронов.
- 12.3. Рентгеновское  $\text{Mg K}_\alpha$  излучение создает вакансии в подболочке  $\text{Cu L}_1$  ( $2s$ ). Оценить энергии фотоэлектронов,  $\text{LM}_1\text{M}_1$  и  $\text{L}_1\text{L}_2\text{M}_1$  Оже-электронов (переходы Костера – Кронига) и рентгеновского L-излучения. Будут ли эти вакансии преимущественно заполнены за счет излучательных или безызлучательных переходов? Оценить сверху величины флуоресцентного выхода. Возбуждение какого из  $\text{Cu L}$ -уровней будет снято за счет переходов Костера – Кронига?
- 12.4. Пучок электронов с энергией 10 кэВ падает на пленку из никеля толщиной 100 нм, нанесенную на поверхность кремниевой подложки. Рассчитать отношение выходов рентгеновского К-излучения и KLL Оже-электронов.

- 12.5. Имеется образец, содержащий слой  $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}$  толщиной 20 нм на подложке InP толщиной около 1 мм, и требуется определить отношение числа атомов Ga и Al. Вы можете выполнять исследование с помощью РФЭС-XPS, ОЭС-AES или электронного микроанализа, используя электроны с энергией 20 кэВ и рентгеновский источник  $\text{Al K}_\alpha$ . С целью сравнения данных методик вы проводите следующие расчеты и сравнения:
- Каково отношение сечений  $\sigma_{\text{Ga}}/\sigma_{\text{Al}}$  ударной ионизации К-оболочек электронами и фотоэффекта для L-оболочки?
  - Каково отношение флуоресцентных выходов  $\omega_x(\text{Ga})/\omega_x(\text{Al})$  для дырки в К-оболочке?
  - Вы измеряете интенсивность рентгеновского  $\text{K}_\alpha$  излучения от Ga и Al с помощью детектирующей системы, имеющей разрешение 200 эВ. Следует ли ожидать перекрытия К-,  $\text{L}_\alpha$  - или М-излучения от атомов As или от подложки InP? Следует ли ожидать, что обратное рассеяние электронов от подложки InP повлияет на полный или относительный выходы для Ga и Al?
  - Каковы (пренебрегая работой выхода) энергии фотоэлектронов Ga и Al и соответствующие им глубины выхода ( $\lambda$ ) в РФЭС-XPS измерениях? Каково отношение интенсивностей в предположении одинаковой эффективности детектора для электронов обеих энергий?
  - Каковы энергии и соответствующие им глубины выхода  $\text{KL}_1\text{L}_1$  Оже-электронов Ga и Al? Каково отношение скоростей переходов для Ga и Al?
  - Сравнить эти три методики в отношении исследуемых глубин, поправок и помех, а также оценить отношения выхода для величины  $x$ , близкой к 0,9.
- 12.6. Сравните переходы для дырок в К-оболочках элементов с  $Z = 20$  и  $Z = 36$ .
- Каковы отношения  $W_x/W_A$  (12.13)? Сравнить получившиеся значения с кривой на рис. 12.5.
  - Каковы ширины и времена жизни атомных уровней? Сравнить величины времен жизни для этих двух элементов со временем движения электрона по круговой орбите в модели атома Бора.
- 12.7. В установке для РФЭС-XPS-анализа с использованием источника рентгеновского  $\text{Al K}_\alpha$  излучения регистрируются Оже- и фотоэлектроны (см., например, рис. 10.7). Каковы будут энергии и глубины выхода для 2s-фотоэлектронов и  $\text{L}_1\text{MM}$  Оже-электронов из ванадиевой мишени? Каково отношение электронного и фотонного сечений,  $\sigma_e/\sigma_{ph}$  образования дырок в 2s-оболочках (для энергии электронов 1,5 кэВ)? Выход флуоресценции L-оболочки мал (см. приложение 11 или рис. 12.6), поэтому требуется оценить отношение фотоэлектронов и Оже-электронов, предполагая, что переходами Костера – Кроинга можно пренебречь. Является ли такое приближение допустимым?

## Литература

1. W. Bambynek et al., «X-ray Fluorescence Yields, Auger and Coster–Kronig Transitions», *Rev. Mod. Phys.* 44, 716 (1972).
2. T.A. Carlson, *Photoelectron and Auger Spectroscopy* (Plenum Press, New York, 1975).
3. G. Carter, B. Navinsek, and J.L. Whitton, “Heavy Ion Surface Topography Development,” in *Sputtering by Particle Bombardment II*, R. Behrisch, Ed. (Springer-Verlag, Berlin, 1983).
4. C.C. Chang, “Analytical Auger Electron Spectroscopy,” in *Characterization of Solid Surfaces*, P. F. Kane and G. R. Larrabee, Eds. (Plenum Press, New York, 1974), Chap. 20.
5. A.W. Czanderna, Ed., *Methods of Surface Analysis* (Elsevier, Amsterdam, 1975).
6. L.E. Davis, N.C. MacDonald, P.W. Palmberg, G.E. Riach, and R.E. Weber, *Handbook of Auger Electron Spectroscopy* (Physical Electronics Industries, Inc., Eden Prairie, MN, 1976).
7. G. Ertl and J. Kupperts, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry* (Verlag Chemie International, Weinheim, 1974).
8. G. Herzberg, *Atomic Spectra and Atomic Structure* (Dover, New York, 1944).
9. H. Ibach, Ed., *Electron Spectroscopy for Surface Analysis, Topics in Current Physics*, Vol. 4 (Springer-Verlag, New York, 1977).
10. A. Joshi, L.E. Davis, and P.W. Palmberg, “Auger Electron Spectroscopy” in *Methods of Surface Analysis*, A.W. Czanderna, Ed. (Elsevier Science Publishing Co., New York, 1975), Chap. 5.
11. G.E. McGuire, *Auger Electron Spectroscopy Reference Manual* (Plenum Press, New York, 1979).
12. K.D. Sevier, *Low Energy Electron Spectroscopy* (Wiley-Interscience, New York, 1972).
13. K. Siegbahn, C.N. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S.E. Karlsson, I. Lindgren, and B. Lindberg, *ESCA, Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy* (Almqvist and Wiksells, Uppsala, Sweden, 1967).
14. J.P. Thomas and A. Cachard, Eds., *Material Characterization Using Ion Beams* (Plenum Press, New York, 1978).

## ГЛАВА 13

### Ядерные методики: активационный анализ и мгновенный анализ наведенной радиоактивности

#### 13.1. Введение

По сравнению с уже давно использующимися методами анализа, основанными на электронных взаимодействиях, методы, основанные на ядерной спектроскопии, являются достаточно новыми. Если радиоактивность появляющаяся в результате облучения измеряется после его завершения, то основанный на таком измерении метод называется *активационным анализом*; если же регистрируется излучение, испускаемое непосредственно во время облучения, то такой метод называется *мгновенным анализом наведенной радиоактивности*. В последующем материал будет излагаться в соответствии с подразделением на эти две разновидности методик. Например, если материал, содержащий углерод, облучается пучком дейтронов, то одной из ядерных реакций, происходящих с углеродом  $^{12}\text{C}$ , является превращение его в радиоактивный азот  $^{13}\text{N}$  с непосредственным испусканием нейтрона  $n$ . Содержание углерода в образце может быть определено либо посредством измерения излучения, испущенного радиоактивным нуклидом  $^{13}\text{N}$  (активационный анализ), либо измерением выхода нейтронов (мгновенный анализ). Радиоактивные нуклиды, которые используются в ядерном анализе, имеют периоды полураспада в диапазоне от миллисекунд до тысячи лет (период полураспада  $^{13}\text{N}$  составляет 9,96 мин); в то время как мгновенное излучение, вызванное ядерной реакцией, испускается за время, меньшее  $10^{-12}$  с после ее инициации.

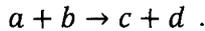
Несколько ядерных реакций различного типа могут использоваться для анализа материалов:

1. Упругое рассеяние заряженной частицы на заряженном ядре мишени по типу резерфордского обратного рассеяния (глава 2) – упругое ядерного рассеяние.
2. Возбуждение ядра в состояние с большей энергией в результате взаимодействия с частицей (аналогично переводу электрона в более высокое по энер-

гии состояние в атомной спектроскопии) с последующей релаксацией ядра посредством испускания  $\gamma$ -излучения.

### 3. Формирования ядер различных типов в результате ядерной реакции.

Взаимодействие двух частиц в ядерных реакциях, как правило, приводит к образованию двух других ядер. Таким образом



Реагирующие частицы    Продукты реакции

Любая реакция должна удовлетворять требованию равенства суммы атомных номеров и атомных чисел реагирующих частиц и продуктов реакции. Другими словами

$$Z_a + Z_b = Z_c + Z_d$$

$$A_a + A_b = A_c + A_d .$$

Масса, однако, *меняется*.

Несмотря на то, что теоретически нет ограничений на тип нуклидов  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и  $d$ , однако на практике каждая часть этого уравнения обычно содержит очень легкий нуклид. Эти легкие нуклиды часто называют *частицами*. Если обозначить частицу (имея в виду, что разделение на частицу и ядро достаточно условно) строчной буквой, то ядерную реакцию можно записать в виде

$$a + X = b + Y .$$

Общепринятым коротким обозначением такой реакции будет запись

$$X(a, b)Y .$$

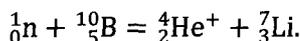
Ядро с четырьмя нейтронами и тремя протонами обозначается как



где нижний символ соответствует  $Z$ , количеству протонов, а верхний символ указывает общее число нуклонов, которое называют массовым числом  $A$ . Следовательно, более общее обозначение будет иметь вид



Форма записи ядерной реакции, например, используемой для определения глинбины залегания атомов бора, имеет вид



В краткой записи



легкие частицы, вступающие в реакцию и являющиеся продуктом реакции, указываются в скобках и разделяются запятой.

Как и в любой специальной области, используемые специфические обозначения основаны на соображениях удобства и традициях. Наиболее часто употребляемые термины приведены ниже.

Нуклид – ядро определенного вида с заданным числом протонов  $Z$  и нейтронов  $N$ .

Изотопы – нуклиды с одинаковыми  $Z$ , но разными  $N$ .

Изобары – нуклиды с одинаковыми массовыми числами  $A$ ;  $A = Z + N$ .

Изотоны – нуклиды с одинаковыми  $N$ , но различными  $Z$ .

Изомеры – нуклиды в возбужденном состоянии с измеримым временем полураспада.

Протон –  ${}^1_1\text{H}$ .

Дейтрон (d) –  ${}^2_1\text{H}$ , один протон и один нейтрон.

Тритон (t) –  ${}^3_1\text{H}$ , один протон и два нейтрона.

Альфа-частица ( $\alpha$ ) –  ${}^4_2\text{He}$ , два протона и два нейтрона.

Рассмотрим облучение ядер пучком протонов, а именно облучение протонами ядра  ${}^{12}\text{C}$  (рис. 13.1). Некоторые из падающих протонов могут упруго рассеиваться за счет кулоновского взаимодействия с ядром на больших расстояниях (см. главу 2). Заряженные частицы не могут эффективно взаимодействовать посредством ядерных сил, пока их энергия не станет сравнимой с величиной кулоновского барьера  $Z_1 Z_2 e^2 / R \cong Z_1 Z_2 A^{1/3}$  (МэВ) атомов мишени, который устанавливает нижний предел используемой энергии. Если протоны обладают достаточной энергией для преодоления кулоновского барьера, они могут быть фактически захвачены ядром с образованием *составного ядра*. Это составное ядро находится в сильно возбужденном состоянии, и кинетическая энергия падающей частицы складывается с энергией возбуждения. В модели составного ядра предполагается, что энергия возбуждения случайным образом распределена среди всех нуклонов в образовавшемся ядре, так что ни один из них не обладает достаточной энергией для того, чтобы сразу покинуть ядро, следовательно, составное ядро имеет достаточно долгое время жизни

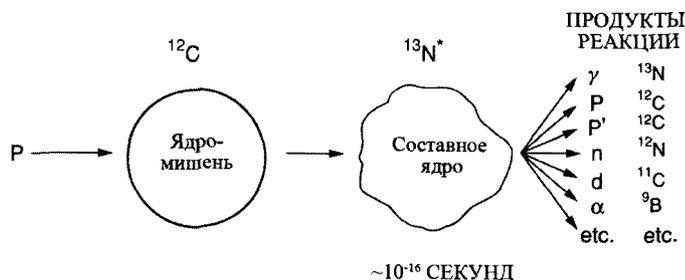


Рис. 13.1. Схематическое представление образования и распада составного ядра  ${}^{13}\text{N}$  в ядерной реакции между протонами и  ${}^{12}\text{C}$

( $10^{-14}$ – $10^{-18}$  с) по сравнению с промежутком времени, затрачиваемым нуклоном на движение через область ядра ( $10^{-21}$ – $10^{-22}$  с). Далее, снятие возбуждения сильно возбужденного составного ядра может идти многими различными путями: испусканием  $\gamma$ -излучения, протонов, нейтронов, альфа-частиц и т. д. Налетающие протоны могут, однако, передать значительную энергию отдельным нуклонам или группам нуклонов (таким, как дейтроны или альфа-частицы), такую, что эти группы нуклонов могут быть непосредственно выброшены из ядра. Примерами таких прямых взаимодействий могут служить реакции (p, n), (p,  $\alpha$ ), ( $\alpha$ , p), ( $\alpha$ , n). Реакции с образованием составного ядра более вероятны при сравнительно низких энергиях, тогда как вероятность прямого взаимодействия возрастает с увеличением энергии. Следующие ядерные реакции могут иметь место при облучении протонами:

- (p, p) упругое (резерфордское) рассеяние
- (p, p) упругое рассеяние через составное ядро
- (p, p') неупругое рассеяние
- (p,  $\gamma$ ) мгновенное испускание  $\gamma$ -излучения
- (p, n) мгновенное испускание нейтронов
- (p,  $\alpha$ ) мгновенное испускание альфа-частиц.

Вероятность реакции между падающей частицей и ядром мишени можно аппроксимировать геометрическим поперечным сечением ядра мишени по отношению к точечной налетающей частице. Радиус ядра довольно точно задается эмпирической формулой

$$R = R_0 A^{1/3},$$

где  $A$  – массовое число, а константа  $R_0 = 1,4 \cdot 10^{-13}$  см. Для ядра средней массы, такого как  $^{66}\text{Z}$ , можно вычислить геометрическое поперечное сечение:

$$\sigma_{geo} = \pi(1,4 \cdot 10^{-13} \cdot 66^{1/3}) = 1,006 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2.$$

Так как в большинстве случаев поперечное сечение имеет порядок  $10^{-24}$  см<sup>2</sup>, его величину удобно выражать в барнах:

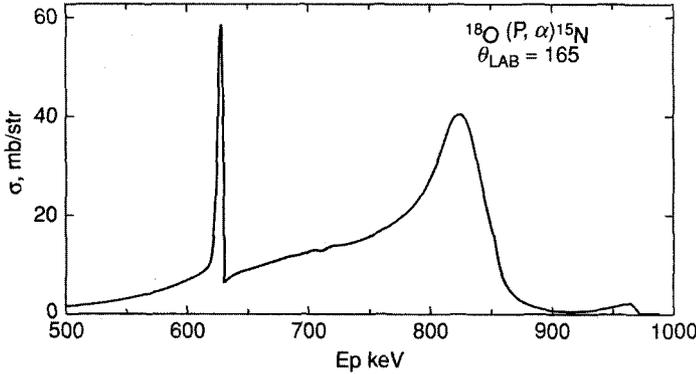
$$1 \text{ барн} = 10^{-24} \text{ см}^2.$$

Поперечные сечения реакций, как правило, не могут быть выражены через простые аналитические функции. Например, поперечное сечение реакции  $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$ , приведенное на рис. 13.2, плавно меняется с изменением энергии как в сторону уменьшения, так и в сторону увеличения энергии от резонансного значения при 0,629 МэВ.

Метод Брейта – Вингера позволяет количественно описывать величину резонансного сечения. Вероятность реакции

$$X(a, b)Y$$

может быть обозначена через поперечное сечение  $\sigma(a, b)$ . В соответствии с двухступенчатым рассмотрением ядерных реакций с помощью составного ядра можно записать



**Рис. 13.2.** Зависимость сечения  $\sigma$  от энергии  $E$  падающего протона при угле регистрации  $\theta = 165^\circ$  для реакции  $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$  [Amsel and Samuel, 1967]

$$\sigma(a, b) = \sigma_c(a) \cdot (\text{относительная вероятность испускания } b),$$

где  $\sigma_c(a)$  – сечение образования составного ядра. Относительная вероятность испускания равна  $\Gamma_b/\Gamma$ , где  $\Gamma_b$  – скорость перехода с испусканием  $b$ , называемая также парциальной шириной уровня для  $b$ , а  $\Gamma$  – полная ширина уровня  $\Gamma = \hbar/\tau$ , где  $\tau$  – среднее время жизни в данном состоянии, поэтому

$$\sigma(a, b) = \sigma_c(a) \cdot \Gamma_b/\Gamma.$$

В общем случае величины поперечных сечений и ширин уровней зависят от энергии падающей частицы и от заряда и массы ядра мишени. В простейшем виде формула Брейга – Вигнера дает величину поперечного сечения в окрестности одиночного резонансного уровня составного ядра, которое образуется падающей частицей с нулевым угловым моментом. В этих условиях формула принимает вид

$$\sigma(a, b) = \frac{\lambda^2}{4\pi} \frac{\Gamma_a \Gamma_b}{(E - E_0)^2 + (\Gamma/2)^2}, \quad (13.1)$$

где  $\lambda$  – длина волны де Бройля падающей частицы ( $\lambda = h/mv$ ),  $E_0$  – энергия резонансного пика,  $E$  – энергия падающей частицы и  $\Gamma_a$  – ширина парциального уровня для испускания частицы  $a$  в обратной реакции. Из этого уравнения видно, что максимум сечения достигается при  $E = E_0$ .

### 13.2. Значения $Q$ и кинетические энергии

В ядерных реакциях выполняются следующие законы сохранения:

1. Закон сохранения числа нуклонов ( $A$ ).
2. Закон сохранения заряда ( $Z$ ).

3. Закон сохранения массы-энергии ( $E$ ).

4. Закон сохранения импульса ( $p$ ).

Если сложить точные значения масс покоя исходных частиц и продуктов ядерной реакции, то между двумя суммами, по всей вероятности, будет различие, так как масса и энергия могут заменять друг друга в соответствии с соотношением

$$E = mc^2,$$

где  $E$  – энергия,  $m$  – масса, а  $c$  – скорость света, что приводит к соответствию 1 единицы массы 931,4 МэВ.

Разность в массах приводит либо к испусканию, либо к поглощению энергии. Поэтому ядерную реакцию следует записывать в виде



где  $Q$  – баланс энергии, обычно приводимый в мегаэлектронвольтах. Если энергия высвобождается в результате реакции, то величина  $Q$  будет положительной. Если величина  $Q$  отрицательна, то энергия должна поступать в систему, и тогда будет существовать определенный порог, ниже которого эти эндоэнергетические реакции не будут происходить.

Испущенное излучение характеризует состояние возбужденного ядра, произошедшее в результате реакции, так же как оптическое излучение характеризует возбужденный излучающий атом. Именно существование характерного набора определенных энергетических уровней в атоме или ядре позволяет использовать испущенные излучения для идентификации его источника.

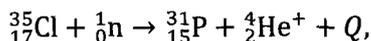
Реакцию можно символически записать в виде



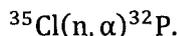
где  $M_1$  – падающее ядро,  $M_2$  – мишень,  $M_3$  – испущенное излучение, которое может представлять собой как ядерную частицу, так и гамма-излучение,  $M_4$  – остаточное ядро и  $Q$  – высвобождаемая (поглощенная) в ходе реакции энергия.  $Q$  представляет собой просто разность между полной энергией взаимодействующей системы в состоянии покоя до реакции и после того, как реакция произошла. Если в качестве  $M$  взять массы частиц, то

$$Q = (M_1 + M_2)c^2 - (M_3 + M_4)c^2. \quad (13.2)$$

Рассмотрим реакцию



которая в краткой форме может быть записана как



Данная реакция сбалансирована по нуклонам и заряду в том смысле, что взаимодействующие частицы до реакции и ее продукты имеют одинаковое число ну-

клонов (36) и протонов (17). Энергия реакции  $Q$  равна разнице масс первоначальных частиц и продуктов реакции:

$$\begin{aligned}\Delta M &= M(^{35}\text{Cl}) + M(\text{n}) - M(^{32}\text{P}) - M(^4\text{He}^+) \\ &= 34,96885 + 1,00867 - 31,97391 - 4,00260 \\ &= 0,00101 \text{ а. е. м.}\end{aligned}$$

Аналогичным образом величина  $Q$  может быть рассчитана для следующей реакции:

$$^{14}\text{N}(\text{p}, \text{n})^{14}\text{O}, \quad Q = -5,931 \text{ МэВ.}$$

Величина  $Q$  может принимать как положительные, так и отрицательные значения. Положительным значениям  $Q$  соответствует экзотермические реакции, отрицательным значениям  $Q$  – эндотермические реакции.

Если остаточное ядро  $M_4$  остается в возбужденном энергетическом состоянии, величина  $Q$  для этой реакции будет уменьшена по отношению к величине, которая получилась бы, если бы остаточное ядро осталось в основном состоянии. Это уменьшение равно величине энергии возбуждения. Для точно определенной энергии пучка энергетический спектр  $M_3$  будет *характеристическим* по возможным значениям  $Q$  реакции или, что эквивалентно, по возбужденным состояниям остаточного ядра. Даже если испущенные частицы  $M_3$  не наблюдаются, гамма-излучение, испущенное непосредственно в процессе снятия возбуждения ядра  $M_4$ , будет *характеристическим* для данного ядра.

В случае активационного анализа характеристиками, определяющими радиоактивное ядро  $M_4$ , могут быть период полураспада, тип испущенного излучения, а также характеристическое гамма-излучение, испущенное дочерним ядром  $M_4$ .

В случае мгновенного анализа наведенной радиоактивности (МАНР или PRA от англ. Prompt Radiation Analysis) ядерная реакция называется *реакцией прямого захвата*, если  $M_3$  – гамма-излучение. Случай  $M_1 = M_3$  и  $Q = 0$  является просто реакцией упругого рассеяния. Если  $M_1 = M_3$ , но  $Q \neq 0$ , то реакция называется *неупругим рассеянием*, и наконец, случай  $M_1 \neq M_3$  обычно называется *столкновением с перегруппировкой*.

В отличие от атомов характеристики ядер, как правило, значительно различаются для двух изотопов одного и того же химического элемента. Испускаемые излучения или продукты реакции специфичны не только для химического элемента, но и для каждого изотопа этого элемента. Именно на этом свойстве основаны многие важные приложения методов обнаружения стабильных радиоизотопов. За редким исключением ядерные реакции не зависят от состояния электронов атома и поэтому прямо не дают информацию о химических связях и химическом содержании элементов в образце.

Для реакции, возбуждаемой падающей частицей  $M_1$  с энергией  $E_1$  (рис. 13.3), энергия  $E_3$  испущенная в направлении  $\theta$  частицы  $M_3$  (по отношению к направле-

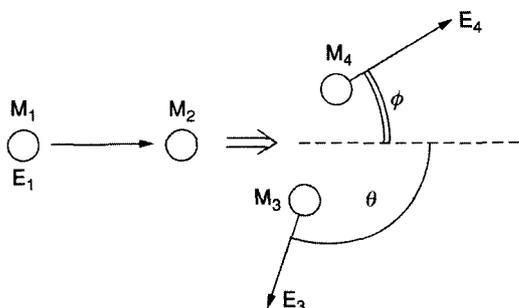


Рис. 13.3. Используемые обозначения ядерных реакций, где масса падающей частицы обозначается  $M_1$ , энергия  $E_1$ , а испущенная частица с массой  $M_3$  регистрируется под углом  $\theta$  по отношению к направлению падающей частицы

нию падения в лабораторной системе отсчета) определяется законами сохранения полной энергии и импульса и в нерелятивистском случае задается соотношением

$$E_3^{1/2} = A \pm (A^2 + B)^{1/2}, \quad (13.3)$$

где

$$A = \frac{(M_1 M_2 E_1)^{1/2}}{M_3 + M_4} \cos \theta \quad \text{и} \quad B = \frac{M_4 Q + E_1 (M_4 - M_1)}{M_3 + M_4}, \quad (13.4)$$

где было использовано соотношение  $M_1 + M_2 = M_3 + M_4$ .

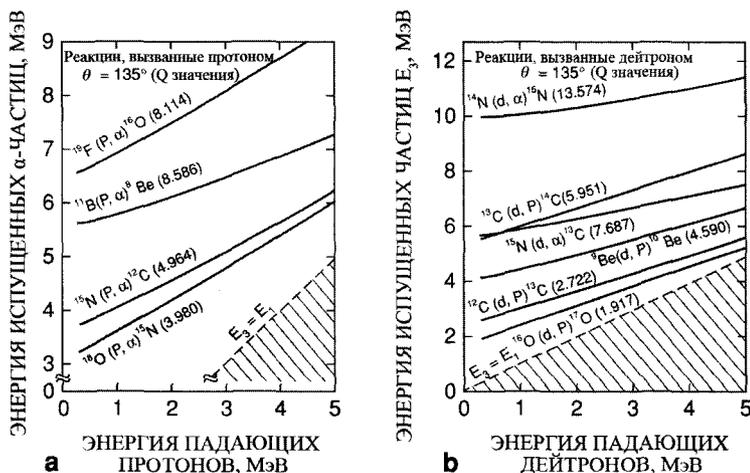
Из (13.3) и (13.4) видно, что энергия  $E_3$  характеризует реакцию при заданных значениях  $E_1$  и  $\theta$ . Вообще говоря, ядро, полученное в результате реакции, может оказаться в основном или в возбужденном состоянии, каждое из которых соответствует различным значениям  $Q$  той же самой реакции и, следовательно, различным значениям  $E_3$ . Энергетический спектр испущенных частиц будет состоять из серии пиков, характерных для данной реакции, что дает возможность регистрации данного ядра  $M_2$ . Знание энергии пика позволяет идентифицировать реакцию (а, следовательно, и ядро  $M_2$ ), а из интенсивности пика можно получить информацию о количестве частиц  $M_2$ .

(13.3) может быть аппроксимировано в широком диапазоне энергий как

$$E_3 = \alpha E_1 + \beta, \quad (13.5)$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  (как  $A$  и  $B$  в (13.3)) определяются параметрами рассматриваемой реакции и зависят от угла регистрации  $\theta$ .

Кинематика некоторых конкретных реакций, возбуждаемых дейтронами, показана на рис. 13.4. Соотношение между энергией  $E_3$  испущенной и энергией  $E_1$  падающей частиц приблизительно следует (13.5) с различными значениями  $\alpha$  и  $\beta$  для каждой реакции. Штриховая линия  $E_1 = E_3$  отображает максимум энергии упруго рассеянных частиц и может рассматриваться в качестве высокоэнергетич-



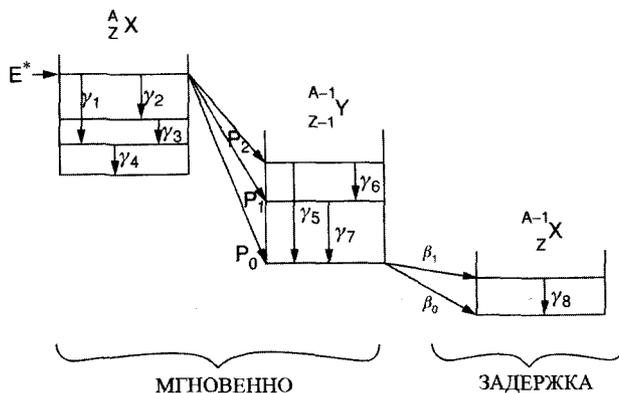
**Рис. 13.4.** Зависимость энергии частиц, испущенных под углом  $\theta = 135^\circ$ , от энергии падающих частиц  $E_1$  для реакций, возбуждаемых протонами (а) и дейтронами (б). Величины  $Q$  даны в скобках, а штриховые линии  $E_3 = E_1$  соответствуют максимуму энергии частиц, рассеянных в мишени на элементах с большой массой ядра. [Feldman and Picraux, 1977.]

ного предела для наиболее распространенного упругого рассеяния. Регистрация легких элементов в подложке из атомов большой массы во многих случаях может быть произведена без влияния упруго рассеянных на подложке падающих частиц.

### 13.3. Радиоактивный распад

Ядерная реакция может происходить в виде формирования составного ядра в результате двухстадийного процесса: а) налетающая частица поглощается ядром мишени с образованием составного ядра и б) составное ядро распадается с выбрасыванием частицы или испусканием  $\gamma$ -излучения. Обозначим составное ядро  ${}^A_Z X$  и будем считать, что в результате ядерной реакции образуется составное ядро в возбужденном состоянии  $E^*$ , как показано на левой части рис. 13.5.

Уровень  $E^*$  может распадаться либо с испусканием  $\gamma$ -излучения радиационного захвата  $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$  и  $\gamma_4$  с достижением основного состояния  ${}^A_Z X$ , либо (как в данном случае) с испусканием протонов  $p_0, p_1$  и  $p_2$  различных энергий. Эти группы протонов наполняют возбужденные состояния остаточных ядер  ${}^{A-1}_{Z-1} Y$ , которые распадаются с испусканием  $\gamma$ -излучения ( $\gamma_5, \gamma_6$  и  $\gamma_7$ ) с переходом в основное состояние  ${}^{A-1}_{Z-1} Y$ . Это ядро также нестабильно и распадается с испусканием  $\beta$ -частицы, переходя в возбужденное или основное состояние ядра  ${}^{A-1}_Z X$ . Переходы  $\gamma_1 - \gamma_7$  и испускание протонов вероятнее всего происходят очень быстро после образования составного ядра, т.е. в пределах  $10^{-12}$  с, но период  $\beta$ -полураспада и, следовательно,



**Рис. 13.5.** Схематическое изображение уровней энергии составного ядра  ${}^A_Z X$ , первоначально находящегося в возбужденном состоянии  $E^*$  и затем переходящего в свое основное состояние путем мгновенного испускания  $\gamma$ -излучения (1) или же переходящего в состояние остаточного ядра путем испускания протонов (2)

время испускания  $\gamma_8$  будет намного большим. Следовательно, можно выделить два типа активационных методик: мгновенные методики, когда излучение из образца измеряется при непрерывном облучении, и методы с временной задержкой, основанные на измерении распада радионуклида с периодом, который достаточно велик, чтобы образец мог быть удален из места облучения до измерения радиоактивности.

### 13.3.1. Бета-распад

По мере увеличения атомного номера возникает избыток нейтронов по сравнению с количеством, необходимым для стабильности ядра, поэтому нуклиды с отношением числа нейтронов и протонов  $N/Z$ , отклоняющиеся от линии стабильности, подвержены радиоактивному распаду. Этот распад происходит с испусканием бета-частиц: либо электронов  $\beta^-$ , либо позитронов  $\beta^+$ . Когда отношение  $N/Z$  для радиоактивного ядра больше соответствующего значения для стабильного ядра с тем же массовым числом, то нейтрон преобразуется в протон с испусканием электрона и антинейтрино ( $\bar{\nu}$ ):

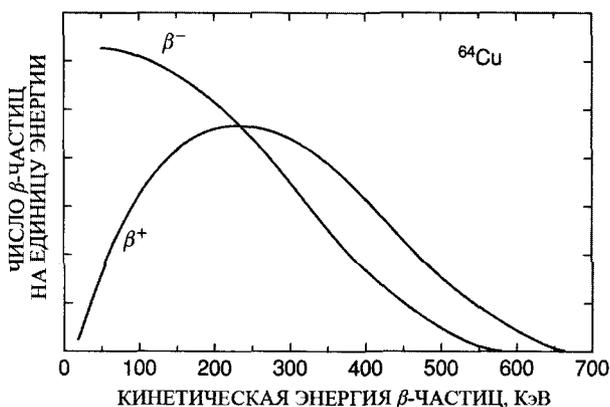
отношение  $N/Z$  превышает уровень стабильности:  $n \rightarrow p^+ + \beta^- + \bar{\nu}$ .

Однако если отношение  $N/Z$  мало, ядро становится стабильным путем перехода протонов в нейтроны внутри ядра с помощью следующих процессов: испускание позитрона или захват атомного орбитального электрона (*электронный захват* ЭЗ, или EC от английского Electron Capture):

$$\text{отношение } N/Z \text{ мало: } \begin{cases} p^+ \rightarrow n + \beta^+ + \nu \\ p^+ + e^- \rightarrow n + \nu \end{cases}$$

При  $\beta$ -распаде энергия реакции распределяется между нейтрино и  $\beta$ -частицей. Вследствие этого  $\beta$ -частицы имеют непрерывный энергетический спектр со средней энергией около одной трети от максимальной энергии бета-распада. Энергетические спектры излучения от  $^{64}\text{Cu}$  (время полураспада 12,9 ч.) показаны на рис. 13.6.

Если ядро распадается путем электронного захвата, то возникшая вакансия в электронной оболочке (как правило, в K-оболочке) может быть заполнена электроном с внешней оболочки. Поэтому распад с электронным захватом связан с испусканием рентгеновского излучения, которое также может быть использовано для анализа.

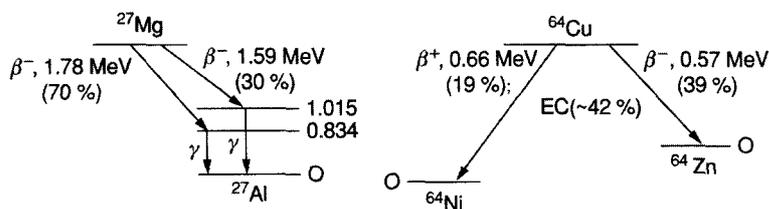


**Рис. 13.6.** Энергетические спектры позитронов ( $\beta^+$ ) и электронов ( $\beta^-$ ), испускаемых  $^{64}\text{Cu}$ . Ярко выраженное различие между этими двумя формами спектра в большой степени обусловлено кулоновским взаимодействием

Кулоновская нестабильность ядра становится очень большой для более тяжелых нуклидов. Поскольку ядро гелия очень стабильно, то при  $Z > 83$  имеет место  $\alpha$ -распад. Для нуклидов, находящихся далеко от линии стабильности, происходит также замедленное испускание нейтронов и протонов. Эти виды распада менее распространены и поэтому не очень важны для ядерного анализа.

### 13.3.2. Гамма-распад

При  $\beta$ -распаде образовавшееся ядро может остаться в возбужденном состоянии. Снятие возбуждения обычно происходит путем испускания  $\gamma$ -излучения. Схемы распада  $^{27}\text{Mg}$  и  $^{64}\text{Cu}$  представлены на рис. 13.7. Так как вероятность снятия возбуждения путем испускания  $\gamma$ -излучения выше  $\beta$ -распад скорость  $\gamma$ -распада будет такой же, как и  $\beta$ -распада, с которым он связан.



**Рис. 13.7.** Принципиальные схемы распада  $^{27}\text{Mg}$  (время полураспада 9,5 мин) и  $^{64}\text{Cu}$  (время полураспада 12,9 ч.). При распаде  $^{27}\text{Mg}$  происходит испускание гамма-излучения, связанное с  $\beta$ -распадом, а при распаде  $^{64}\text{Cu}$  – испускание  $\beta^+$  и  $\beta^-$ -излучения

Из схемы распада  $^{64}\text{Cu}$  мы можем видеть, что распад происходит с испусканием как  $\beta^+$ -частиц (19%), так и  $\beta^-$ -частиц (39%), тогда как 42% распадов происходит путем электронного захвата, который приводит к рентгеновскому излучению  $^{64}\text{Ni}$ .

При прохождении через вещество позитроны могут аннигилировать с электронами (их античастицами). Если такой позитрон переходит в состояние покоя, а затем аннигилирует со свободным электроном, то вследствие закона сохранения импульса необходимо испускание двух гамма-лучей в противоположных направлениях ( $180^\circ$ ), каждый обладающий энергией  $m_0c^2$  (0,51 МэВ). Таким образом, позитронный распад происходит с испусканием гамма-излучения с энергией 0,51 МэВ, которое называется *аннигиляционным излучением*. Если электрон связан в атоме, то может происходить аннигиляция с испусканием одного фотона, так как атом может забрать часть импульса. Вероятность такого процесса, однако, чрезвычайно мала.

### 13.4. Закон радиоактивного распада

Скорость радиоактивного распада  $A$  пропорциональна числу радиоактивных ядер  $N$ :

$$A = \frac{dN}{dt} = -\lambda N, \quad (13.6)$$

где  $\lambda$  – постоянная распада. Пусть в некоторый момент времени в образце находится  $N_0$  радиоактивных ядер. Тогда число радиоактивных ядер, оставшихся к моменту времени  $t$ , можно получить интегрированием уравнения (13.6):

$$\int_{N_0}^{N_1} \frac{dN}{N} = - \int_0^t \lambda dt,$$

$$N_t = N_0 e^{-\lambda t}. \quad (13.7)$$

Удобно выразить постоянную  $\lambda$  через время полураспада  $T_{1/2}$ , которое определяется как время, необходимое для того, чтобы распалось половина ядер от их первоначального числа:

$$\frac{N_t}{N_0} = \frac{1}{2} = e^{-\lambda T_{1/2}}, \quad (13.8)$$

и тогда

$$\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} = 0,693/T_{1/2}.$$

Из (13.6) имеем

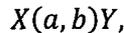
$$A_t = -\lambda N_0 e^{-0,693t/T_{1/2}} = A_0 e^{-0,693t/T_{1/2}}. \quad (13.9)$$

Формула 13.9 известна как закон радиоактивного распада. Если скорость распада ( $A$ ) представить в виде функции времени распада ( $t$ ) в полулогарифмическом масштабе, то скорость распада будет представлять собой прямую, пересекающую ось  $Oy$  в точке  $A_0$ . Время полураспада радионуклида может быть получено по наклону этого графика.

Информацию о временах полураспада, типах и энергиях распада можно получить из таблицы нуклидов. Более детальную информацию о схемах уровней распада можно изучить, ознакомившись, например, с таблицами изотопов (Laderer et al., 1967).

### 13.5. Получение радионуклидов

В ходе активационного анализа определяется величина радиоактивности в зависимости от времени облучения. Рассмотрим ядерную реакцию



где радиоактивные ядра  $Y$ , являющиеся результатом реакции, определяют количество ядер  $X$  в образце. Скорость образования нуклида  $Y$  можно выразить в виде

$$\left(\frac{dN_Y}{dt}\right)_{growth} = N_X \sigma \phi,$$

где  $N_X$  – число нуклидов мишени,  $N_Y$  – число образовавшихся продуктов реакции,  $\sigma$  – поперечное сечение реакции (в  $\text{см}^2$ ),  $\phi$  – поток падающих частиц ( $\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$ ). Если образовавшееся ядро стабильно, полное число нуклидов  $Y$ , образовавшихся за время облучения  $t$  (в секундах), равно

$$N_Y = N_X \sigma \phi t . \quad (13.10)$$

Если ядра  $Y$  радиоактивны и постоянная их распада равна  $\lambda_Y$ , то

$$\left(\frac{dN_Y}{dt}\right)_{decay} = -N_Y \lambda_Y.$$

Полная скорость образования их радиоактивных ядер  $Y$  определяется соотношением

$$\frac{dN_Y}{dt} = N_X \sigma \phi - N_Y \lambda_Y. \quad (13.11)$$

Если число ядер мишени  $N_X$  постоянно, а это, как правило, так, то с помощью интегрирования получаем

$$N_Y = \frac{N_X \sigma \phi}{\lambda_Y} (1 - e^{-\lambda_Y t}).$$

Активность  $A_t$  (определяемая как число распадов в секунду) радиоактивного нуклида  $Y$  в момент времени  $t$  дается соотношением  $A_t = N_Y \lambda_Y$ , поэтому

$$A_t = N_X \sigma \phi (1 - e^{-\lambda_Y t}). \quad (13.12)$$

При  $t \rightarrow \infty$  член в скобках (возрастающий множитель) равен единице, и  $A_\infty = N_X \sigma \phi$ . Активность  $A_\infty$  называется *активностью насыщения*  $A_{sat}$ , и тогда (13.12) можно переписать в виде

$$A_t = A_{sat} (1 - e^{-\lambda t}). \quad (13.13)$$

Коэффициент насыщения  $A_t/A_{sat}$  как функция времени облучения  $t$  показан на рис. 13.8 и выражен в единицах времени полураспада, где  $\lambda = 0,693/T_{1/2}$ .

### 13.6. Активационный анализ

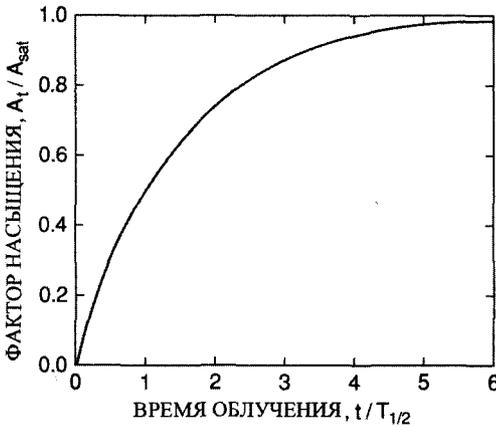
Активационный анализ является высокочувствительным неразрушающим (если не используется химическое разделение) методом качественного и количественного определения малых количеств элементов в образце. Он особенно полезен при одновременном определении многих элементов в составных образцах, так как является простой альтернативой намного более сложным, трудоемким и разрушающим аналитическим методам.

В активационном анализе определяемый элемент однозначно идентифицируется по времени полураспада и энергии излучения, испускаемой возникающими радиоактивными нуклидами. Для достижения оптимальной чувствительности анализа желательно сформировать в образце максимальное количество радиоактивных ядер из подлежащих определению элементов и измерить их активность с максимальной эффективностью при непосредственном воздействии других

радиоактивных компонент. К счастью, параметры излучения и измерения могут меняться в широком диапазоне для выбора оптимальных условий анализа.

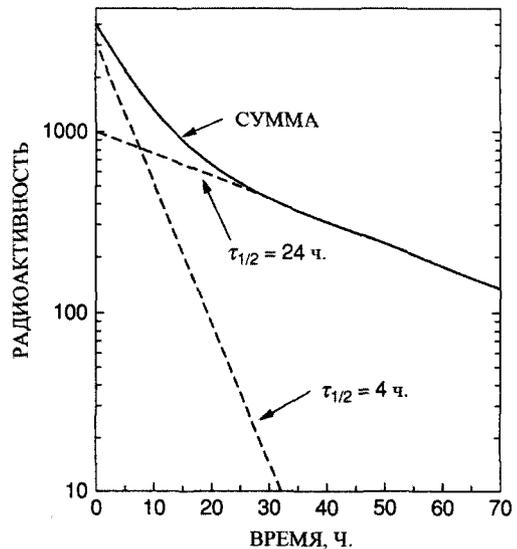
Данные рис. 13.8 говорят о том, что 50% от максимальной активности достигается после облучения в течение одного периода полураспада и более 90% в течение четырех периодов полураспада. Следовательно, более длительное облучение только увеличит количество нежелательного активного фона от других долгоживущих радиоактивных ядер, также присутствующих в образце.

Измерение активности ядер с малым временем полураспада необходимо проводить как можно быстрее после облучения. Для долгоживущих активных ядер наиболее высокая чувствительность достигается в измерениях по прошествии времени, достаточного для распада короткоживущих активных ядер. На рис. 13.9 представлена кривая радиоактивного распада для двух активных компонент. Очевидно,



**Рис. 13.8.** Возрастание активности радиоактивного нуклида  $A_t/A_{sat}$  как функция времени облучения  $t/T_{1/2}$ . После облучения в течение 4 периодов полураспада появляется активность, составляющая около 94% от активности насыщения  $A_{sat}$ .

**Рис. 13.9.** Диаграмма распада смеси двух независимо распадающихся нуклидов с периодами полураспада, равными 4 и 24 ч.



что наилучшим временем для начала измерения активности с 24-часовым периодом полураспада было бы время спустя 20 часов с начала распада. Различные компоненты, дающие вклад в кривую распада, обычно определяются с помощью исследования кривой распада с использованием графического подхода или компьютера.

Активационный анализ является методом, используемым, главным образом, для обнаружения примесей внутри объема материалов. Процессы активации, использующие нейтроны, которые глубоко проникают в образец, затрагивают много атомов по всему объему материала. Минимальные количества, регистрируемые с помощью активационного анализа тепловых нейтронов, обычно лежат в области  $10^{-8}$ – $10^{-10}$  г. В пересчете на атомные слои  $5 \cdot 10^{-8}$  г никеля соответствует одному монослою атомов на  $1 \text{ см}^2$  площади образца. Для активационного анализа с помощью нейтронов не существует понятия чувствительности по глубине, поэтому профили распределений должны исследоваться с помощью методик, делающих образцы более тонкими, например распыления или химического травления.

### 13.7. Мгновенный анализ наведенной радиации

В мгновенном анализе радиации присутствие элементов в образце определяется по ядерным излучениям, испускаемым непосредственно в ходе ядерных реакций, производимых в мишени облучающим пучком. Уровень чувствительности такого метода может быть достаточно высоким, но, как правило, не настолько высок, как это можно было бы получить в идеальных условиях с помощью активационного анализа.

Одним из важных преимуществ мгновенного анализа радиации и метода обратного рассеяния, рассмотренного в главе 3, является возможность исследования распределения элементов по глубине в объеме или в приповерхностной области образца. Зависимость свойств испускаемых излучений от глубины обусловлена возникновением энергетических потерь падающих ионов по мере их проникновения в образец, а также энергетическими потерями испускаемых в реакциях заряженных частиц при их выходе из образца.

Поскольку анализ с помощью ядерных реакций позволяет регистрировать легкие ( $Z \leq 15$ ) элементы при отсутствии фона, то распределение по глубине может быть измерено для чрезвычайно малых концентраций примесей в приповерхностной области. Основной целью дальнейшего рассмотрения мгновенного анализа радиации будет определение распределений малых количеств примесей элементов по глубине. Для определения распределений по глубине с помощью мгновенного анализа применяются два различных метода: метод анализа энергии и резонансный метод. Первый используется, когда сечение ядерной реакции является медленно меняющейся функцией энергии. Второй метод используется при наличии острого пика (резонанса) в зависимости поперечного сечения от энергии (см. рис. 13.2), а распределение по глубине определяется по измерениям выхода ядерных реакций как функции от энергии анализирующего пучка.

### 13.7.1. Метод анализа энергии

#### 13.7.1.1. Реакции, возбуждаемые тепловыми нейтронами

Распределение по глубине малых количеств определенных элементов может быть найдено при помощи пучка тепловых нейтронов, которые вступают с этими элементами в реакции, дающие выход моноэнергетических заряженных частиц. Эти изотропно испущенные частицы теряют энергию при прохождении через вещество, и их остаточная энергия после выхода из вещества зависит, главным образом, от толщины слоя вещества, через который они прошли. Для данного образца с известной плотностью атомов энергия регистрируемой частицы определяется глубиной, на которой произошла реакция. Количественная картина распределения элемента с глубиной может быть получена непосредственно из спектра заряженных частиц. Для распределения примесей вблизи поверхности, когда скорость потери энергии почти постоянна, разность  $\Delta E$  между энергиями регистрируемых частиц, испускаемых атомами на поверхности и на глубине  $t$ , определяется скоростью потери энергии  $dE/dx$  на выходном пути:

$$\Delta E = t(dE/dx); \quad (13.14)$$

в то время как в случае обратного резерфордовского рассеяния (глава 3) глубина определяется энергетическими потерями на пути как вглубь, так и обратно.

Сечения реакций с тепловыми нейтронами могут существенно превышать геометрические сечения ( $\cong 1$  барн), как это видно из табл. 13.1. Для полного потока тепловых нейтронов, равного  $10^8$  нейтронов/см<sup>2</sup>, чувствительность обнаружения примесей составляет примерно  $10^{14}$  атомов/см<sup>2</sup> для бора.

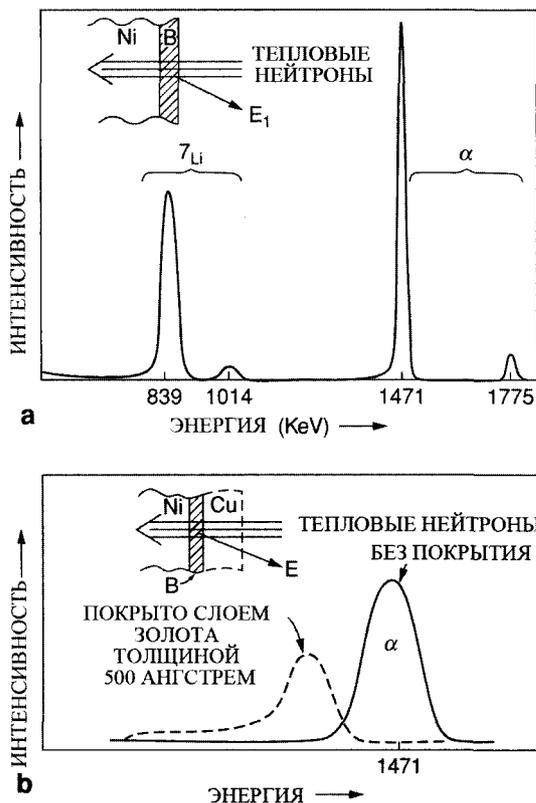
На рис. 13.10 показан спектр заряженных частиц для тонкой пленки бора (10 нм) на никеле. Четыре пика в спектре соответствуют вторичным и первичным  $\alpha$ -частицам, а также ионам лития, испускаемым в ходе реакции  $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$ . Измеренные энергии четырех заряженных частиц являются наибольшими, когда реакция происходит на поверхности образца. Когда реакция идет внутри образца, частицы должны пройти через верхний слой вещества, и весь спектр заряженных частиц сдвигается в сторону низких энергий. Максимальное расстояние, которое

Таблица 13.1

Энергии и сечения реакций, возбуждаемых тепловыми нейтронами.

Элемент	Реакция	Энергия испущенных частиц, кэВ	Сечение (барн)
Li	$^8\text{Li}(n,\alpha)\text{T}$	2056	940
B	$^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$	1472	3836
Be	$^7\text{Be}(n,p)^7\text{Li}$	1439	48,000
Na	$^{22}\text{Na}(n,p)^{22}\text{Ne}$	2248	29,000

**Рис. 13.10.** (а) Спектр заряженных частиц, испущенных атомами  $^{10}\text{B}$  при облучении тепловыми нейтронами ( $n$ ) никелевого образца, покрытого пленкой бора толщиной 10 нм. Часть спектра, связанная с  $\alpha$ -частицами с энергией  $E = 1471$  кэВ, увеличена (б) и показана для образцов, покрытых слоем меди толщиной 50 нм, – штриховой линией, а непокрытых – сплошной линией [J.E.Rley, R.F.Fleming]

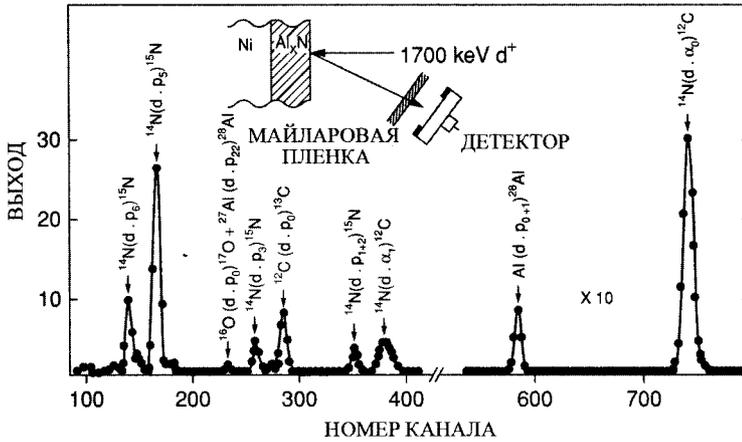


может пройти частица и все же выйти из поверхности образца, – пробег – меняется в зависимости от состава образца, но обычно составляет 1–10 мкм для твердых тел. На рис. 13.10б показан сдвиг в спектре первичного  $\alpha$ -пика, который происходит при покрытии пленки бора слоем меди толщиной 50 нм. Помимо спектрального сдвига в слое В можно обнаружить признаки диффузии атомов бора в никелевую подложку. Левая часть пика уширена, а высота пика уменьшилась, что соответствует перемещению атомов бора.

### 13.7.1.2. Реакции, возбуждаемые заряженными частицами

При облучении мишеней заряженными частицами с энергиями, достаточно большими для того, чтобы падающие частицы могли преодолеть кулоновский барьер, происходит целый ряд ядерных реакций, как это показано на рис. 13.11 для случая облучения дейтронами тонкой мишени нитрида алюминия.

Выход реакций, как и в случае обратного резерфордского рассеяния, зависит от дифференциального поперечного сечения реакции; тем не менее, в отличие от обратного рассеяния простой аналитической формулы для сечения нет. Кривые сечений реакции могут быть найдены в литературе по ядерной физике (см. Feldman and Picraux, 1977). Общей особенностью является то, что из-за отталкивания



**Рис. 13.11.** Энергетический спектр с шагом 8,23 кэВ/канал при бомбардировке дейтронами пленки нитрида алюминия толщиной 170 нм на никелевой подложке. Энергия дейтронов равна 1700 кэВ, угол регистрации – 160°. Майларовая пленка используется для блокирования детектора от рассеянных дейтронов и уменьшения, таким образом, фона, приводящего к наложению импульсов в регистрирующей системе [Cachard, Thomas, 1978]

кулоновским барьером ядра со средними и большими  $Z$  не вступают в реакции (с частицами МэВ энергий). Эта особенность в сочетании с тем фактом, что испущенные частицы имеют энергии, намного превышающие энергию падающих частиц (вследствие больших значений  $Q$  для большинства реакций), позволяет регистрировать легкие элементы на подложках из более тяжелых элементов. Избыток упруго рассеянных частиц задерживается в тонком поглотителе для предотвращения перегрузки детектора и электронных систем.

Число регистрируемых частиц  $Q_D$  пропорционально полному числу  $N_S$  в атомах/см<sup>2</sup>:

$$Q_D = N_S \sigma(\theta) Q \Omega, \quad (13.15)$$

где  $\sigma(\theta)$  – дифференциальное сечение,  $\Omega$  – телесный угол регистрации и  $Q$  – число падающих частиц (2.9).

При начальной энергии, равной  $E_0$ , энергия регистрируемых частиц равна  $E_3 \cong \alpha E_0 + \beta$ , как это следует из (13.15). Тогда разность  $\Delta E$  между энергиями частиц, образовавшихся на поверхности и на глубине  $t$ , зависит от потерь энергии  $dE/dx$  падающей частицы на пути внутрь образца и от потерь энергии частицей, образовавшейся в результате реакции на пути наружу:

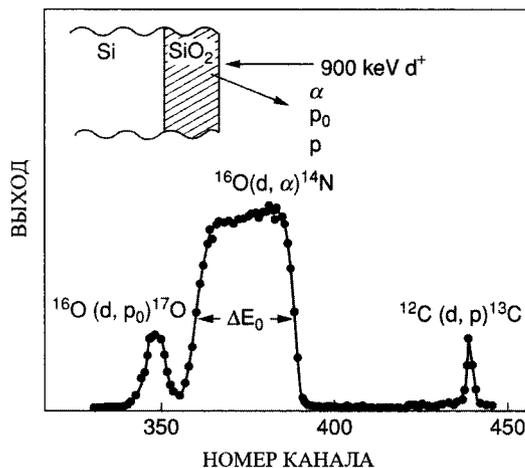
$$\Delta E = t \left( \alpha \left. \frac{dE}{dx} \right|_{in} + \left. \frac{dE}{dx} \right|_{out} \right). \quad (13.16)$$

Здесь снова используется приближение постоянства потерь энергии в приповерхностной области. Множитель  $\alpha$ , определяемый конкретной реакцией, уравнивает энергетические потери на пути внутрь образца  $dE/dx|_{in}$  точно таким же образом, как и кинематический множитель обратного рассеяния (3.20a). Формула (13.16) определяет соответствие между шкалой глубин и энергетической шкалой. Если поперечное сечение известно, профиль концентраций может быть выведен из формы экспериментального спектра.

Для измерения распределения кислорода по глубине может быть использована реакция  $^{16}\text{O}(d,\alpha)^{14}\text{N}$ . При низких энергиях дейтрона в ходе реакции испускаются  $\alpha$ -частицы в основном состоянии  $\alpha_0$ . Для  $\alpha$ -частиц, соответствующих первому возбужденному состоянию ядра  $^{14}\text{N}$ , значение  $Q$  в реакции отрицательно и равно  $Q = -0,829$  МэВ (а следовательно, и пороговой энергии) и не происходит при энергии дейтронов, меньшей 933 кэВ. При низких энергиях бомбардирующих дейтронов величина энергии частиц  $\alpha_0$  на больших углах выхода мала, поэтому тормозная способность или потеря энергии на единицу длины довольно велики и дают улучшенное разрешение по глубине. На рис. 13.12 показан энергетический спектр, полученный при исследовании слоя  $\text{SiO}_2$  толщиной 600 нм при нормальном падении пучка на мишень ( $\varphi = 0^\circ$ ) и с помощью детектора, расположенного под углом  $145^\circ$ . Для того, чтобы избежать перекрытия с реакцией  $^{16}\text{O}(d,p_0)^{17}\text{O}$ , не допускалось превышение глубиной обеднения детектора величины 26 мкм. В то время как  $\alpha$ -частицы останавливаются на этой толщине и отдают всю свою энергию детектору, протоны отдают лишь часть своей энергии и поэтому смещаются в сторону низких энергий на энергетическом спектре.

Рис. 13.12 очевидным образом показывает преимущество выполнения экспериментов с частицами, имеющими большую тормозную способность. В то время как протоны, образовавшиеся при реакции  $^{18}\text{O}(d,p)^{17}\text{O}$ , имеют довольно узкий спектр и не могут быть использованы для измерения распределения по глубине, для этой цели могут служить  $\alpha_0$ -частицы, энергетический спектр которых достаточно широк.

**Рис. 13.12.** Часть энергетического спектра с шагом 6,75 кэВ/канал, полученного для угла регистрации  $\theta = 145^\circ$  при облучении слоя  $\text{SiO}_2$  толщиной 600 нм дейтронами с энергией 900 кэВ. Энергетическая ширина  $\Delta E_0$  сигнала кислорода непосредственно связана с толщиной слоя окисла [Tuross et al., 1973]

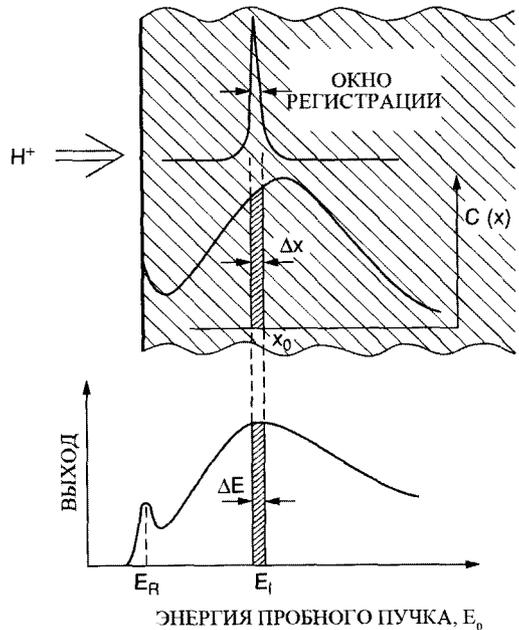


### 13.7.2. Резонансный метод

Для многих ядерных реакций характерно наличие одного или нескольких острых пиков, или *резонансов*, в зависимости их выхода от энергии бомбардирующих частиц. Такие резонансы экспериментально измеряются варьированием энергии падающего пучка путем малых приращений с одновременным измерением излучения, испущенного на единицу падающего потока для каждого значения энергии. Использование резонансного метода для нахождения распределения малых количеств элементов по глубине имеет преимущество в виде наличия острого пика (см., например, рис. 13.2) в зависимости поперечного сечения ядерной реакции от энергии. Рассмотрим идеальный случай, показанный на рис. 13.13, когда в зависимости поперечного сечения от энергии имеется всего один резонанс, а величиной сечения вне резонанса можно пренебречь. Метод состоит в измерении выхода реакции (как правило,  $\gamma$ -излучения) при взаимодействии падающего пучка с атомами примеси как функции энергии падающего пучка. Падающие ионы с энергией  $E_0$  (т. е. имеющие энергию, большую, чем энергия резонанса  $E_R$ ) замедляются до тех пор, пока их энергия не достигнет значения  $E_R$  на некоторой глубине  $x$ , где происходит ядерная реакция, скорость которой пропорциональна концентрации примесей. Глубина  $x$  и энергия  $E_0$  падающего пучка связаны между собой соотношением

$$E_0 = E_R + \left( \frac{dE}{dx} \right)_{in} \frac{x}{\cos \theta_1}, \quad (13.17)$$

**Рис. 13.13.** Принцип измерения профиля концентрации с использованием резонансных реакций



где  $\theta_1$  – угол между падающим пучком и нормалью к поверхности. Тормозная способность  $(dE/dx)_{in}$  считается постоянной. Более последовательный анализ может быть выполнен с учетом точной зависимости сечения от энергии, разброса по энергиям и других факторов (Russel et al., 1996).

Если не принимать во внимание ограниченность разрешения по глубине в эксперименте, то из рис. 13.13 видно, что искомое распределение концентрации можно найти заменой единиц измерения выхода частиц и энергии на единицы измерения концентрации и глубины соответственно. Пример использования ядерного резонанса показан на рис. 13.14, где приведена зависимость выхода гамма-излучения от энергии пучка для мишени, в которую имплантированы атомы водорода. Реакция между фтором и водородом имеет сильный резонанс вблизи 16,4 МэВ, так что распределение концентрации водорода можно найти непосредственно. Данный профиль концентрации водорода указывает только на присутствие водорода внутри образца и не включает атомы водорода, присутствующие на поверхности из-за ее загрязнения.

Анализ с помощью ядерных реакций (ЯРА или NRA от англ. Nuclear Reaction Analysis) является методом определения абсолютных концентраций (атом/см<sup>2</sup>) легких примесей внутри и на поверхности твердого тела. Поэтому с помощью данного метода можно получить абсолютную калибровку для других поверхностно-чувствительных методов, в особенности Оже-анализа и масс-спектропии вторичных ионов (ВИМС-SIMS). Типичной областью применения является случай легких частиц, имплантированных в более тяжелую подложку. ВИМС-SIMS обеспечивает чувствительность к распределению по глубине, а метод ЯРА-NRA определяет абсолютную концентрацию. Анализ с помощью реакций особенно полезен для обнаружения водорода и определения абсолютной плотности покрытия им поверхности. В табл. 13.2 приведены наиболее часто используемые реакции с заряженными частицами для обнаружения легких атомов.

**Рис. 13.14.** Распределение по глубинам пробега ионов Н с энергией 12 кэВ, имплантированных в  $Al_2O_3$  при дозе  $4 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>, измеренное с помощью ядерной реакции  ${}^4H({}^{19}F, \alpha\gamma){}^{16}O$ . На верхней части рисунка показаны необработанные экспериментальные данные, а в нижней части – полученное по ним распределение водорода [Feldman & Mayer, 1986]

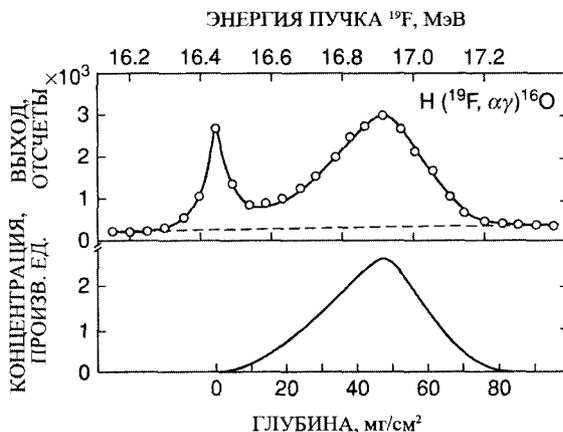


Таблица 13.2

Реакции с заряженными частицами, наиболее часто используемые для обнаружения легких атомов [Feldman & Mayer, 1986]

Ядро	Реакция	Энергия	Испущенная	$\sigma_{\text{LAB}}(E_0)$ , мбарн/стерадиан	Выход*, отсчеты/мкКл
		падающих частиц Е $\alpha$ , МэВ	энергия, МэВ		
$^2\text{H}$	$^2\text{H}(d,p)^2\text{H}$	1.0	2.3	5.2	30
$^2\text{H}$	$^2\text{H}(^3\text{He}, p)^4\text{He}$	0.7	13.0	61	380
$^3\text{He}$	$^3\text{He}(d,p)^4\text{He}$	0.45	13.6	64	400
$^6\text{Li}$	$^6\text{Li}(d,\alpha)^4\text{He}^+$	0.7	9.7	6	35
$^7\text{Li}$	$^7\text{Li}(p,\alpha)^4\text{He}^+$	1.5	7.7	1.5	9
$^9\text{Be}$	$^9\text{Be}(d,\alpha)^7\text{Li}$	0.6	4.1	~1	6
$^{11}\text{B}$	$^{11}\text{B}(p,\alpha)^8\text{Be}$	0.65	5.57( $\alpha_0$ )	0.12( $\alpha_0$ )	0.7
		0.65	3.70( $\alpha_1$ )	90( $\alpha_1$ )	550
$^{12}\text{C}$	$^{12}\text{C}(d,p)^{13}\text{C}$	1.20	3.1	35	210
$^{13}\text{C}$	$^{13}\text{C}(d,p)^{14}\text{C}$	0.64	5.8	0.4	2
$^{14}\text{N}$	$^{14}\text{C}(d,\alpha)^{12}\text{C}$	1.5	9.9( $\alpha_0$ )	0.6( $\alpha_0$ )	3.6
		1.2	6.7( $\alpha_1$ )	1.3( $\alpha_1$ )	7.0
$^{15}\text{N}$	$^{15}\text{N}^{16}(\text{N},\alpha)^{12}\text{C}$	0.8	3.9	~15	90
$^{16}\text{O}$	$^{16}\text{O}(p,\alpha)^{17}\text{O}$	0.90	2.4( $p_0$ )	0.74( $p_0$ )	5
		0.90	1.6( $p_1$ )	4.5( $p_1$ )	28
$^{18}\text{O}$	$^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$	0.730	3.4	15	90
$^{19}\text{F}$	$^{19}\text{F}(p,\alpha)^{16}\text{O}$	1.25	6.9	0.5	3
$^{23}\text{Na}$	$^{23}\text{Na}(p,\alpha)^{20}\text{Ne}$	0.592	2.238	4	25
$^{31}\text{P}$	$^{31}\text{P}(p,\alpha)^{28}\text{Si}$	1.514	2.734	16	100

\* Для поверхностного слоя  $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  и телесного угла 0,1 стерадиан при  $150^\circ\text{C}$

## Задачи

- 13.1. Магниева пленка толщиной 0,1 мм облучается пучком дейтронов с энергией 22 МэВ (ток пучка = 100 мкА), причем сечение пучка меньше, чем площадь пленки. В результате реакции  $^{26}\text{Mg}(d, \alpha)^{24}\text{Na}$  со средним сечением  $\sigma = 25$  мбарн во всей пленке образуется натрий-24 (период полураспада 15,0 ч.). Какова активность  $^{24}\text{Na}$  (распадов/с) в пленке в течение 2-часового облучения?
- 13.2. Стальной образец массой 2,5 г в течении 30 мин облучают в реакторе потоком тепловых нейтронов  $\varphi = 4,2 \cdot 10^{13}$  нейтронов/см $^2$ ·с. Активность  $^{27}\text{Mg}$  (время полураспада 9,5 мин.) образующегося за счет реакции  $^{26}\text{Mg}(n, \gamma)^{27}\text{Mg}$ , измеряется через 10 мин. после облучения и дает скорость счета 625 отсчет/мин для  $\gamma$ -излучения 0,834 МэВ. Рассчитать концентрацию магния в образце при эффективности счета, равной 3%, и  $\sigma(n, \gamma) = 30$  мбарн.
- 13.3. Как следует легировать кремний фосфором, используя ядерный реактор? Рассчитать концентрацию примеси в кремниевом образце, облученном потоком тепловых нейтронов  $2 \cdot 10^{14}$  нейтронов  $\text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$  в течении 6 часов [ $^{30}\text{Si}(n, \gamma)^{31}\text{Si}$ ;  $\sigma = 0,12$  барн].

- 13.4. Найти пороговое значение кинетической энергии (в МэВ) для разделения дейтрона на протон и нейтрон с помощью следующих частиц:
- электроны,
  - протоны,
  - альфа-частицы.
- 13.5. Тонкая пленка  $^{113}\text{Cd}$ , имеющая массу 8 мг, облучается потоком  $\varphi_n$  тепловых нейтронов. Сколько образуется ядер  $^{114}\text{Cd}$ ?  $\varphi_n = 1,6 \cdot 10^{13}$  нейтрон/см<sup>2</sup>·с, время облучения составляет 2 часа, и  $\sigma(n, \gamma) = 2 \cdot 10^4$  барн.
- 13.6. Сравнить обратное рассеяние протонов и реакцию  $^{15}\text{N}(p, \alpha)^{12}\text{C}$  на одном монослое атомов азота ( $10^{15}$  атомов азота/см<sup>2</sup>), находящихся на углеродной подложке.
- Рассчитайте выход протонов с энергией 0,8 МэВ на  $180^\circ$  при телесном угле детектора, равном 0,01стерадиан (в предположении чисто резерфордовского рассеяния, (2.17)).
  - Сравнить полученный выход для обратного резерфордовского рассеяния с выходом продуктов ядерной реакции (см. табл. 13.2) для того же детектора.
  - Каковы сравнительные преимущества каждой из этих двух методик?
- 13.7. Геометрическое сечение реакции дается соотношением  $\sigma_{\text{geom}} = \pi R^2$ , где  $R$  – радиус ядра, а расстояние наибольшего сближения  $d$  равно  $Z_1 Z_2 e^2 / E$ .
- Рассчитать эти величины для протонов, дейтронов и  $\alpha$ -частиц, падающих на ядро  $^{14}\text{N}$  с энергией 1 МэВ.
  - Сравнить величины геометрического сечения с сечениями резерфордовского рассеяния частиц с энергией 1 МэВ ( $\theta = 180^\circ$ ) и с сечениями реакций  $^{15}\text{N}(p, \alpha)$  и  $^{14}\text{N}(d, \alpha)$ , полученными из табл. 13.2.
  - Подтверждают ли полученные величины простое правило, что ядерные реакции начинаются, когда частицы преодолевают кулоновский барьер?
- 13.8. Сравнить масштабы глубин (в эВ/нм) для определения атомов F в тонкой алюминиевой пленке с помощью обратного резерфордовского рассеяния (на угол  $\theta = 180^\circ$ ) ионов  $^4\text{He}$  с энергией 3 МэВ и реакции  $^{19}\text{F}(p, \alpha)$ , вызываемой протонами с энергией 1,25 МэВ.
- 13.9. У резонансных ядерных реакций  $X(a, b)Y$  существуют обратные реакции  $a(X, Y)b$ . Если известна энергия резонанса  $E_a$ , то какова энергия  $E_x$ , выраженная через  $E_a$  и массы ядер, вступающих в реакцию? Ответ дать, используя величины для  $^{19}\text{F}(p, \alpha)$ , приведенные в табл. 13.2, проводя сравнение с величинами для  $^1\text{H}(F, \alpha)$  из рис. 13.14.

## Литература

1. A. Cachard and J. P. Thomas, "Microanalysis by Direct Observation of Nuclear Reactions," in *Material Characterization Using Ion Beams*, J. P. Thomas and A. Cachard, Eds. (Plenum Press, New York, 1978).

2. G. R. Choppin and J. Ryaberg, *Nuclear Chemistry* (Pergamon Press, Oxford, 1980).
3. R. D. Evans, *The Atomic Nucleus* (McGraw-Hill Book Co., New York, 1955).
4. F. Everling, L. A. Koenig, J. H. E. Mattauch, and A. H. Wapstra, "Consistent Set of Energies Liberated in Nuclear Reaction," *1960 Nuclear Data Tables* (U.S. Government Printing Office, Washington, DC, 1961).
5. L. C. Feldman and J.W. Mayer, *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis* (Prentice-Hall, New Jersey, 1986)
6. L. C. Feldman and S. T. Picraux, "Selected Low Energy Nuclear Reaction Data," in *Ion Beam Handbook for Material Analysis*, J. W. Mayer and E. Rimini, Eds. (Academic Press, New York, 1977).
7. G. Friedlander, J. W. Kennedy, and J. M. Miller, *Nuclear and Radiochemistry* (John Wiley and Sons, New York, 1964).
8. G. B. Harvey, *Nuclear Chemistry* (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1965).
9. I. Kaplan, *Nuclear Physics* (Addison-Wesley, Reading, MA, 1964).
10. M. Lederer, J. M. Hollander, and I. Perlman, *Table of Isotopes*, 6th ed. (John Wiley and Sons, New York, 1967).
11. W. E. Meyerhof, *Elements of Nuclear Physics* (McGraw-Hill Book Co., New York, 1967).
12. P. A. Tipler, *Modern Physics* (Worth Publishers, New York, 1978).
13. E. A. Wolicki, "References to Activation and Prompt Radiation Analysis: Material Analysis by Means of Nuclear Reactions," in *New Uses of Ion Accelerators*, J. F. Ziegler, Ed. (Plenum Press, New York, 1975), Chap. 3.
14. S. W. Russell, T. E. Levine, A. E. Bair, and T. L. Alford, "Guidelines to the Application of Nuclear Resonance to Quantitative Thin Film Analysis," *Nuclear Instruments and Methods B*, vol 118, 201–205 (1996).

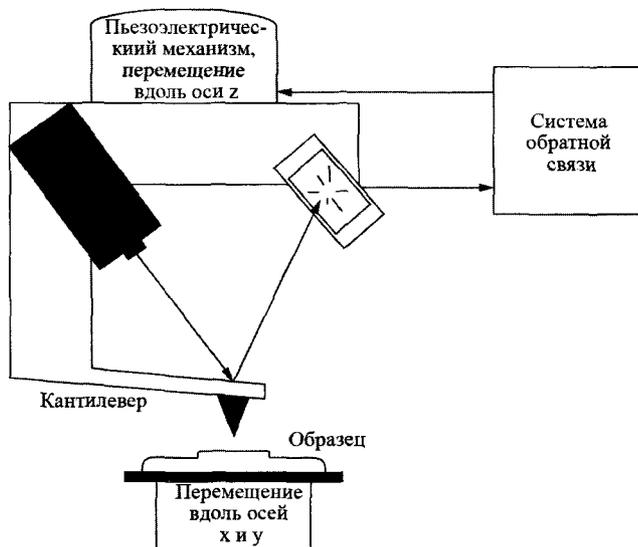
## ГЛАВА 14

### Сканирующая зондовая микроскопия

#### 14.1. Введение

С момента возникновения в 90-х годах концепции сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ или SPM, от английского Scanning Probe Microscopy) эта методика эволюционировала от стадии технического новшества до стандартного аналитического инструмента, используемого как в научной, так и в промышленной сфере. Количество различных вариантов реализации этой концепции и практических приложений значительно увеличилось за последние десять лет. СЗМ-SPM представляет собой простую с фундаментальной точки зрения и недорогую методику, с помощью которой можно получать изображения и исследовать тонкие детали на поверхности с большим увеличением, а также производить изменения поверхности на атомном уровне. Для всех зондовых микроскопов общим является наличие трех элементов. Во-первых, это острый зонд, который подходит к поверхности на расстояние в несколько десятков нанометров; посредством взаимодействия зонда с поверхностью можно получать информацию о последней. Во-вторых, это система детекторов, регистрирующая взаимодействие зонда с поверхностью (т. е. силу, туннельный ток, скопившийся заряд и т. д.). В-третьих, это система передвижения зонда или поверхности с нанометровой точностью. Путем измерения интенсивности взаимодействия зонд – поверхность любое изменение поверхности будет давать топографическую информацию о ней, таким образом приводя к построению трехмерного изображения поверхности.

На сегодняшний день существует более двадцати различных вариаций СЗМ-SPM, среди которых можно выделить несколько основных: атомно-силовая микроскопия (АСМ или AFM, от англ. Atomic Force Microscopy) и сканирующая туннельная микроскопия (СТМ или STM, от англ. Scanning Tunneling Microscopy). В АСМ-AFM зонд связан с лазерным пучком, направленным на консольную балку (кантилевер) (рис. 14.1). Зонд взаимодействует с поверхностью, и результирующая сила отклоняет балку в соответствии с законом Гука. Подобно тому, как по



**Рис. 14.1.** Схематическое изображение атомно-силового микроскопа

изменению длины пружины можно судить о действующих на нее силах, так и по мере сближения зонда и поверхности силы притяжения и отталкивания между их атомами можно измерить. Результирующая сила, действующая на зонд, будет отклонять кантилевер, причем перемещение конца зонда будет пропорционально силе взаимодействия зонда и поверхности. Во время сканирования поверхности зондом лазерный пучок отклоняется от кантилевера на разные углы. Путем обработки данных о результирующих отклонениях кантилевера (по осям  $x$ ,  $y$  и  $z$ ) строится трехмерное изображение поверхности. В методе STM-STM острый металлический зонд подносят к проводящему образцу на такое расстояние, когда волновые функции их электронов будут перекрываться (рис. 14.2). При возникновении разности потенциалов между ними потечет туннельный ток. Зонд устанавливается на пьезоэлектрический механизм, который сканирует поверхность. Комбинация пьезоэлектрического двигателя и обратной связи позволяет строить изображения поверхности, как в режиме постоянного тока, так и в режиме постоянной высоты.

Используются также и другие методы для регистрации отклонения кантилевера. Размещенная над АСМ-АФМ кантилевером пластина выполняет роль одной из двух пластин конденсатора. Величина емкости получившегося конденсатора отражает отклонение кантилевера. Другой способ основан на интерференции лазерных пучков. В этом методе пучок разбивается на два, причем один направляет-

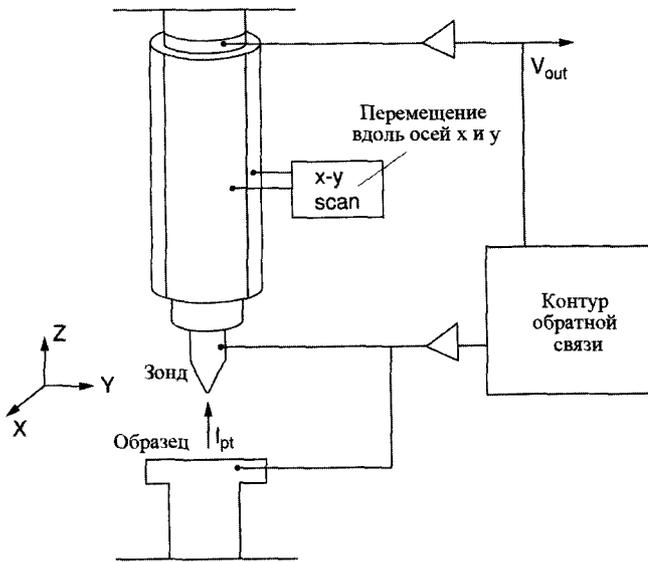


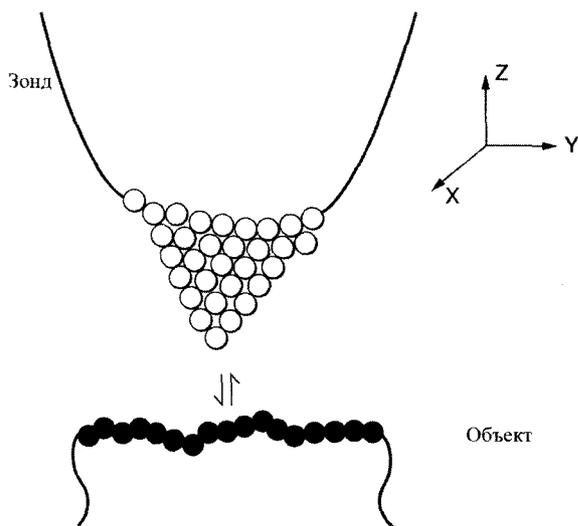
Рис. 14.2. Схематическое изображение сканирующего туннельного микроскопа

ся прямо на детектор, а второй фокусируется на обратной стороне кантилевера и отражается в детектор. В результате того, что когерентные лучи проходят различный путь до точки пересечения, образуется интерференционная картина, изменяющаяся по мере отклонения кантилевера вверх и вниз. Эта картина позволяет напрямую строить изображения поверхностей и дефектов в реальном пространстве с субнанометровым разрешением, в отличие от методов анализа, основанных на дифракции. Дифракционный анализ может работать только с макроскопическими объектами, в то время как СТМ-SPM может анализировать области  $< 1 \text{ мкм}^2$ . При работе в ближнем поле расстояние между зондом и поверхностью сравнимо с типичными значениями длин волн, используемых в электронной микроскопии. Следовательно, разрешение получаемого изображения не ограничено дифракционным пределом, а пространственное разрешение не зависит от длины волны. В идеале анализ наноразмерных особенностей может производиться в вакууме или в заданной атмосфере. По сравнению с электронной микроскопией СТМ-SPM значительно дешевле как по стоимости оборудования, так и по стоимости обслуживания, и, что особенно важно, не требует предварительной подготовки образцов.

## 14.2. Сканирующая туннельная микроскопия

### 14.2.1. Теория

Сканирующая туннельная микроскопия (СТМ-СТМ) потенциально позволяет получать изображения поверхностей материалов. При тщательно контролируемых условиях измерения СТМ-СТМ имеет субатомное разрешение и позволяет получать изображения отдельных атомов и электронных структур. Тем не менее, поскольку в данном методе измеряется ток между зондом и поверхностью, анализ обычно ограничивается проводящими материалами. В идеале на конце зонда находится ровно один атом, который сближается с поверхностью на малое расстояние (рис. 14.3). Конец зонда сканирует поверхность наподобие того, как это делается в профилометре. Однако он не касается самой поверхности. Расстояние между ним и поверхностью обычно составляет несколько десятков нанометров. Такое расстояние делает возможным перекрытие волновых функций, в результате чего электрон может преодолеть потенциальный барьер между концом зонда и поверхностью образца. Как правило, зонд заземлен, а к образцу прикладывается напряжение порядка нескольких милливольт, что приводит к появлению туннельного тока. В случае нормальной электропроводности две металлические поверхности проводят ток тогда, когда они касаются друг друга. Тем не менее, в некоторых случаях ток будет течь и при отсутствии непосредственного контакта между зондом и поверхностью. Такой ток называется *туннельным*.



**Рис. 14.3.** Иллюстрация, показывающая взаимодействие атомов на конце зонда с атомами исследуемого образца

В соответствии с законами квантовой механики существует конечная вероятность того, что электрон *туннелирует* сквозь барьер, даже не обладая полной энергией (кинетической плюс потенциальной), необходимой для преодоления энергетического барьера. В приближении упругого туннелирования (электрон не теряет и не получает энергию) рассмотрим электрон, имеющий энергию  $E$  и массу  $m$ , налетающий на одномерный барьер высоты  $V_0$  (рис. 14.4). Электрон может либо отразиться от барьера (область 1), либо туннелировать через первый из двух барьеров (область 2), либо пройти также и второй барьер (область 3). Исходя из нестационарного уравнения Шредингера, для области 1 имеем

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_1}{dx^2} = E\psi_1,$$

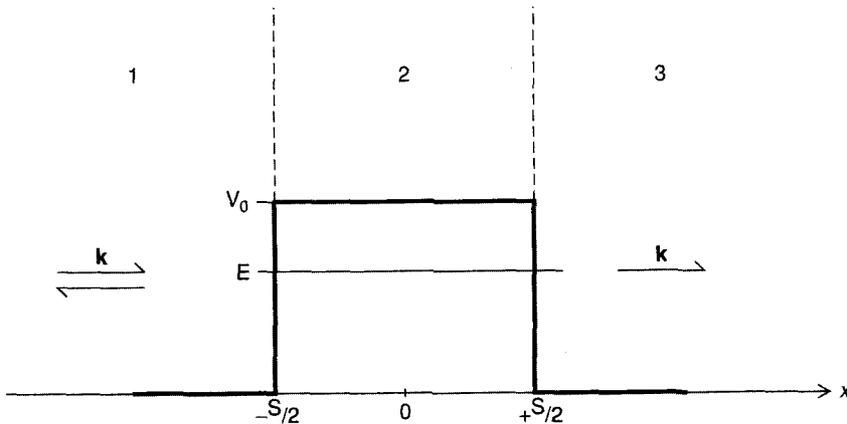
$$\psi_1 = e^{ikx} + Ae^{-ikx}, \quad (14.1)$$

где волновой вектор  $k = [2mE/\hbar^2]^{1/2}$ , а постоянная Планка  $\hbar = h/2\pi$ . В области 2 волновую функцию можно описать как

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_2}{dx^2} + V_0 = E\psi_2,$$

$$\psi_2 = B'e^{ikx} + C'e^{-ikx} = Be^{-\xi x} + Ce^{-i\xi x}, \quad (14.2)$$

где в данном случае  $\xi = [-k'^2]^{1/2} = [2m(V_0 - E)/\hbar^2]^{1/2}$ . Наконец, в области 3 имеем



**Рис. 14.4.** Схематическое изображение одномерного прямоугольного потенциального барьера высоты  $V_0$  и шириной  $s$ , на который налетает электрон с энергией  $E$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_3}{dx^2} = E\psi_3,$$

$$\psi_3 = D e^{ikx}. \quad (14.3)$$

Плотность тока падающего электрона  $j_i$  и плотность тока прошедшего сквозь барьер электрона  $j_t$ , равны (Wiesendagner, 1994)

$$j_i = -\frac{i\hbar}{m} \left( \psi_3^*(x) \frac{d\psi_3}{dx} - \psi_3(x) \frac{d\psi_3^*}{dx} \right),$$

$$j_i = -\frac{i\hbar}{m} |D|^2,$$

$$j_t = \frac{\hbar k}{m}. \quad (14.4)$$

Приравнивая волновые функции и их первые производные на границах барьера,  $x = 0$  и  $x = s$  (непрерывность потенциала), можно определить коэффициент прохождения  $T$  и отношение  $j_t/j_i$ :

$$T = j_t/j_i = |D|^2 = \frac{1}{1 + (k^2 + \xi^2)^2 / 4k^2 \xi^2 \sinh^2(\xi s)} \approx \frac{16k^2 \xi^2}{(K^2 + \xi^2)^2} e^{-2\xi s}, \quad (14.5)$$

где  $\xi = [2m(V_0 - E)/\hbar^2]^{1/2}$  и называется *скоростью затухания*. Следовательно, туннельный ток определяется эффективной высотой барьера  $\phi (= V_0 - E)$  и его шириной  $s$ . В случае туннельного микроскопа, где расстояние между зондом и образцом равно примерно 0,1 нм, даже малое напряжение, приложенное между концом зонда и образцом, вызовет появление сильного электростатического поля. Аппроксимацией величины туннельного тока ( $I$ ) является его экспоненциальная зависимость от расстояния между зондом и образцом:

$$I = C \rho_s \rho_t e^{s\phi^{1/2}}, \quad (14.6)$$

где  $\rho_s$  и  $\rho_t$  – электронные плотности поверхностей образца и зонда соответственно,  $C$  – константа. Сканирование поверхности концом зонда осуществляется с помощью пьезоэлектрического кристалла, который меняет свои размеры при приложении к нему напряжения. При движении конца зонда вдоль  $x$ - и  $y$ -направлений поверхности образца туннельный ток изменяется в соответствии с (14.6). Результирующее значение тока меняется в зависимости от того, расположен ли конец зонда в данный момент времени над атомом поверхности (тогда расстояние меньше) или над межатомным пространством (тогда расстояние больше). Поэтому относительное значение электростатического потенциала отдельного атома определяется по возрастанию туннельного тока в зависимости от положения зонда в ходе

х-у-сканирования поверхности образца. Например, для случая  $\varphi = 5$  эВ изменение  $s$  от 0,1 до 1,0 нм приводит к изменению туннельного тока в 7,5 раз.

В режиме, схематично показанном на рис. 14.5а, расстояние  $s$  между зондом и поверхностью поддерживается постоянным – это режим постоянной высоты. Следовательно, результирующее значение тока меняется с изменением электронной плотности. Посредством регистрации тока через зонд как функции х-у перемещения можно получить топографическое представление морфологии поверхности. В соответствии с (14.6) данный режим чувствителен к малым флуктуациям величины  $s$ , приводящим к экспоненциальному возрастанию или убыванию результирующего тока.

Часто бывает предпочтительным, чтобы выходной сигнал линейно менялся с изменением расстояния  $s$  между концом зонда и поверхностью. В этом случае обратная связь осуществляется в режиме постоянного тока, в котором контролируется расстояние  $s$  между концом зонда и поверхностью (рис. 14.5б). Высота, на которой находится конец зонда, контролируется пьезоэлектрическим кристаллом, материалом, который линейно расширяется в результате приложения к его концам напряжения. Расширяющийся кристалл перемещает зонд ближе к образцу. Следовательно, напряжение, которое необходимо приложить к концам пьезоэлектрического кристалла для того, чтобы поддерживать ток постоянным, линейно изменяется с действительной высотой атомов в образце. С помощью обратной связи, мы можем непосредственно контролировать перемещение зонда.

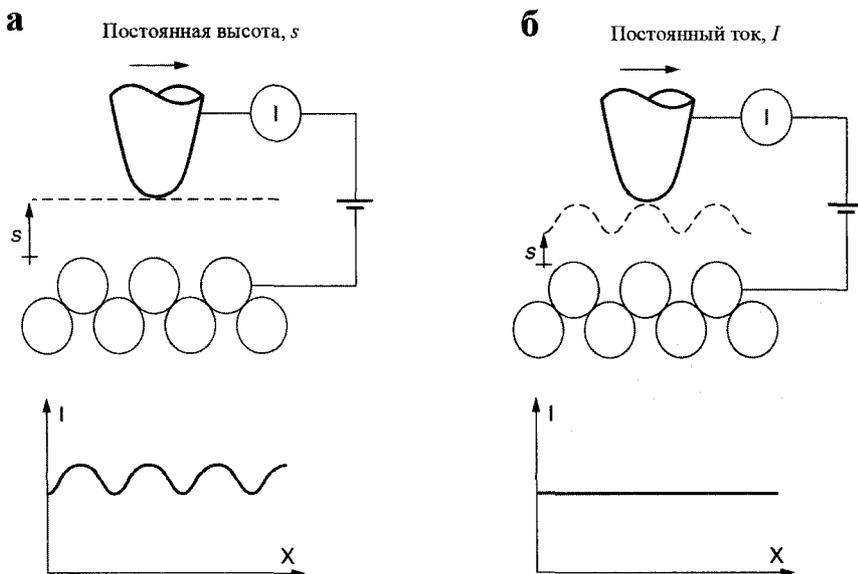
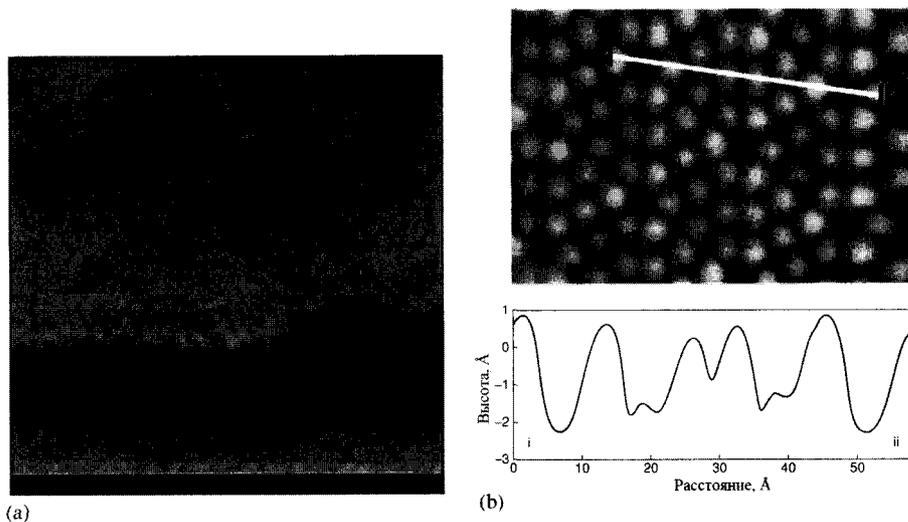


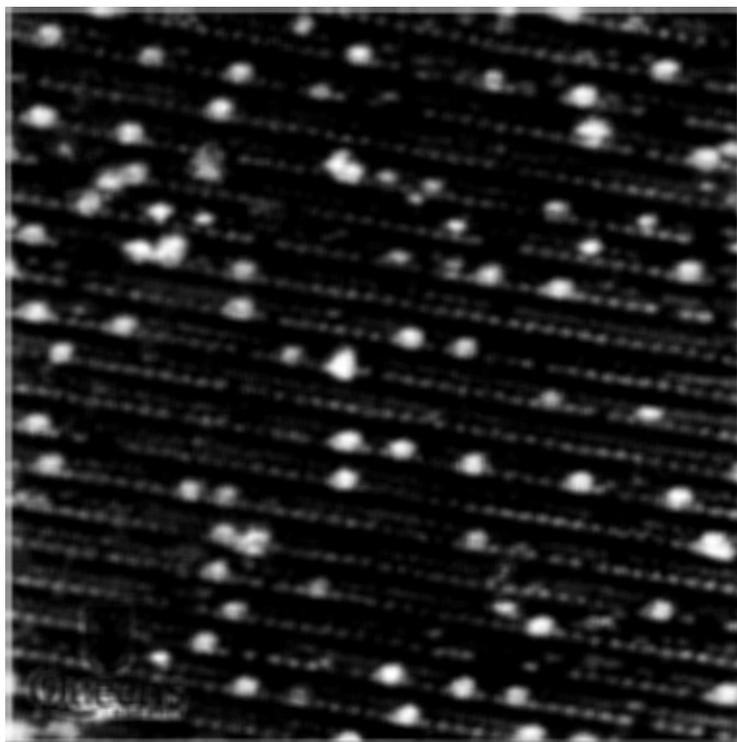
Рис. 14.5. Схематичное изображение STM-STM зонда, сканирующего поверхность вдоль х-оси в режиме постоянной высоты (а) и режиме постоянного тока (б)

Обычно STM-STM-измерения проводятся в сверхвысоком вакууме, чтобы свести к минимуму загрязнения поверхности. На рис. 14.6а показано STM-STM изображение поверхности Si(111)  $7 \times 7$  при отрицательном напряжении (-1,06 В). Площадь изображения составляет примерно  $24 \text{ нм} \times 24 \text{ нм}$ . Отметим, что структура изогнутого края отчетливо видна с атомным разрешением. На рис. 14.6б показано STM-STM изображение высокого разрешения, полученное при отрицательном напряжении (-0,12 В). Проведенная линия указывает на асимметрию дефектных и бездефектных частей ячеек  $7 \times 7$ . Если приложенное напряжение мало (-0,12 В), то через адатомы дефектных областей идет бóльший туннельный ток, чем через атомы, составляющие матрицу в бездефектных областях. На рис. 14.7 приведено STM-изображение, полученное в условиях ультравысокого вакуума (UHV-STM), для квазиодномерных золотых нитей на поверхности кремния Si(557) при напряжении 1,66 В. Поверхность Si(557) можно воспринимать как комбинацию плоскости Si(111) и единичных ступенек; следовательно, атомы золота адсорбируются на поверхность (111), формируя квазиодномерные нити.

Другим применением STM-STM является манипулирование атомами. На рис. 14.8 показано формирование структуры, аналогичной коралловому острову, но с атомарными размерами – *островка из квантовых точек*. В случае, изображенном на этом рисунке, атомы железа адсорбировались на поверхность Cu(111) при температуре приблизительно 4 К. STM-зонд опускают непосредственно на атом

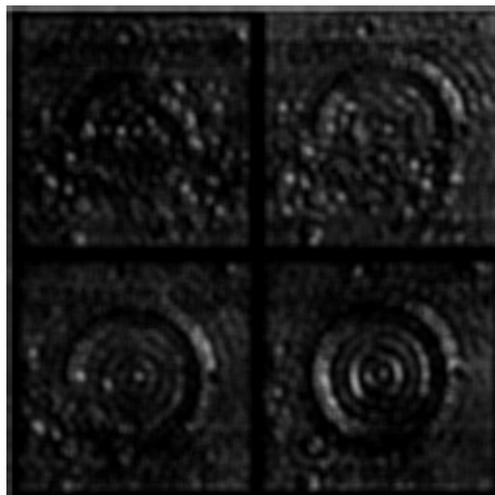


**Рис. 14.6.** (а) STM-STM-изображение поверхности Si(111)  $7 \times 7$  площади  $24 \times 24 \text{ нм}$ , полученное в режиме постоянной высоты. (б) STM-STM изображение высокого разрешения при отрицательном напряжении (-0,12 В). Проведенная линия указывает на асимметрию дефектных и бездефектных частей ячеек  $7 \times 7$ . [J.M.Macleod et al., Review of Scientific Instruments, Vol. 74, pp. 2429 - 2437]



**Рис. 14.7.** Полученное в ультравысоком вакууме с помощью СТМ-СТМ (UHV-STM) изображение квазиодномерных золотых нитей на поверхности Si(557) при напряжении 1,66 В. Атомы золота адсорбируются на поверхность (111) (A.McLean, J.Macleod and J.Lipton-Duffin)

**Рис. 14.8.** Серия изображений, демонстрирующих формирование квантового загона с помощью СТМ-СТМ. Атомы железа адсорбировались на поверхность Cu(111) и перемещались зондом микроскопа [IBM Research, Almaden Research Center]



железа, а затем увеличивают силу притяжения между ними за счет увеличения туннельного тока. Зонд перемещается вдоль поверхности в нужную точку вместе с прикрепленным к нему атомом железа. После того как зонд был перемещен в необходимое место, атом железа отпускают, уменьшая туннельный ток.

### 14.3. Атомно-силовая микроскопия

#### 14.3.1. Теория

Когда расстояние между зондом и поверхностью достаточно велико ( $\sim 1$  нм и больше), основным типом взаимодействия между ними является сила ван дер Ваальса (см. Рис. 14.9). Такие силы притяжения экспоненциально зависят от расстояния и исключительно чувствительны к форме конца зонда. Силы притяжения другого характера включают в себя силы металлической адгезии, а также силы, возникающие вследствие скопления заряда между концом зонда и ближайшим атомом поверхности. На малых расстояниях ( $\sim 0,1$  нм и меньше) волновые функции зонда и поверхности перекрываются, и начинают доминировать силы обменного взаимодействия в соответствии с принципом Паули. Эти силы экспоненциально убывают с ростом расстояния:

$$F = -\gamma(\Delta\varepsilon_c)\chi\left(\sigma\frac{H}{e^2}\right)^{1/2}, \quad (14.7)$$

где  $\Delta\varepsilon_c$  – ширина зоны проводимости,  $\gamma$  – безразмерный множитель, приблизительно равный единице,  $\chi$  – скорость убывания силы и  $\sigma$  – проводимость.

Сила ван дер Ваальса быстро изменяется с расстоянием в области отталкивания или области контакта (рис. 14.9). Вследствие этого практически все другие силы, стремящиеся сблизить атомы, компенсируются силой ван дер Ваальса. Например, в АСМ-AFM по мере того, как кантилевер толкает зонд к образцу, сам кантилевер изгибается в противоположную сторону. Даже с использованием жесткого кантилевера удастся достичь только лишь незначительного уменьшения межатомного расстояния между концом зонда и атомами поверхности. Такие кантилеверы слишком сильно воздействуют на поверхность образца и, скорее всего, деформируют ее. Точка, где силы притяжения и отталкивания сбалансированы, называется *точкой механического контакта*. Силы ван дер Ваальса также определяют взаимодействие между немагнитными и электрически нейтральными твердыми телами, которые отделены друг от друга на расстояние в несколько нанометров.

Помимо сил отталкивания ван дер Ваальса, описанных выше, во время контакта зонда АСМ-AFM с поверхностью также присутствуют две другие силы: капиллярная сила, обусловленная тонким слоем воды, часто присутствующим в области контакта, и сила со стороны самого кантилевера. Капиллярные силы воз-



**Рис. 14.9.** Зависимость сил ван дер Ваальса от расстояния между концом зонда и поверхностью.

никают, когда вода просачивается между концом зонда и поверхностью. Эти силы притяжения, имеющие весьма большую величину (около  $10^{-8}$  Н), удерживают зонд в точке контакта с поверхностью. До тех пор пока сохраняется контакт зонда с поверхностью, капиллярные силы не изменяют своего значения, поскольку расстояние между концом зонда и поверхностью фактически нельзя уменьшить. Также считается, что слой воды достаточно однороден. Переменной силой при контакте может быть сила со стороны кантилевера. Суммарная сила, с которой зонд воздействует на поверхность, складывается из капиллярных сил и силы со стороны кантилевера и уравнивается отталкивающими силами ван дер Ваальса в точке контакта. Величина полной силы, действующей на поверхность со стороны зонда, колеблется от  $10^{-8}$  Н (когда зонд отдалают от поверхности примерно с такой же силой, с какой вода притягивает его обратно) до более привычных значений от  $10^{-7}$  до  $10^{-6}$  Н.

В атомно-силовой микроскопии (АСМ-AFM) и сканирующей силовой микроскопии (СТМ-SFM), так же как и во всех других видах сканирующей зондовой микроскопии, острый зонд используется для сканирования поверхности (см. рис. 14.1). В случае АСМ-AFM зонд представляет собой иголку на конце кантилеве-

ра, который изгибается при возникновении силы между иголкой и поверхностью. Оптический детектор позволяет регистрировать величину этого изгиба. Поскольку при малых отклонениях кантилевер подчиняется закону Гука, то по отклонению лазерного пучка можно найти силу взаимодействия зонда с поверхностью. Перемещение зонда или самого образца осуществляется исключительно точным прибором, изготовленным из пьезоэлектрической керамики. Таким образом, становится возможным субнанометровое сканирование поверхности во всех трех направлениях.

### 14.3.2. Режимы работы

Обычно АСМ-AFM работает в одном из двух режимов: либо в *режиме постоянной силы* (с управлением посредством обратной связи), либо в *режиме постоянной высоты* (без использования обратной связи). В случае, если осуществляется контроль с обратной связью, перемещение зонда осуществляется пьезоэлектрическим двигателем, который перемещает образец (или зонд) вверх-вниз и реагирует на любое изменение силы; при необходимости можно вернуться в исходную точку (по аналогии с рис. 14.5а). Такой режим работы известен как *режим постоянной силы*; как правило, именно в этом режиме возможно получение четких топографических изображений. В режиме постоянной силы скорость сканирования ограничена временем отклика контура обратной связи, однако полная сила воздействия на образец хорошо контролируется (по аналогии с рис. 14.5б). Для большинства приложений предпочтительным является именно этот режим.

В *режиме постоянной высоты*, или *режиме отклонения*, обратная связь минимальна. Данный режим особенно удобен для получения изображений образцов с очень гладкой поверхностью с высоким разрешением. Сведенный к минимуму обратный отклик устраняет такие проблемы, как тепловой сдвиг или возможное повреждение зонда или кантилевера жестким образцом. Режим постоянной высоты часто используется для снятия изображений ровных поверхностей на атомном масштабе; в этом режиме изгибы кантилевера и прикладываемые силы малы. Данный режим также используется для получения изображений поверхностей, изменяющихся в реальном времени, так как в этом случае требуется высокая скорость сканирования.

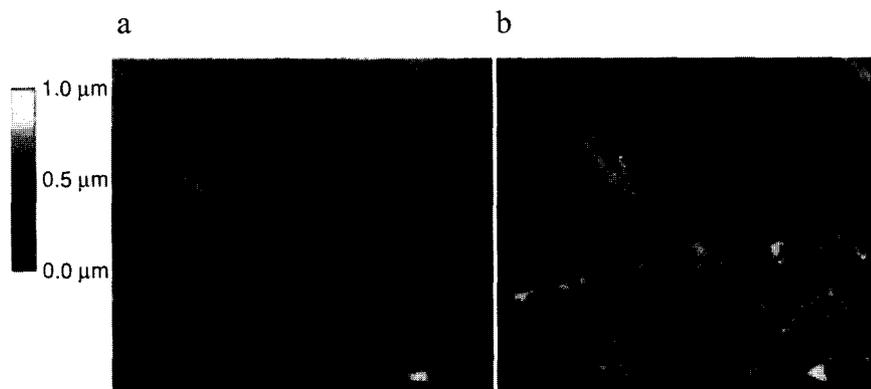
После того как атомно-силовой микроскоп зарегистрировал отклонение кантилевера, возможно построение топографической картины образца в одном из двух режимов – режиме постоянной высоты или режиме постоянной силы. В режиме постоянной высоты возможно непосредственное построение топографической картины, используя информацию о частичном отклонении кантилевера, поскольку высота сканирования не меняется. В режиме постоянной силы информация об отклонении кантилевера поступает в контур обратной связи, с помощью которой во время сканирования возможно перемещение кантилевера вверх-вниз по оси  $z$  в соответствии с изменяющейся поверхностью образца так, чтобы отклонение

кантилевера было постоянным. В этом случае изображение строится в процессе движения сканера. Если отклонение кантилевера поддерживается постоянным, то и сила, действующая на образец, тоже будет постоянной.

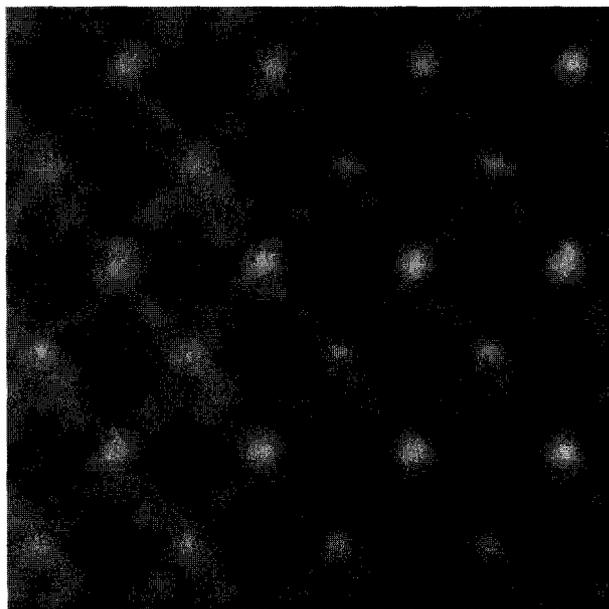
### 14.3.3. Взаимодействие зонда с образцом

Контрастное изображение можно получить несколькими способами. Тремя основными режимами взаимодействия зонда с образцом являются *контактная мода*, *режим прерывистого контакта (полуконтактная мода)* и *безконтактная мода*. Наиболее часто используемым режимом АСМ-АФМ является контактная мода. В этом случае зонд и образец находятся в области отталкивания (рис. 14.5) в процессе сканирования. Последствием контактного режима работы является тот факт, что латеральные силы на поверхности образца будут стараться удерживать зонд.

В безконтактной моде зонд резонирует на определенном расстоянии от поверхности, т. е. он не располагается в области отталкивания (рис. 14.5). При использовании безконтактной моды желательно проводить измерения в вакууме. Если измерения проводить в некоторой атмосфере, возможно появление тонкого слоя воды между концом зонда и поверхностью. На рис. 14.10а и 14.10б приведено сравнение контактной и безконтактной моды при получении изображения куса слюды. В данном случае контактный режим более информативен, однако безконтактный режим безопаснее с точки зрения повреждения зонда образцом. Недавние достижения привели к разработке метода измерения электростатического потенциала с атомным разрешением с помощью АСМ-АФМ, оборудованного зондом Кельвина. На рис. 14.11 показана АСМ-АФМ-микрофотография атомов Ge на поверхности Si (105) подложки, полученная в бесконтактном режиме. Изо-



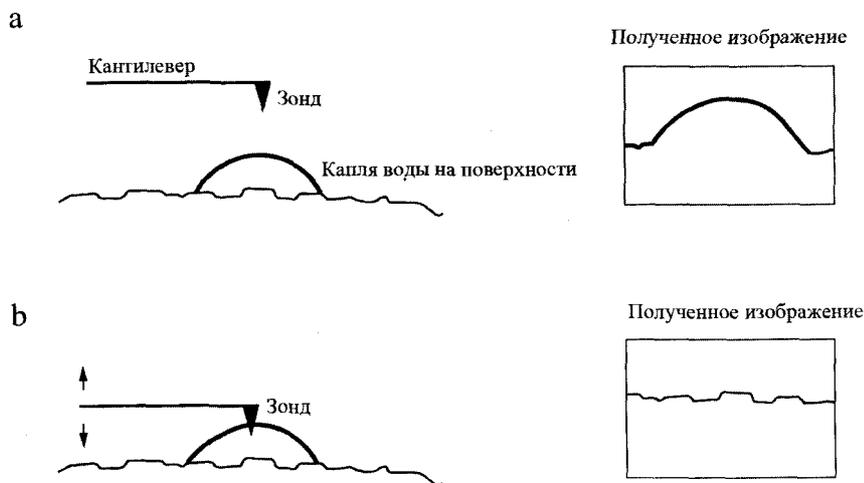
**Рис. 14.10.** АСМ-АФМ-изображение куса слюды, полученное в бесконтактном режиме (а) и контактном режиме (б). В данном случае контактный режим более информативен. [Le Grimmelc et al., 1998]



**Рис. 14.11.** ACSM-AFM-изображение высокого разрешения атомов Ge на поверхности Si (105) подложки. Площадь изображения  $4,2 \times 4,2$  нм. Сдвиг частот – 60 Гц. Амплитуда и частота резонанса кантилевера 3,8 нм и 280482 Гц соответственно (Yukio Hasegawa)

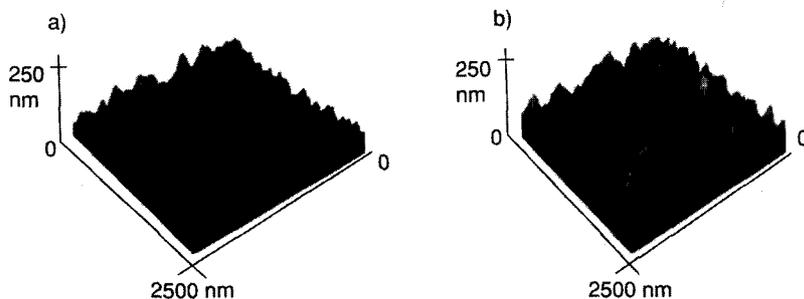
бражение дает информацию об изменениях электростатического потенциала между свободными связями, а также обо всех свободных связях поверхностных атомов вне зависимости от электронной конфигурации. Эти результаты ясно показывают, что бесконтактный режим ACSM-AFM высокого разрешения с зондом Кельвина может применяться для получения изображений атомной структуры поверхности и определения ее электронных свойств. Разрешение и результаты измерений с помощью данного метода находятся наравне или даже превосходят результаты, полученные с помощью STM-STM, в котором изображения атомной структуры получаются только в зависимости от электронных состояний.

На рис. 14.12а показаны последствия присутствия воды в ходе снятия ACSM-AFM-изображений. Присутствие влаги от внешних адсорбатов на поверхности может привести к неправильным изображениям. Чтобы не сталкиваться с этой проблемой, для работы в воздушной атмосфере или в присутствии других газов используют режим прерывистого контакта (рис. 14.12б). В этом случае кантилевер колеблется на своей резонансной частоте порядка 100–400 кГц. Зонд касается поверхности только в течении небольшого периода времени в процессе колебания для того, чтобы уменьшить влияние сил, действующих вдоль поверхности. Система обратной связи обеспечивает постоянное значение амплитуды резонанса кантилевера. С помощью этого амплитудного сигнала можно получать изображения, поскольку отклонения от заданной амплитуды колебания, не связанные



**Рис. 14.12.** (а) Схематическое изображение, показывающее последствия наличия влаги от внешних источников в процессе АСМ-АФМ-анализа. (б) Режим прерывистого контакта позволяет избежать ложных изображений поверхности

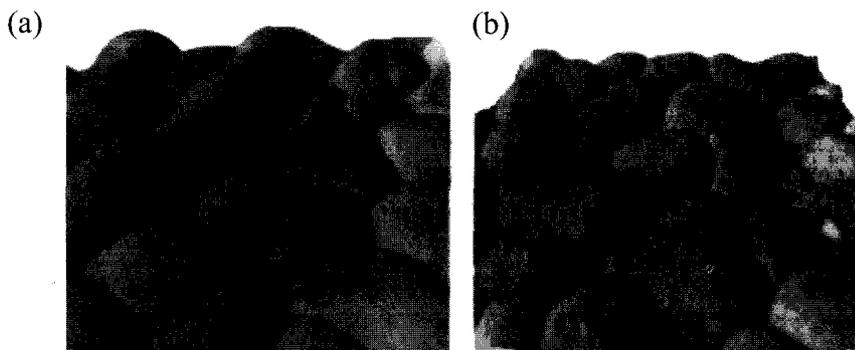
с системой, контролирующей изменение поверхности образца, малы. Данный режим устраняет влияние тангенциальных сил на зонд; он стал важным СТМ-SPM-методом, поскольку с его помощью можно преодолеть ограничения контактного и бесконтактного режимов АСМ-АФМ. На рис. 14.13 приведено сравнение морфологии непосредственно осажденной и обработанной плазмой париленовых пленок в режиме прерывистого контакта. Полученные в присутствии атмосферы результаты АСМ-АФМ показали увеличение поверхностной шероховатости вследствие влияния кислородной плазмы, что находится в согласии с результатами анализа механической адгезии.



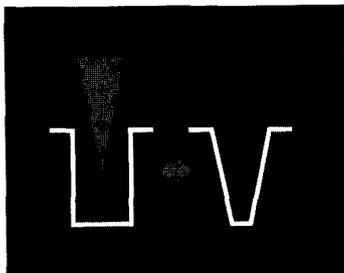
**Рис. 14.13.** АСМ-АФМ изображения париленовой пленки на кремнии: (а) непосредственно осажденная пленка, (б) после обработки кислородной плазмой. Оба изображения были получены в присутствии атмосферы в режиме прерывистого контакта

#### 14.3.4. Различные эффекты, связанные с зондом

Контраст АСМ-АФМ-изображения является следствием взаимодействия между зондом и образцом. Поэтому понимание особенностей зондов существенно при интерпретации изображения. При анализе с большим увеличением и анализе поверхностей с устойчивой морфологией параметры зонда влияют на разрешение изображения. Если то или иное свойство изображения можно сопоставить с топографической особенностью образца, то, как правило, это находится в прямой зависимости от формы зонда. Например, для того чтобы зонд надлежащим образом взаимодействовал с отдельными атомами, необходимо, чтобы со стороны зонда в этом взаимодействии участвовало только небольшое количество атомов на его конце. Следовательно, разрешение зависит от того, насколько зонд острый. Коммерческие зонды, как правило, имеют радиус закругления конца порядка 10 нм. Имеются также более острые (а, значит, более хорошие) зонды. Только достаточно острый зонд способен надлежащим образом просканировать поверхность. Некоторые особенности поверхностей могут быть настолько мелкими и тонкими, что ни один зонд не сможет их разрешить без дополнительных приспособлений. На рис. 14.14 показаны изображения поверхности, полученные с использованием зондов с радиусами закругления 20 нм (рис. 14.14а) и 2,5 нм (рис. 14.14б). Другим эффектом является уширение, возникающее в случае, если радиус закругления конца зонда по порядку величины равен или больше, чем некоторые особенности поверхности. При сканировании образца боковые поверхности зонда могут первыми коснуться поверхности, и в этом случае микроскоп будет снимать изображение собственного зонда (ложное изображение), а не изображение поверхности (см. рис. 14.15).



**Рис. 14.14.** Изображения поверхности, полученные с использованием зондов с радиусами закругления 20 нм (а) и 2,5 нм (б).



**Рис. 14.15.** Схематичное изображение, показывающее кажущееся изменение изображения прямоугольной ямы на изображение ямы, соответствующей форме зонда

## Литература

1. R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy* (Cambridge University Press, New York, 1994).
2. D. A. Bonnell, Ed., *Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy* (VCH Publishers, New York, 1993).
3. C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 5th ed. (JohnWiley and Sons, New York, 1976).

## Приложение 1

### Величина кинематического фактора $K_M$ для ионов гелия ( $^4\text{He}^+$ ), рассеиваемых на атомах с целочисленным значением массы

АТОМНАЯ МАССА (а.е.м.)	180°	170°	160°	145°	90°	60°	45°	30°
4					0.000	0.250	0.500	0.750
6	0.040	0.041	0.043	0.051	0.200	0.476	0.659	0.832
8	0.111	0.113	0.118	0.134	0.333	0.589	0.738	0.873
10	0.184	0.186	0.193	0.213	0.429	0.661	0.787	0.897
12	0.250	0.253	0.260	0.282	0.500	0.711	0.820	0.914
14	0.309	0.311	0.319	0.342	0.556	0.748	0.844	0.926
16	0.360	0.363	0.371	0.394	0.600	0.776	0.863	0.935
18	0.405	0.408	0.416	0.439	0.636	0.799	0.877	0.942
20	0.444	0.447	0.455	0.478	0.660	0.817	0.889	0.948
22	0.479	0.482	0.490	0.512	0.692	0.833	0.899	0.952
24	0.510	0.513	0.521	0.542	0.714	0.846	0.907	0.956
26	0.538	0.540	0.548	0.569	0.733	0.857	0.914	0.960
28	0.563	0.565	0.572	0.592	0.750	0.866	0.920	0.962
30	0.585	0.587	0.594	0.614	0.765	0.875	0.925	0.965
32	0.605	0.607	0.614	0.633	0.778	0.882	0.929	0.967
34	0.623	0.626	0.632	0.650	0.789	0.889	0.933	0.969
36	0.640	0.642	0.649	0.666	0.800	0.895	0.937	0.971
38	0.655	0.657	0.664	0.681	0.810	0.900	0.940	0.972
40	0.669	0.671	0.678	0.694	0.818	0.905	0.943	0.974
42	0.682	0.684	0.690	0.706	0.826	0.909	0.946	0.975
44	0.694	0.696	0.702	0.718	0.833	0.913	0.948	0.976
46	0.706	0.707	0.713	0.728	0.840	0.917	0.950	0.977
48	0.716	0.718	0.723	0.738	0.846	0.920	0.952	0.978
50	0.726	0.727	0.733	0.747	0.852	0.923	0.954	0.979
52	0.735	0.736	0.742	0.755	0.857	0.926	0.956	0.980
54	0.743	0.745	0.750	0.763	0.862	0.929	0.958	0.980
56	0.751	0.753	0.758	0.771	0.867	0.931	0.959	0.981
58	0.759	0.760	0.765	0.778	0.871	0.933	0.960	0.982
60	0.766	0.767	0.772	0.784	0.875	0.935	0.962	0.982
62	0.772	0.774	0.778	0.791	0.879	0.937	0.963	0.983
64	0.779	0.780	0.784	0.796	0.882	0.939	0.964	0.983
66	0.784	0.786	0.790	0.802	0.886	0.941	0.965	0.984
68	0.790	0.792	0.796	0.807	0.889	0.943	0.966	0.984
70	0.795	0.797	0.801	0.812	0.892	0.944	0.967	0.985

## Приложение 1 (продолжение)

АТОМНАЯ МАССА (а.е.м.)	180°	170°	160°	145°	90°	60°	45°	30°
72	0.801	0.802	0.806	0.817	0.895	0.946	0.968	0.985
74	0.805	0.807	0.811	0.821	0.897	0.947	0.969	0.986
76	0.810	0.811	0.815	0.826	0.900	0.949	0.970	0.986
78	0.814	0.816	0.819	0.830	0.902	0.950	0.970	0.986
80	0.819	0.820	0.824	0.834	0.905	0.951	0.971	0.987
82	0.823	0.824	0.827	0.837	0.907	0.952	0.972	0.987
84	0.826	0.828	0.831	0.841	0.909	0.953	0.972	0.987
86	0.830	0.831	0.835	0.844	0.911	0.955	0.973	0.988
88	0.834	0.835	0.838	0.847	0.913	0.956	0.974	0.988
90	0.837	0.838	0.842	0.851	0.915	0.957	0.974	0.988
92	0.840	0.841	0.845	0.854	0.917	0.957	0.975	0.988
94	0.843	0.844	0.848	0.856	0.918	0.958	0.975	0.989
96	0.846	0.847	0.851	0.859	0.920	0.959	0.976	0.989
98	0.849	0.850	0.853	0.862	0.922	0.960	0.976	0.989
100	0.852	0.853	0.856	0.864	0.923	0.961	0.977	0.989
102	0.855	0.856	0.859	0.867	0.925	0.962	0.977	0.990
104	0.857	0.858	0.861	0.869	0.926	0.962	0.978	0.990
106	0.860	0.861	0.864	0.872	0.927	0.963	0.978	0.990
108	0.862	0.863	0.866	0.874	0.929	0.964	0.979	0.990
110	0.865	0.866	0.868	0.876	0.930	0.964	0.979	0.990
112	0.867	0.868	0.871	0.878	0.931	0.965	0.979	0.990
114	0.869	0.870	0.873	0.880	0.932	0.966	0.980	0.991
116	0.871	0.872	0.875	0.882	0.933	0.966	0.980	0.991
118	0.873	0.874	0.877	0.884	0.934	0.967	0.980	0.991
120	0.875	0.876	0.879	0.886	0.935	0.967	0.981	0.991
122	0.877	0.878	0.881	0.888	0.937	0.968	0.981	0.991
124	0.879	0.880	0.882	0.889	0.938	0.968	0.981	0.991
126	0.881	0.882	0.884	0.891	0.938	0.969	0.982	0.992
128	0.882	0.883	0.886	0.892	0.939	0.969	0.982	0.992
130	0.884	0.885	0.887	0.894	0.940	0.970	0.982	0.992
132	0.886	0.887	0.889	0.896	0.941	0.970	0.982	0.992
134	0.887	0.888	0.891	0.897	0.942	0.971	0.983	0.992
136	0.889	0.890	0.892	0.898	0.943	0.971	0.983	0.992
138	0.890	0.891	0.894	0.900	0.944	0.971	0.983	0.992
140	0.892	0.893	0.895	0.901	0.944	0.972	0.983	0.992
142	0.893	0.894	0.896	0.903	0.945	0.972	0.984	0.992
144	0.895	0.896	0.898	0.904	0.946	0.973	0.984	0.993
146	0.896	0.897	0.899	0.905	0.947	0.973	0.984	0.993
148	0.898	0.898	0.900	0.906	0.947	0.973	0.984	0.993
150	0.899	0.900	0.902	0.908	0.948	0.974	0.984	0.993
152	0.900	0.901	0.903	0.909	0.949	0.974	0.985	0.993
154	0.901	0.902	0.904	0.910	0.949	0.974	0.985	0.993
156	0.902	0.903	0.905	0.911	0.950	0.975	0.985	0.993
158	0.904	0.904	0.906	0.912	0.951	0.975	0.985	0.993
160	0.905	0.906	0.908	0.913	0.951	0.975	0.985	0.993
162	0.906	0.907	0.909	0.914	0.952	0.976	0.986	0.993
164	0.907	0.908	0.910	0.915	0.952	0.976	0.986	0.993
166	0.908	0.909	0.911	0.916	0.953	0.976	0.986	0.994
168	0.909	0.910	0.912	0.917	0.953	0.976	0.986	0.994
170	0.910	0.911	0.913	0.918	0.954	0.977	0.986	0.994
172	0.911	0.912	0.914	0.919	0.955	0.977	0.986	0.994

## Приложение 1 (продолжение)

АТОМНАЯ МАССА (а.е.м.)	180°	170°	160°	145°	90°	60°	45°	30°
174	0.912	0.913	0.915	0.920	0.955	0.977	0.987	0.994
176	0.913	0.914	0.916	0.921	0.956	0.978	0.987	0.994
178	0.914	0.915	0.917	0.921	0.956	0.978	0.987	0.994
180	0.915	0.916	0.917	0.922	0.957	0.978	0.987	0.994
182	0.916	0.916	0.918	0.923	0.957	0.978	0.987	0.994
184	0.917	0.917	0.919	0.924	0.957	0.978	0.987	0.994
186	0.918	0.918	0.920	0.925	0.958	0.979	0.987	0.994
188	0.918	0.919	0.921	0.925	0.958	0.979	0.988	0.994
190	0.919	0.920	0.922	0.926	0.959	0.979	0.988	0.994
192	0.920	0.921	0.922	0.927	0.959	0.979	0.988	0.994
194	0.921	0.921	0.923	0.928	0.960	0.980	0.988	0.994
196	0.922	0.922	0.924	0.928	0.960	0.980	0.988	0.995
198	0.922	0.923	0.925	0.929	0.960	0.980	0.988	0.995
200	0.923	0.924	0.925	0.930	0.961	0.980	0.988	0.995

Кинематический фактор  $K_M$  определяется уравнением (2.5) для ионов гелия ( ${}^4\text{He}^+$ ), рассеиваемых на атомах с целочисленным значением массы  $M_2$ . Приведенные значения углов соответствуют углу рассеяния в лабораторной системе координат.

## Приложение 2

**Поперечные сечения рассеяния Резерфорда атомов гелия (<sup>4</sup>He)  
с энергией 1 МэВ для различных элементов**

Элемент	Атомный номер (Z <sub>2</sub> )	Средняя масса (а.е.м.)	$d\sigma/d\Omega$ in $10^{-24}$ cm <sup>2</sup> /стерад							
			179.5°	170°	160°	145°	90°	60°	45°	30°
Be	4	9.01	0.053	0.055	0.058	0.069	0.297	1.294	3.836	18.454
B	5	10.81	0.097	0.098	0.104	0.122	0.482	2.038	6.008	28.848
C	6	12.01	0.147	0.150	0.159	0.185	0.704	2.944	8.661	41.550
N	7	14.01	0.214	0.218	0.230	0.266	0.974	4.023	11.803	56.568
O	8	16.00	0.291	0.297	0.312	0.360	1.285	5.267	15.429	73.896
F	9	19.00	0.384	0.390	0.410	0.471	1.642	6.681	19.542	93.540
Ne	10	20.18	0.478	0.486	0.511	0.586	2.032	8.254	24.131	115.486
Na	11	22.99	0.590	0.599	0.629	0.720	2.471	9.998	29.210	139.749
Mg	12	24.31	0.707	0.718	0.754	0.862	2.945	11.903	34.767	166.318
Al	13	26.98	0.838	0.851	0.893	1.021	3.466	13.979	40.812	195.201
Si	14	28.09	0.974	0.991	1.039	1.187	4.023	16.216	47.335	226.391
P	15	30.97	1.129	1.146	1.201	1.371	4.626	18.623	54.348	259.896
S	16	32.06	1.285	1.306	1.370	1.563	5.267	21.192	61.838	295.707
Cl	17	35.45	1.460	1.483	1.555	1.773	5.954	23.933	69.818	333.833
Ar	18	39.95	1.647	1.672	1.752	1.997	6.685	26.840	78.283	374.272
K	19	39.10	1.835	1.861	1.951	2.223	7.446	29.904	87.221	417.011
Ca	20	40.08	2.033	2.064	2.163	2.465	8.253	33.136	96.646	462.065
Sc	21	44.96	2.249	2.285	2.394	2.727	9.108	36.542	106.561	509.435
Ti	22	47.90	2.476	2.513	2.633	2.998	10.001	40.110	116.956	559.113
V	23	50.94	2.706	2.751	2.882	3.281	10.935	43.844	127.835	611.101
Cr	24	52.00	2.947	2.997	3.139	3.574	11.909	47.740	139.194	665.397
Mn	25	54.94	3.208	3.255	3.410	3.882	12.926	51.806	151.039	722.006
Fe	26	55.85	3.469	3.522	3.690	4.200	13.982	56.034	163.365	780.923
Co	27	58.93	3.741	3.802	3.983	4.533	15.082	60.431	176.177	842.153
Ni	28	58.71	4.024	4.089	4.283	4.875	16.219	64.990	189.469	905.690
Cu	29	63.54	4.330	4.392	4.601	5.235	17.404	69.721	203.250	971.543
Zn	30	65.37	4.633	4.702	4.925	5.604	18.627	74.615	217.511	1039.703
Ga	31	69.72	4.947	5.026	5.264	5.989	19.894	79.677	232.258	1110.176
Ge	32	72.59	5.272	5.358	5.611	6.384	21.201	84.903	247.486	1182.958
As	33	74.92	5.606	5.700	5.970	6.791	22.549	90.294	263.198	1258.051
Se	34	78.96	5.970	6.054	6.340	7.213	23.940	95.853	279.394	1335.455
Br	35	79.91	6.326	6.416	6.720	7.644	25.370	101.575	296.072	1415.167
Kr	36	83.80	6.693	6.791	7.112	8.090	26.843	107.465	313.235	1497.192
Rb	37	85.47	7.070	7.175	7.514	8.547	28.357	113.520	330.880	1581.526
Sr	38	87.62	7.457	7.569	7.927	9.017	29.912	119.740	349.009	1668.171
Y	39	88.91	7.855	7.974	8.351	9.499	31.508	126.126	367.620	1757.125
Zr	40	91.22	8.263	8.390	8.786	9.994	33.146	132.679	386.716	1848.391
Nb	41	92.91	8.681	8.816	9.232	10.501	34.825	139.397	406.294	1941.967

## Приложение 2 (продолжение)

Элемент	Атомный номер (Z)	Средняя масса (а.е.м.)	$d\sigma/d\Omega$ in $10^{-24}$ cm <sup>2</sup> /стерад							
			179.5°	170°	160°	145°	90°	60°	45°	30°
Mo	42	95.94	9.110	9.253	9.690	11.021	36.547	146.282	426.358	2037.855
Tc	43	99.000	9.549	9.701	10.159	11.554	38.310	153.333	446.904	2136.053
Ru	44	101.000	9.998	10.639	12.099	40.114	40.114	160.549	467.933	2236.560
Rh	45	102.900	10.458	11.129	12.657	41.959	41.959	167.930	489.446	2339.379
Pd	46	106.400	10.928	11.631	13.228	43.846	43.846	175.479	511.443	2444.508
Ag	47	107.900	11.408	12.143	13.810	45.774	45.774	183.192	533.922	2551.948
Cd	48	112.400	11.899	12.668	14.406	47.746	47.746	191.073	556.886	2661.699
In	49	114.800	12.400	13.203	15.014	49.757	49.757	199.119	580.333	2773.760
Sn	50	118.700	12.951	13.749	15.635	51.811	51.811	207.331	604.264	2888.132
Sb	51	121.800	13.475	14.306	16.269	53.905	53.905	215.709	628.678	3004.814
Te	52	127.600	14.008	14.875	16.916	56.043	56.043	224.254	653.576	3123.808
I	53	126.900	14.552	15.452	17.572	58.219	58.219	232.961	678.955	3245.109
Xe	54	131.300	15.107	16.043	18.243	60.438	60.438	241.837	704.820	3368.723
Cs	55	132.900	15.671	16.643	18.926	62.698	62.698	250.878	731.167	3494.647
Ba	56	137.300	16.246	17.256	19.622	65.001	65.001	260.085	757.998	3622.882
La	57	138.900	16.832	17.878	20.330	67.343	67.343	269.458	785.312	3753.426
Ce	58	140.100	17.427	18.512	21.050	69.728	69.728	278.996	813.108	3886.281
Pr	59	140.900	18.034	19.156	21.783	72.153	72.153	288.700	841.389	4021.446
Nd	60	144.200	18.650	19.812	22.529	74.621	74.621	298.570	870.154	4158.923
Pm	61	147.000	19.277	20.479	23.287	77.130	77.130	308.607	899.401	4298.709
Sm	62	150.400	19.914	21.157	24.058	79.681	79.681	318.809	929.133	4440.808
Eu	63	152.000	20.562	21.846	24.841	82.273	82.273	329.177	959.347	4585.216
Gd	64	157.300	21.220	22.547	25.638	84.907	84.907	339.712	990.047	4731.935
Tb	65	158.900	21.888	23.258	26.446	87.582	87.582	350.412	1021.228	4880.964
Dy	66	162.500	22.567	23.980	27.267	90.299	90.299	361.278	1052.893	5032.304
Ho	67	164.900	23.256	24.713	28.100	93.057	93.057	372.309	1085.042	5185.955
Er	68	167.300	23.955	25.457	28.946	95.856	95.856	383.507	1117.673	5341.915
Tm	69	168.900	24.665	26.212	29.805	98.697	98.697	394.870	1150.788	5500.186
Yb	70	173.000	25.385	26.979	30.676	101.579	101.579	406.400	1184.388	5660.769
Lu	71	175.000	26.115	27.755	31.559	104.503	104.503	418.095	1218.470	5823.660
Hf	72	178.500	26.865	28.544	32.456	107.469	107.469	429.956	1253.035	5988.864
Ta	73	181.000	27.607	29.343	33.364	110.475	110.475	441.983	1288.084	6156.376
W	74	183.900	28.369	30.153	34.285	113.524	113.524	454.176	1323.617	6326.200
Re	75	186.200	29.141	30.975	35.219	116.613	116.613	466.534	1359.633	6498.335
Os	76	190.200	29.923	31.807	36.166	119.745	119.745	479.059	1396.133	6672.781
Ir	77	192.220	30.716	32.650	37.124	122.917	122.917	491.750	1433.115	6849.534
Pt	78	195.100	31.519	33.505	38.096	126.132	126.132	504.605	1470.581	7028.602
Au	79	197.000	32.332	34.370	39.079	129.387	129.387	517.628	1508.531	7209.979
Hg	80	200.600	33.156	35.246	40.076	132.684	132.684	530.817	1546.964	7393.666
Tl	81	204.400	34.096	36.134	41.085	136.023	136.023	544.171	1585.881	7579.665
Pb	82	207.200	34.943	37.032	42.106	139.403	139.403	557.691	1625.281	7767.972
Bi	83	209.000	35.801	37.942	43.140	142.824	142.824	571.377	1665.164	7958.590
Po	84	210.000	36.669	38.862	44.186	146.287	146.287	585.228	1705.531	8151.519
At	85	210.000	37.547	39.792	45.244	149.791	149.791	599.245	1746.380	8346.758
Rn	86	222.000	38.435	40.737	46.318	153.339	153.339	613.431	1787.716	8544.311
Fr	87	223.000	39.335	41.690	47.402	156.926	156.926	627.780	1829.533	8744.169
Ra	88	226.000	40.244	42.655	48.498	160.555	160.555	642.295	1871.833	8946.343
Ac	89	227.000	41.164	43.630	49.607	164.225	164.225	656.976	1914.617	9150.824
Th	90	232.000	42.094	44.617	50.729	167.937	167.937	671.823	1957.885	9357.617
Pa	91	231.000	43.035	45.614	51.863	171.689	171.689	686.836	2001.635	9566.719
U	92	238.000	43.986	46.623	53.010	175.485	175.485	702.015	2045.870	9778.132

Поперечные сечения торможения ионов гелия ( $^4\text{He}^+$ )

Атом	Номер	400	600	800	1000	1200	1400	1600	1800	2000	2400	2800	3200	3600	4000
H	1	14.02	14.11	13.5	12.49	11.34	10.19	9.154	8.289	7.606	6.75	6.081	5.534	5.108	4.683
He	2	16.72	17.88	18.03	17.52	16.63	15.56	14.46	13.44	12.52	11.12	10.02	9.117	8.416	7.714
Li	3	22.28	21.99	21.46	20.64	19.6	18.42	17.28	16.24	15.35	13.63	12.3	11.22	10.33	9.587
Be	4	27.09	26.76	25.89	24.71	23.4	22.06	20.8	19.65	18.64	16.55	14.93	13.61	12.61	11.68
B	5	32.6	33.49	32.67	31.27	29.48	27.59	25.74	24.1	22.7	20.09	18.09	16.51	15.22	14.14
C	6	33.32	36.58	37.21	36.19	34.27	31.99	29.72	27.68	25.97	23.1	20.8	18.99	17.59	16.36
N	7	46.23	48.45	48.12	46.24	43.54	40.58	37.71	35.15	32.98	29.39	26.68	24.45	22.6	21.05
O	8	44.34	47.72	48.39	47.34	45.29	42.81	40.27	37.91	35.84	32.39	29.54	27.21	25.18	23.55
F	9	40.07	43.99	45.66	45.73	44.76	43.15	41.24	39.24	37.31	34.44	31.79	29.46	27.45	25.75
Ne	10	39.32	43.59	45.54	45.86	45.1	43.68	41.92	40.06	38.24	35.79	33.56	31.55	29.66	27.99
Na	11	42.02	44.08	44.95	44.88	44.24	43.14	41.96	40.73	39.56	36.57	34.04	31.86	29.95	28.24
Mg	12	56.04	57.26	56.78	55.26	53.21	50.99	48.82	46.85	45.11	41.57	38.67	36.2	34.16	32.33
Al	13	55.39	54.86	53.81	52.43	50.85	49.18	47.5	45.85	44.25	40.38	37.38	34.96	32.92	31.08
Si	14	70.15	71.09	69.44	66.3	62.5	58.62	55.02	51.88	49.26	44.71	41.27	38.44	36.11	34.09
P	15	64.66	68.45	67.57	65.13	62.06	58.88	55.87	53.08	50.67	45.88	42.17	39.14	36.66	34.55
S	16	62.12	68.61	69.72	67.75	64.72	61.48	58.37	55.41	52.89	47.81	43.88	40.68	38.06	35.83
Cl	17	83.26	86.5	84.96	80.68	75.18	69.52	64.36	60.04	56.65	51.15	46.98	43.53	40.68	38.34
Ar	18	83.61	88.7	87.82	83.47	77.52	71.27	65.56	60.81	57.13	51.75	47.56	44.07	41.18	38.79
K	19	83.16	89.08	90.61	88.88	85.56	80.68	75.61	70.84	66.64	60.13	54.97	50.8	47.36	44.45
Ca	20	93.78	97.3	97.14	94.47	90.5	85.61	80.58	75.64	71.19	64.19	58.63	54.1	50.37	47.21
Sc	21	92.58	96.27	96.3	93.86	90.42	85.73	81.12	76.65	72.53	65.71	60.17	55.6	51.8	48.58
Ti	22	91.07	95.41	95.76	93.54	89.87	85.55	81.14	77.0	73.31	67.61	62.56	58.04	54.17	50.84
V	23	86.19	90.13	90.55	88.7	85.58	81.89	78.13	74.6	71.45	66.28	61.75	57.64	53.95	50.79
Cr	24	79.42	84.81	86.62	85.97	83.76	80.68	77.24	73.78	70.51	66.16	62.13	58.54	55.17	52.12
Mn	25	77.08	82.69	84.4	83.6	81.35	78.41	75.3	72.36	69.72	65.29	61.39	58.01	54.85	52

Приложение 3 (продолжение)

Атом	Номер	400	600	800	1000	1200	1400	1600	1800	2000	2400	2800	3200	3600	4000
Fe	26	80.15	86.9	89.26	88.64	86.13	82.59	78.65	74.71	71.05	66.57	62.86	59.59	56.64	54.02
Co	27	72.11	79.07	82.04	82.29	80.82	78.38	75.5	72.55	69.75	65.5	62.01	58.96	56.23	53.73
Ni	28	68.29	74.6	77.74	78.66	78.07	76.56	74.54	72.3	70.04	66.0	61.0	56.55	52.64	49.94
Cu	29	62.41	68.2	71.77	73.58	74.05	73.5	72.24	70.51	68.48	64.9	62.0	59.34	56.91	54.72
Zn	30	65.53	70.47	72.85	73.47	72.98	71.71	69.97	68.12	66.04	62.25	59.06	56.35	53.91	51.77
Ga	31	74.23	78.12	79.41	79.12	77.79	75.86	73.6	71.25	68.82	64.46	60.89	57.91	55.29	53
Ge	32	77.76	81.9	82.76	82.1	80.26	77.76	75.18	72.46	69.8	65.08	61.25	58.1	55.38	53.02
As	33	81.41	87.03	87.98	87.02	84.84	82.01	79.14	75.97	73.05	67.85	63.66	60.24	57.32	54.8
Se	34	83.2	89.4	89.8	87.8	84.9	81.6	78.4	75.3	72.4	67.06	62.88	59.43	56.5	53.99
Br	35	95.55	101.1	101.1	97.91	93.04	87.7	82.65	78.29	74.75	69.06	64.64	50.96	57.9	55.17
Kr	36	102.2	108.2	108	104.2	98.67	92.74	87.26	82.66	79.04	63.04	68.14	64.21	60.94	58
Rb	37	98.18	108.3	110.1	107.4	102.6	97.34	92.4	87.67	83.47	76.51	71.01	66.59	62.85	59.7
Sr	38	109	117	117.4	114.2	109	103.1	97.75	92.56	87.93	80.3	74.2	69.51	65.46	62.04
Y	39	110	120.4	121.1	117.3	111.6	105.5	99.6	93.9	88.8	84.35	77.65	72.11	67.92	64.37
Zr	40	115.4	126	126.8	123.2	117.9	112	106.2	100.7	97.5	87.64	81.02	75.72	71.2	67.44
Nb	41	118.1	128.2	128.7	125.1	119.8	114	108.4	103	98.1	90.26	83.66	78.21	73.66	69.88
Mo	42	109.8	120.5	122.2	119.6	115.1	110	104.8	99.88	95.21	88.09	81.86	76.49	72.01	68.18
Tc	43	116	126.8	128.9	126.3	121.2	115.4	109.2	103.3	97.85	90.14	83.58	78.09	73.43	69.48
Ru	44	104.1	116.8	120.5	119.5	116	111.3	105.8	100.7	95.86	89.05	82.95	77.71	73.21	69.35
Rh	45	100.9	113.6	117.7	117.2	113.9	109.5	104.6	99.85	95.42	89.21	83.44	78.33	73.87	70.03
Pd	46	89.09	104.9	111.9	112.9	110.3	105.8	100.5	95.32	90.65	86.26	81.88	77.72	63.77	70.04
Ag	47	88.63	101.9	108.4	110.2	108.8	105.4	100.9	96.02	91.22	86.66	82.54	78.53	73.98	68.91
Cd	48	96.33	107	112	113	111.4	108.1	103.8	99.24	94.71	89.47	84.81	80.43	76.31	72.53
In	49	104.3	110.1	113.7	115.2	114.8	112.7	109.3	105	100.0	94.46	89.9	85.69	81.81	78.17
Sn	50	108.2	115.8	118.6	118.3	115.8	112.1	107.9	103.6	99.49	93.82	89.04	84.81	81.14	77.7
Sb	51	116.2	122.2	122.2	119.9	116.8	113.3	110	106.8	103.7	97.58	92.45	88.01	84.26	80.61
Te	52	121.3	127.2	126.5	123.4	119.4	115.3	111.2	107.4	103.9	97.5	92.23	87.74	83.82	80.34
I	53	135	141.7	141	135.8	128.5	120.6	113.2	106.7	101.5	95.02	89.84	85.31	81.53	78.07
Xe	54	144.7	149.7	148.2	143	136	128.7	122	116.2	111.5	104.1	98.28	93.26	89.05	85.31
C <sub>s</sub>	55	129.7	141.5	143.1	139.7	134.4	128.7	123.2	117.9	113.1	105	98.36	92.91	88.36	84.29
Ba	56	141.2	150.7	151.4	147.4	141.3	134.9	128.7	122.9	117.6	108.7	101.6	95.71	90.86	86.53
La	57	144.7	156.5	156.9	152.3	145.7	138.6	131.7	125.1	119.0	109.9	102.6	96.71	91.72	87.5
Ce	58	136.4	146.1	147.7	144.5	139.1	133.2	127.4	121.8	116.7	108	101	95.22	90.56	86.27

Приложение 3 (продолжение)

Атом	Номер	400	600	800	1000	1200	1400	1600	1800	2000	2400	2800	3200	3600	4000
Pr	59	134.1	143.8	145.7	142.9	137.8	132.2	126.5	121.0	116.0	107.5	100.5	94.84	90.27	86.02
Nd	60	131.9	141.6	143.5	141	136.5	131	125.5	120.2	115.3	106.9	99.99	94.4	89.8	85.71
Pm	61	129.7	139.4	141.4	139.2	135.1	129.8	124.4	119.2	114.5	106.2	99.41	93.91	89.35	85.35
Sm	62	127.7	137.7	139.4	137.4	133.2	128.4	123.3	118.3	113.6	105.5	89.8	93.37	88.86	84.96
Eu	63	125.8	135.6	137.4	135.6	131.7	127.1	122.1	117.3	112.7	104.7	98.15	92.81	88.34	84.53
Gd	64	130.1	139.9	141.7	139.9	135.8	131.1	125.8	120.8	116.0	107.7	100.8	95.23	90.57	86.59
Tb	65	122.2	131.7	133.6	132.2	128.7	124.5	119.7	115.2	110.8	103.1	96.8	91.62	87.24	83.63
Dy	66	111.5	123.9	128.1	127.9	125.4	121.8	117.7	113.5	109.5	102.3	96.4	91.36	87.11	83.41
Ho	67	107.5	118.4	122.4	122.3	120.1	117	113.2	109.5	105.7	98.56	92.71	87.83	83.66	80.21
Er	68	106.1	116.8	120.8	120.7	118.6	115.7	112	108.4	104.8	97.7	91.98	87.17	83.07	79.65
Tm	69	104.7	115.2	119.2	119.2	117.2	114.1	110.8	107.2	103.7	96.82	81.22	86.46	82.43	79.06
Yb	70	103.5	113.8	117.7	117.8	115.9	113	109.7	106.2	102.9	96.06	90.57	85.87	81.89	78.54
Lu	71	106.3	116.9	120.4	120.2	118.1	115	111.6	108.0	104.5	97.42	91.75	86.89	82.79	79.34
Hf	72	109.7	120.8	124.5	124.3	122.2	118.9	115.4	111.6	108.0	100.6	94.7	89.62	85.32	81.72
Ta	73	105.8	117.5	121.7	121.8	119.8	116.7	113.1	109.4	105.6	98.96	93.14	88.4	84.19	80.53
W	74	103.4	114.2	118	118.2	116.5	113.9	110.9	107.6	104.4	97.87	92.17	87.42	83.2	79.61
Re	75	114.4	125.8	129.8	129.8	127.3	124.1	120.4	116.5	112.7	105.2	98.97	93.58	88.98	85.12
Os	76	112.5	124.5	129	129.5	127.3	124.3	120.7	117.0	113.3	106	99.75	94.32	89.69	85.79
Ir	77	110.7	123.2	128.2	129.3	127.3	124.5	121.1	117.7	114.0	106.8	100.7	95.29	90.62	86.67
Pt	78	103.1	117.6	124.2	126.2	125.6	123.7	121.2	118.2	115.0	108.4	102.5	97.21	92.6	88.64
Au	79	109.9	122.7	128	129.1	127.9	125.3	122.3	118.9	115.5	110	104.9	99.92	95.42	91.39
Hg	80	103.5	116.9	122.7	124.2	123.5	121.6	119.2	116.3	113.3	107.1	101.5	96.45	91.9	87.95
Tl	81	113.4	125	129.5	130	128.4	125.8	122.9	119.6	116.4	109.8	104.0	98.82	94.11	89.99
Pb	82	126.4	138.1	141.9	141.6	139.1	135.9	132.4	128.7	125.0	117.7	111.5	106.0	100.9	96.47
Bi	83	124.6	136	139.2	138.3	135.4	131.9	128.3	124.5	120.8	113.6	107.6	102.2	97.4	93.07
Po	84	127.3	140	143	141.8	138.4	134.6	130.6	126.5	122.6	115.2	109.0	103.6	98.76	94.38
At	85	128.2	142.7	146.1	145.1	141.1	137	132.7	128.5	124.4	116.7	110.4	104.9	100.0	95.6
Rn	86	127.7	144.4	148.7	147.7	143.5	139.2	134.7	130.3	126.0	118.1	111.7	106.0	101.2	96.72
Fr	87	143.7	158.2	160.9	158.5	153	147.6	142.2	137.0	132.1	123.2	116.0	109.9	104.7	99.92
Ra	88	155.2	167.8	169.8	166.1	160.1	154	147.9	142.1	136.8	127.1	119.4	112.9	107.4	102.5
Ac	89	158.1	171.3	173.8	170	164.1	157.6	151	144.9	139.4	129.2	121.3	114.5	108.9	103.9
Th	90	159.4	173.4	176.6	173.2	167.2	160.5	153.7	147.4	141.7	131.2	123.0	116.0	110.2	105.2
Pa	91	153.1	166.8	170.4	168	162.8	156.8	150.8	145.0	139.5	129.6	121.8	115.1	109.5	104.7
U	92	150.7	164.4	168.4	166.6	161.9	156.1	150.3	144.6	139.3	129.5	121.7	115.2	109.7	105.0



## Приложение 4 (продолжение)

Z	Элемент	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s	6p	6d	7s	Ионизационный потенциал (эВ)
36	Kr	2	2	6	2	6	10	2	6										14.00
37	Rb	2	2	6	2	6	10	2	6		1								4.176
38	Sr	2	2	6	2	6	10	2	6			2							5.692
39	Y	2	2	6	2	6	10	2	6	1	2								6.377
40	Zr	2	2	6	2	6	10	2	6	2	2								6.835
41	Nb	2	2	6	2	6	10	2	6	4	1								6.881
42	Mo	2	2	6	2	6	10	2	6	5	1								7.131
43	Tc	2	2	6	2	6	10	2	6	(5)	(2)?								7.23
44	Ru	2	2	6	2	6	10	2	6	7	1								7.365
45	Rh	2	2	6	2	6	10	2	6	g	1								7.461
46	Pd	2	2	6	2	6	10	2	6	10									8.33
47	Ag	2	2	6	2	6	10	2	6	10		1							7.574
48	Cd	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2							8.991
49	In	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	1						5.785
50	Sn	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	2						7.33
51	Sb	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	3						8.639
52	Te	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	4						9.01
51	I	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	5						10.44
54	Xc	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6						12.127
55	Cs	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			1			3.893
56	Ba	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			2			5.210
57	La	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6		1	2			5.61
58	Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1	2	6		1	2			6.91
59	Pr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6			2			5.70
60	Nd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6			2			6.31
61	Pm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6			2			
62	Sm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6			2			5.6
63	Eu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6			2			5.67
64	Gd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6		1	2			6.16
65	Tb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	8	2	6		1	2			6.74
66	Dy	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6		1	2	?		6.32
67	Ho	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6		1	2	?		
68	Er	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6		1	2	?		
69	Tm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6			2			
70	Yb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6			2			6.22
71	Lu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6		1	2			6.15
72	Hf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6		2	2			5.5
73	Ta	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6		3	2			7.7
74	W	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6		4	2			7.98
75	Re	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6		5	2			7.87
76	Os	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6		6	2			8.70
77	Ir	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6		7	2			9.20
78	Pt	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6		9	1	?		9.0
79	Au	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6		10	1			9.22
80	Hg	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6		10	2			10.434
81	Tl	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6		10	2	1		6.106
82	Pb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6		10	2	2		7.415
83	Bi	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6		10	2	3		7.287
84	Po	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6		10	2	4		8.43
85	At	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6		10	2	5		9.2
86	Rn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6		10	2	6		10.745

## Приложение 4 (продолжение)

Z	Элемент	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s	6p	6d	7s	Ионизационный потенциал (эВ)
87	Fr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	6		1	4.0
88	Ra	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	6		2	5.277
89	Ac	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	6	1	2?	6.9
90	Th	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	6	2	2?	
91	Pa	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	6	1	2?	
92	U	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	6	1	2	4
93	Np	2	2	6	2	6	10	2	0	10	14	2	6	10	2	6	1	2?	
94	Pu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	6	1	2?	
95	Am	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	6		2	
96	Cm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	6	1	2?	
97	Bk	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	6	1	2?	
98	Cf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	6	1	2?	

## Приложение 5

## Атомный фактор рассеяния

$\frac{\sin \theta}{\lambda}$ (нм <sup>-1</sup> )	0.0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0	11.0	12.0
H	1.0	0.8	0.5	0.3	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
He	2.0	1.9	1.5	1.1	0.8	0.5	0.4	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1
Li <sup>+</sup>	2.0	2.0	1.8	1.5	1.3	1.0	0.8	0.6	0.5	0.4	0.3	0.3	0.3
Li	3.0	2.2	1.8	1.5	1.3	1.0	0.8	0.6	0.5	0.4	0.3	0.3	0.3
Be <sup>+2</sup>	2.0	2.0	1.9	1.7	1.6	1.4	1.2	1.0	0.9	0.7	0.6	0.5	0.5
Be	4.0	2.9	1.9	1.7	1.6	1.4	1.2	1.0	0.9	0.7	0.6	0.5	0.5
B <sup>+3</sup>	2.0	2.0	1.9	1.8	1.7	1.6	1.4	1.3	1.2	1.0	0.9	0.7	0.7
B	5.0	3.5	2.4	1.9	1.7	1.5	1.4	1.2	1.2	1.0	0.9	0.7	0.7
C	6.0	4.6	3.0	2.2	1.9	1.7	1.6	1.4	1.3	1.2	1.0	0.9	0.9
N <sup>+5</sup>	2.0	2.0	2.0	1.9	1.9	1.8	1.7	1.6	1.5	1.4	1.3	1.2	1.2
N <sup>+3</sup>	4.0	3.7	3.0	2.4	2.0	1.8	1.7	1.6	1.5	1.4	1.3	1.2	1.2
N	7.0	5.8	4.2	3.0	2.3	1.9	1.7	1.5	1.5	1.4	1.3	1.2	1.2
O	8.0	7.1	5.3	3.9	2.9	2.2	1.8	1.6	1.5	1.4	1.4	1.3	1.3
O <sup>-2</sup>	10.0	8.0	5.5	3.8	2.7	2.1	1.8	1.5	1.5	1.4	1.4	1.3	1.3
F	9.0	7.8	6.2	4.5	3.4	2.7	2.2	1.9	1.7	1.6	1.5	1.4	1.4
F	10.0	8.7	6.7	4.8	3.5	2.8	2.2	1.9	1.7	1.6	1.5	1.4	1.4
Ne	10.0	9.3	7.5	5.8	4.4	3.4	2.7	2.2	1.9	1.7	1.6	1.5	1.5
Na <sup>+</sup>	10.0	9.5	8.2	6.7	5.3	4.1	3.2	2.7	2.3	2.0	1.8	1.6	1.6
Na	11.0	9.7	8.2	6.7	5.3	4.1	3.2	2.7	2.3	2.0	1.8	1.6	1.6
Mg <sup>+2</sup>	10.0	9.8	8.6	7.3	6.0	4.8	3.9	3.2	2.6	2.2	2.0	1.8	1.8
Mg	12.0	10.5	8.6	7.3	6.0	4.8	3.9	3.2	2.6	2.2	2.0	1.8	1.8
Al <sup>+3</sup>	10.0	9.7	8.9	7.8	6.7	5.5	4.5	3.7	3.1	2.7	2.3	2.0	2.0
Al	13.0	11.0	9.0	7.8	6.6	5.5	4.5	3.7	3.1	2.7	2.3	2.0	2.0
Si <sup>+4</sup>	10.0	9.8	9.2	8.3	7.2	6.1	5.1	4.2	3.4	3.0	2.6	2.3	2.3
Si	14.0	11.4	9.4	8.2	7.2	6.1	5.1	4.2	3.4	3.0	2.6	2.3	2.3
P <sup>+5</sup>	10.0	9.8	9.3	8.5	7.5	6.6	5.7	4.8	4.1	3.4	3.0	2.6	2.6
P	15.0	12.4	10.0	8.5	7.5	6.5	5.7	4.8	4.1	3.4	3.0	2.6	2.6
P <sup>-3</sup>	18.0	12.7	9.8	8.4	7.5	6.5	5.7	4.9	4.1	3.4	3.0	2.6	2.6
S <sup>+6</sup>	10.0	9.9	9.4	8.7	7.9	6.9	6.1	5.3	4.5	3.9	3.4	2.9	2.9
S	16.0	13.6	10.7	9.0	7.9	6.9	6.0	5.3	4.5	3.9	3.4	2.9	2.9
S <sup>-2</sup>	18.0	14.3	10.7	8.9	7.9	6.9	6.0	5.3	4.5	3.9	3.4	2.9	2.9
Cl	17.0	14.6	11.3	9.3	8.1	7.3	6.5	5.8	5.1	4.4	3.9	3.4	3.4
Cl <sup>-</sup>	18.0	15.2	11.5	9.3	8.1	7.3	6.5	5.8	5.1	4.4	3.9	3.4	3.4
Ar	18.0	15.9	12.6	10.4	8.7	7.8	7.0	6.2	5.4	4.7	4.1	3.6	3.6
K <sup>+</sup>	18.0	16.5	13.3	10.8	8.9	7.8	7.1	6.4	5.9	5.3	4.8	4.2	4.2

## Приложение 5 (продолжение)

$\frac{\sin \theta}{\lambda}$ (нм <sup>-1</sup> )	0.0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0	11.0	12.0
K	19.0	16.5	13.3	10.8	9.2	7.9	6.7	5.9	5.2	4.6	4.2	3.7	3.3
Ca <sup>+2</sup>	18.0	16.8	14.0	11.5	9.3	8.1	7.4	6.7	6.2	5.7	5.1	4.6	
Ca	20.0	17.5	14.1	11.4	9.7	8.4	7.3	6.3	5.6	4.9	4.5	4.0	3.6
Sc <sup>+3</sup>	18.0	16.7	14.0	11.4	9.4	8.3	7.6	6.9	6.4	5.8	5.4	4.9	
Sc	21.0	18.4	14.9	12.1	10.3	8.9	7.7	6.7	5.9	5.3	4.7	4.3	3.9
Ti <sup>+4</sup>	18.0	17.0	14.4	11.9	9.9	8.5	7.9	7.3	6.7	6.2	5.7	5.1	
Ti	22.0	19.3	15.7	12.8	10.9	9.5	8.2	7.2	6.3	5.6	5.0	4.6	4.2
V	23.0	20.2	16.6	13.5	11.5	10.1	8.7	7.6	6.7	5.9	5.3	4.9	4.4
Cr	24.0	21.1	17.4	14.2	12.1	10.6	9.2	8.0	7.1	6.3	5.7	5.1	4.6
Mn	25.0	22.1	18.2	14.9	12.7	11.1	9.7	8.4	7.5	6.6	6.0	5.4	4.9
Fe	26.0	23.1	18.9	15.6	13.3	11.6	10.2	8.9	7.9	7.0	6.3	5.7	5.2
Co	27.0	24.1	19.8	16.4	14.0	12.1	10.7	9.3	8.3	7.3	6.7	6.0	5.5
Ni	28.0	25.0	20.7	17.2	14.6	12.7	11.2	9.8	8.7	7.7	7.0	6.3	5.8
Cu	29.0	25.9	21.6	17.9	15.2	13.3	11.7	10.2	9.1	8.1	7.3	6.6	6.0
Zn	30.0	26.8	22.4	18.6	15.8	13.9	12.2	10.7	9.6	8.5	7.6	6.9	6.3
Ga	31.0	27.8	23.3	19.3	16.5	14.5	12.7	11.2	10.0	8.9	7.9	7.3	6.7
Ge	32.0	28.8	24.1	20.0	17.1	15.0	13.2	11.6	10.4	9.3	8.3	7.6	7.0
As	33.0	29.7	25.0	20.8	17.7	15.6	13.8	12.1	10.8	9.7	8.7	7.9	7.3
Se	34.0	30.6	25.8	21.5	18.3	16.1	14.3	12.6	11.2	10.0	9.0	8.2	7.5
Br	35.0	31.6	26.6	22.3	18.9	16.7	14.8	13.1	11.7	10.4	9.4	8.6	7.8
Kr	36.0	32.5	27.4	23.0	19.5	17.3	15.3	13.6	12.1	10.8	9.8	8.9	8.1
Rb <sup>+</sup>	36.0	33.6	28.7	24.6	21.4	18.9	16.7	14.6	12.8	11.2	9.9	8.9	
Rb	37.0	33.5	28.2	23.8	20.2	17.9	15.9	14.1	12.5	11.2	10.2	9.2	8.4
Sr	38.0	34.4	29.0	24.5	20.8	18.4	16.4	14.6	12.9	11.6	10.5	9.5	8.7
Y	39.0	35.4	29.9	25.3	21.5	19.0	17.0	15.1	13.4	12.0	10.9	9.9	9.0
Zr	40.0	36.3	30.8	26.0	22.1	19.7	17.5	15.6	13.8	12.4	11.2	10.2	9.3
Nb	41.0	37.3	31.7	26.8	22.8	20.2	18.1	16.0	14.3	12.8	11.6	10.6	9.7
Mo	42.0	38.2	32.6	27.6	23.5	20.8	18.6	16.5	14.8	13.2	12.0	10.9	10.0
Tc	43.0	39.1	33.4	28.3	24.1	21.3	19.1	17.0	15.2	13.6	12.3	11.3	10.3
Ru	44.0	40.0	34.3	29.1	24.7	21.9	19.6	17.5	15.6	14.1	12.7	11.6	10.6
Rb	45.0	41.0	35.1	29.9	25.4	22.5	20.2	18.0	16.1	14.5	13.1	12.0	11.0
Pd	46.0	41.9	36.0	30.7	26.2	23.1	20.8	18.5	16.6	14.9	13.6	12.3	11.3
Ag	47.0	42.8	36.9	31.5	26.9	23.8	21.3	19.0	17.1	15.3	14.0	12.7	11.7
Cd	48.0	43.7	37.7	32.2	27.5	24.4	21.8	19.6	17.6	15.7	14.3	13.0	12.0
In	49.0	44.7	38.6	33.0	28.1	25.0	22.4	20.1	18.0	16.2	14.7	13.4	12.3
Sn	50.0	45.7	39.5	33.8	28.7	25.6	22.9	20.6	18.5	16.6	15.1	13.7	12.7
Sb	51.0	46.7	40.4	34.6	29.5	26.3	23.5	21.1	19.0	17.0	15.5	14.1	13.0
Te	52.0	47.7	41.3	35.4	30.3	26.9	24.0	21.7	19.5	17.5	16.0	14.5	13.3
I	53.0	48.6	42.1	36.1	31.0	27.5	24.6	22.2	20.0	17.9	16.4	14.8	13.6
Xe	54.0	49.6	43.0	36.8	31.6	28.0	25.2	22.7	20.4	18.4	16.7	15.2	13.9
Cs	55.0	50.7	43.8	37.6	32.4	28.7	25.8	23.2	20.8	18.8	17.0	15.6	14.5
Ba	56.0	51.7	44.7	38.4	33.1	29.3	26.4	23.7	21.3	19.2	17.4	16.0	14.7
La	57.0	52.6	45.6	39.3	33.8	29.8	26.9	24.3	21.9	19.7	17.9	16.4	15.0
Pr	59.0	54.5	47.4	40.9	35.2	31.1	28.0	25.4	22.9	20.6	18.8	17.1	15.7
Nd	60.0	55.4	48.3	41.6	35.9	31.8	28.6	25.9	23.4	21.1	19.2	17.5	16.1
Pm	61.0	56.4	49.1	42.4	36.6	32.4	29.2	26.4	23.9	21.5	19.6	17.9	16.4
Sm	62.0	57.3	50.0	43.2	37.3	32.9	29.8	26.9	24.4	22.0	20.0	18.3	16.8
Eu	63.0	58.3	50.9	44.0	38.1	33.5	30.4	27.5	24.9	22.4	20.4	18.7	17.1
Gd	64.0	59.3	51.7	44.8	38.8	34.1	31.0	28.1	25.4	22.9	20.8	19.1	17.5
Tb	65.0	60.2	52.6	45.7	39.6	34.7	31.6	28.6	25.9	23.4	21.2	19.5	17.9
Dy	66.0	61.1	53.6	46.5	40.4	35.4	32.2	29.2	26.3	23.9	21.6	19.9	18.3
Ho	67.0	62.1	54.5	47.3	41.1	36.1	32.7	29.7	26.8	24.3	22.0	20.3	18.6

## Приложение 5 (продолжение)

$\frac{\sin \theta}{\lambda}$ (нм <sup>-1</sup> )	0.0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0	11.0	12.0
Er	68.0	63.0	55.3	48.1	41.7	36.7	33.3	30.2	27.3	24.7	22.4	20.7	18.9
Tm	69.0	64.0	56.2	48.9	42.4	37.4	33.9	30.8	27.9	25.2	22.9	21.0	19.3
Yb	70.0	64.9	57.0	49.7	43.2	38.0	34.4	31.3	28.4	25.7	23.3	21.4	19.7
Lu	71.0	65.9	57.8	50.4	43.9	38.7	35.0	31.8	28.9	26.2	23.8	21.8	20.0
Hf	72.0	66.8	58.6	51.2	44.5	39.3	35.6	32.3	29.3	26.7	24.2	22.3	20.4
Ta	73.0	67.8	59.5	52.0	45.3	39.9	36.2	32.9	29.8	27.1	24.7	22.6	20.9
W	74.0	68.8	60.4	52.8	46.1	40.5	36.8	33.5	30.4	27.6	25.2	23.0	21.3
Re	75.0	69.8	61.3	53.6	46.8	41.1	37.4	34.0	30.9	28.1	25.6	23.4	21.6
as	76.0	70.8	62.2	54.4	47.5	41.7	38.0	34.6	31.4	28.6	26.0	23.9	22.0
Ir	77.0	71.7	63.1	55.3	48.2	42.4	38.6	35.1	32.0	29.0	26.5	24.3	22.3
Pt	78.0	72.6	64.0	56.2	48.9	43.1	39.2	35.6	32.5	29.5	27.0	24.7	22.7
Au	79.0	73.6	65.0	57.0	49.7	43.8	39.8	36.2	33.1	30.0	27.4	25.1	23.1
Hg	80.0	74.6	65.9	57.9	50.5	44.4	40.5	36.8	33.6	30.6	27.8	25.6	23.6
Tl	81.0	75.5	66.7	58.7	51.2	45.0	41.1	37.4	34.1	31.1	28.3	26.0	24.1
Pb	82.0	76.5	67.5	59.5	51.9	45.7	41.6	37.9	34.6	31.5	28.8	26.4	24.5
Bi	83.0	77.5	68.4	60.4	52.7	46.4	42.2	38.5	35.1	32.0	29.2	26.8	24.8
Po	84.0	78.4	69.4	61.3	53.5	47.1	42.8	39.1	35.6	32.6	29.7	27.2	25.2
At	85.0	79.4	70.3	62.1	54.2	47.7	43.4	39.6	36.2	33.1	30.1	27.6	25.6
Rn	86.0	80.3	71.3	63.0	55.1	48.4	44.0	40.2	36.8	33.5	30.5	28.0	26.0
Fr	87.0	81.3	72.2	63.8	55.8	49.1	44.5	40.7	37.3	34.0	31.0	28.4	26.4
Ra	88.0	82.2	73.2	64.6	56.5	49.8	45.1	41.3	37.8	34.6	31.5	28.8	26.7
Ac	89.0	83.2	74.1	65.5	57.3	50.4	45.8	41.8	38.3	35.1	32.0	29.2	27.1
Th	90.0	84.1	75.1	66.3	58.1	51.1	46.5	42.4	38.8	35.5	32.4	29.6	27.5
Pa	91.0	85.1	76.0	67.1	58.8	51.7	47.1	43.0	39.3	36.0	32.8	30.1	27.9
U	92.0	86.0	76.9	67.9	59.6	52.4	47.7	43.5	39.8	36.5	33.3	30.6	28.3
Np	93.0	87.0	78.0	69.0	60.0	53.0	48.0	44.0	40.0	37.0	34.0	31.0	29.0
Po	94.0	88.0	79.0	69.0	61.0	54.0	49.0	44.0	41.0	38.0	34.0	31.0	29.0
Am	95.0	89.0	79.0	70.0	62.0	55.0	50.0	45.0	42.0	38.0	35.0	32.0	30.0
Cm	96.0	90.0	80.0	71.0	62.0	55.0	50.0	46.0	42.0	39.0	35.0	32.0	30.0
Bk	97.0	91.0	81.0	72.0	63.0	56.0	51.0	46.0	43.0	39.0	36.0	33.0	30.0
Cf	98.0	92.0	82.0	73.0	64.0	57.0	52.0	47.0	43.0	40.0	36.0	33.0	31.0



Приложение 6 (продолжение)

	1s <sub>1/2</sub> K	2s <sub>1/2</sub> L <sub>1</sub>	2p <sub>1/2</sub> L <sub>2</sub>	2p <sub>3/2</sub> L <sub>3</sub>	3s <sub>1/2</sub> M <sub>1</sub>	3p <sub>1/2</sub> M <sub>2</sub>	3p <sub>3/2</sub> M <sub>3</sub>	3d <sub>3/2</sub> M <sub>4</sub>	3d <sub>5/2</sub> M <sub>5</sub>	4s <sub>1/2</sub> N <sub>1</sub>	4p <sub>1/2</sub> N <sub>2</sub>	4p <sub>3/2</sub> N <sub>3</sub>	4d <sub>3/2</sub> N <sub>4</sub>	4d <sub>5/2</sub> N <sub>5</sub>	4f <sub>3/2</sub> N <sub>6</sub>	4f <sub>5/2</sub> N <sub>7</sub>
23 V	5 465	628	520	513	66	38		2								
24 Cr	5 989	695	584	575	74	43		2								
25 Mr	6 539	769	652	641	84	49		4								
26 Fe	7 114	846	723	710	95	56		6								
27 Co	7 709	926	794	779	101	60		3								
28 Ni	8 333	1 008	872	855	112	68		4								
29 Cu	8 979	1 096	951	931	120	74		2								
30 Zn	9 659	1 194	1 044	1 021	137	87		9								
31 Ga	10 367	1 298	1 143	1 116	158	107	103	18				1				
32 Ge	11 104	1 413	1 249	1 217	181	129	122	29				3				
33 As	11 867	1 527	1 359	1 323	204	147	141	41				3				
34 Se	12 658	1 654	1 476	1 436	232	168	162	57				6				
35 Br	13 474	1 782	1 596	1 550	257	189	182	70	69	27		5				
36 Kr	14 326	1 921	1 727	1 675	289	223	214	89		24		11				
37 Rb	15 200	2 065	1 864	1 805	322	248	239	112	111	30	15		14			
38 Sr	16 105	2 216	2 007	1 940	358	280	269	135	133	38		20				
39 Y	17 039	2 373	2 155	2 080	395	313	301	160	158	46		26			3	
40 Zr	17 998	2 532	2 307	2 223	431	345	331	183	180	52		29			3	
41 Nb	18 986	2 698	2 465	2 371	469	379	363	208	205	58		34			4	
42 Mo	20 000	2 866	2 625	2 520	505	410	393	230	227	62		35			2	
43 Tc	21 044	3 043	2 793	2 677	544	445	425	257	253	68		39			2	
44 Ru	22 117	3 224	2 967	2 838	585	483	461	284	279	75		43			2	
45 Rh	23 220	3 412	3 146	3 004	627	521	496	312	307	81		48			3	
46 Pd	24 350	3 605	3 331	3 173	670	559	531	340	335	86	51		1			
47 Ag	25 514	3 806	3 524	3 351	717	602	571	373	367	95	62	56	3			
48 Cd	26 711	4 018	3 727	3 538	770	651	617	411	404	108	67		9			
49 In	27 940	4 238	3 938	3 730	826	702	664	451	443	122	77		16			
50 Sn	29 200	4 465	4 156	3 929	884	757	715	494	485	137	89		24			

Приложение б (продолжение)

	1s <sub>1/2</sub> K	2s <sub>1/2</sub> L <sub>1</sub>	2p <sub>1/2</sub> L <sub>2</sub>	2p <sub>3/2</sub> L <sub>3</sub>	3s <sub>1/2</sub> M <sub>1</sub>	3p <sub>1/2</sub> M <sub>2</sub>	3p <sub>3/2</sub> M <sub>3</sub>	3d <sub>3/2</sub> M <sub>4</sub>	3d <sub>5/2</sub> M <sub>5</sub>	4s <sub>1/2</sub> N <sub>1</sub>	4p <sub>1/2</sub> N <sub>2</sub>	4p <sub>3/2</sub> N <sub>3</sub>	4d <sub>3/2</sub> N <sub>4</sub>	4d <sub>5/2</sub> N <sub>5</sub>	4f <sub>3/2</sub> N <sub>6</sub>	4f <sub>5/2</sub> N <sub>7</sub>
51 Sb	30491	4699	4381	4132	944	812	766	537	528	152		99		32		
52 Tc	31814	4939	4612	4341	1006	870	819	582	572	168		110		40		
53 I	33170	5188	4852	4557	1072	931	875	631	620	186		123		50		
54 Xc	34561	5453	5104	4782	1145	999	937	685	672	208		147		63		
55 Cs	35985	5713	5360	5012	1217	065	998	740	726	231	172		162	79	77	
56 Ba	37441	5987	5624	5247	1293	137	63	796	781	253	192		180	93	90	
57 La	38925	6267	5891	5483	1362	205	124	849	832	271	206		192	99		
58 Ce	40444	6549	6165	5724	1435	273	186	902	884	290	224		208	111		1
59 Pr	41991	6835	6441	5965	1511	338	243	951	931	305	237		218	114		2
60 Nd	43569	7126	6722	6208	1576	403	298	1000	978	316	244		225	118		2
61 Pm	45185	7428	7013	6460	1650	472	357	1052	1027	331	255		237	121		4
62 Sm	46835	7737	7312	6717	1724	542	421	107	1081	347	267		249	130		7
63 Eu	48519	8052	7618	6977	1800	1614	481	161	1131	360	284		257	134		0
64 Gd	50239	8376	7931	7243	1881	1689	544	218	1186	376	289		271	141		0
65 Tb	51996	8708	8252	7515	1968	1768	612	276	1242	398	311		286	148		3
66 Dy	53788	9047	8581	7790	2047	1842	676	332	1295	416	332		293	154		4
67 Ho	55618	9395	8919	8071	2128	1923	741	391	1351	436	343		306	161		4
68 Er	57486	9752	9265	8358	2207	2006	812	453	1409	449	366		320	177	168	4
69 Tm	59390	10116	9618	8648	2307	2090	885	515	1468	472	386		337	180		5
70 Yb	61332	10488	9978	8943	2397	2172	949	576	1527	487	396		343	197	184	6
71 Lu	63314	10870	10	9244	2491	2264	2024	640	1589	506	410		359	205	195	7
72 Hf	65351	11272	10	9561	2601	2365	2108	716	1662	538	437		380	224	214	19
73 Ta	67417	11680	11	9881	2708	2469	2194	793	1735	566	465		405	242	230	27
74 W	69525	12099	11	10205	2820	2575	2281	872	1810	595	492		426	259	246	37
75 Re	71677	12527	11	10535	2932	2682	2367	949	1883	625	518		445	274	260	47
76 Os	73871	12968	12	10871	3049	2792	2458	2031	1960	655	547		469	290	273	52
77 Ir	76111	13419	12	11215	3174	2909	2551	2116	2041	690	577		495	312	295	63
78 Pt	78395	13880	13	11564	3298	3027	2646	2202	2121	724	608		519	331	314	74
79 Au	80725	14353	13	11918	3425	3150	2743	2291	2206	759	644		546	352	334	87
80 Hg	83103	14839	14	12284	3562	3279	2847	2385	2295	800	677		571	379	360	103

## Приложение 7

## Длины волн рентгеновского излучения (нм)

Элемент	$E(K_{\alpha})$ (keV)	$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$	$K_{\beta}$	$K$ Край	$L_{\alpha 1}$	$L_{\beta}$ Край
1	H						
2	He						
3	Li	0.05	22.8000		22.6500		
4	Be	0.11	11.4000		11.1000		
5	B	0.18	6.7600		6.5957		
6	C	0.28	4.4700		4.3680		
7	N	0.39	3.1600		3.0990		
8	O	0.52	2.3620		2.3320		
9	F	0.68	1.8320		1.8076		
10	Ne	0.85	1.4610	1.4452	1.4302		
11	Na	1.04	1.1910	1.1575	1.1569		40.5000
12	Mg	1.25	9.8900	0.9521	0.9512		25.0700
13	Al	1.49	0.8339	0.8342	0.7960	0.7948	17.0400
14	Si	1.74	0.7125	0.7128	0.6753	0.6738	12.3000
15	P	2.01	0.6157	0.6160	0.5796	0.5784	9.4000
16	Si	2.31	0.5372	0.5375	0.5032	0.5019	7.5610
17	Cl	2.62	0.4728	0.4731	0.4403	0.4397	6.2000
18	Ar	2.96	0.4192	0.4195	0.3886	0.3871	5.0612
19	K	3.31	0.3741	0.3745	0.3454	0.3437	4.2100
20	Ca	3.69	0.3358	0.3362	0.3090	0.3070	3.6330 3.5490
21	Sc	4.09	0.3031	0.3034	0.2780	0.2762	3.1350 3.0846
22	Ti	4.51	0.2749	0.2752	0.2514	0.2497	2.7420 2.7290
23	V	4.95	0.2504	0.2507	0.2284	0.2269	2.4250 2.4172
24	Cr	5.41	0.2290	0.2294	0.2085	0.2070	2.1640 2.0700
25	Mn	5.90	0.2102	0.2106	0.1910	0.1896	1.9450 1.9345
26	Fe	6.40	0.1936	0.1940	0.1757	0.1743	1.7590 1.7525
27	Co	6.93	0.1790	0.1793	0.1621	0.1608	1.5972 1.5915
28	Ni	7.47	0.1658	0.1662	0.1500	0.1488	1.4561 1.4525
29	Cu	8.04	0.1541	0.1544	0.1392	0.1381	1.3336 1.3288
30	Zn	8.63	0.1435	0.1439	0.1295	0.1283	1.2254 1.2131

## Приложение 7 (приложение)

Элемент	$E(K_{\alpha})$ (keV)	$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$	$K_{\beta}$	$K$ Край	$L_{\alpha 1}$	$L_{\beta}$ Край	
31	Ga	9.24	0.1340	0.1344	0.1208	0.1196	1.1292	1.1100
32	Ge	9.88	0.1254	0.1258	0.1129	0.1117	1.0436	1.0187
33	As	10.53	0.1176	0.1180	0.1057	0.1045	0.9671	0.9367
34	Se	11.21	0.1105	0.1109	0.0992	0.0980	0.8990	0.8646
35	Br	11.91	0.1040	0.1044	0.0933	0.0920	0.8375	0.7984
36	Kr	12.63	0.0980	0.0984	0.0879	0.0866	0.7817	0.7392
37	Rb	13.38	0.0926	0.0930	0.0829	0.0816	0.7318	0.6862
38	Sr	14.14	0.0875	0.0879	0.0783	0.0770	0.6863	0.6387
39	Y	14.93	0.0829	0.0833	0.0741	0.0728	0.6449	0.5962
40	Zr	15.75	0.0786	0.0790	0.0702	0.0689	0.6071	0.5579
41	Mb	16.58	0.0746	0.0750	0.0666	0.0653	0.5724	0.5230
42	Mo	17.44	0.0709	0.0714	0.0632	0.0620	0.5407	0.4913
43	Tc	18.33	0.0675	0.0679	0.0601	0.0589	0.5115	0.4630
44	Ru	19.24	0.0643	0.0647	0.0572	0.0561	0.4846	0.4369
45	Rh	20.17	0.0613	0.0618	0.0546	0.0534	0.4597	0.4130
46	Pd	21.12	0.0585	0.0590	0.0521	0.0509	0.4368	0.3907
47	Ag	22.11	0.0559	0.0564	0.0497	0.0486	0.4154	0.3700
48	Cd	23.11	0.0535	0.0539	0.0475	0.0464	0.3956	0.3505
49	In	24.14	0.0512	0.0517	0.0455	0.0444	0.3772	0.3324
50	Sn	25.20	0.0491	0.0495	0.0435	0.0425	0.3600	0.3156
51	Sb	26.28	0.0470	0.0475	0.0417	0.0407	0.3439	0.3000
52	Te	27.38	0.0451	0.0456	0.0400	0.0390	0.3289	0.2856
53	I	28.51	0.0433	0.0438	0.0384	0.0374	0.3149	0.2720
54	Xe	29.67	0.0416	0.0421	0.0369	0.0358	0.3017	0.2593
55	Cs	30.86	0.0400	0.0405	0.0354	0.0345	0.2892	0.2474
56	Ba	32.07	0.0385	0.0390	0.0341	0.0331	0.2776	0.2363
57	La	33.31	0.0371	0.0375	0.0328	0.0318	0.2666	0.2261
58	Ce	34.57	0.0357	0.0362	0.0316	0.0306	0.2562	0.2166
59	Pr	35.87	0.0344	0.0349	0.0304	0.0295	0.2463	0.2079
60	Nd	37.19	0.0332	0.0336	0.0293	0.0285	0.2370	0.1997
61	Pm	38.54	0.0320	0.0325	0.0283	0.0274	0.2282	0.1919
62	Sm	39.92	0.0309	0.0314	0.0273	0.0265	0.2200	0.1846
63	Eu	41.33	0.0298	0.0303	0.0264	0.0256	0.2121	0.1776
64	Gd	42.77	0.0288	0.0293	0.0255	0.0247	0.2047	0.1712
65	Tb	44.24	0.0279	0.0283	0.0246	0.0238	0.1977	0.1650
66	Dy	45.73	0.0270	0.0274	0.0238	0.0230	0.1909	0.1592
67	Ho	47.26	0.0261	0.0265	0.0230	0.0223	0.1845	0.1537
68	Er	48.83	0.0252	0.0257	0.0223	0.0216	0.1784	0.1484
69	Tm	50.42	0.0244	0.0249	0.0216	0.0209	0.1727	0.1433
70	Yb	52.04	0.0237	0.0241	0.0209	0.0202	0.1672	0.1386
71	Lu	53.70	0.0229	0.0234	0.0202	0.0196	0.1620	0.1341
72	Hf	55.40	0.0222	0.0227	0.0196	0.0190	0.1570	0.1297
73	Ta	57.11	0.0215	0.0220	0.0190	0.0184	0.1522	0.1255
74	W	58.87	0.0209	0.0214	0.0184	0.0178	0.1476	0.1216
75	Re	60.67	0.0203	0.0208	0.0179	0.0173	0.1432	0.1177

## Приложение 7 (приложение)

Элемент	$E(K_{\alpha})$ (keV)	$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$	$K_{\beta}$	$K$ Край	$L_{\alpha 1}$	$L_{\beta 1}$ Край
76 Os	62.50	0.0197	0.0202	0.0174	0.0168	0.1391	0.1141
77 Ir	64.36	0.0191	0.0196	0.0169	0.0163	0.1351	0.1106
78 Pt	66.26	0.0186	0.0190	0.0164	0.0158	0.1313	0.1072
79 Au	68.20	0.0180	0.0185	0.0159	0.0154	0.1276	0.1040
80 Hg	70.18	0.0175	0.0180	0.0154	0.0149	0.1241	0.1009
81 Tl	72.19	0.0170	0.0175	0.0150	0.0145	0.1207	0.0979
82 Pb	74.25	0.0165	0.0170	0.0146	0.0141	0.1175	0.0951
83 Bi	76.34	0.0161	0.0166	0.0142	0.0137	0.1144	0.0923
84 Po	78.48	0.0156	0.0161	0.0138	0.0133	0.1114	0.0898
85 At	80.66	0.0152	0.0157	0.0134	0.0130	0.1085	0.0872
86 Rn	82.88	0.0148	0.0153	0.0131	0.0126	0.1057	0.0848
87 Fr	85.14	0.0144	0.0149	0.0127	0.0123	0.1030	0.0825
88 Ra	87.46	0.0140	0.0145	0.0124	0.0119	0.1005	0.0803
89 Ac	89.81	0.0136	0.0141	0.0121	0.1160	0.0980	0.0781
90 Th	92.22	0.0133	0.0138	0.0117	0.0113	0.0956	0.0761

## Приложение 8

Массовые коэффициенты поглощения ( $\mu/\rho$ )

Поглотитель	Плотность ( $\text{г}/\text{см}^3$ )	Mo		Cu		Co		Cr		
		$k_\alpha$ 0.0711 nm	$k_\beta$ 0.0632 nm	$k_\alpha$ 0.1542 nm	$k_\beta$ 0.1392 nm	$k_\alpha$ 0.1790 nm	$k_\beta$ 0.1162 nm	$k_\alpha$ 0.2291 nm	$k_\beta$ 0.20895 nm	
1	H	$0.08 \times 10^{-3}$	0.3727	0.3699	0.3912	0.3882	0.3966	0.3928	0.4116	0.4046
2	He	$0.17 \times 10^{-3}$	0.2019	0.1972	0.2835	0.2623	0.3288	0.2966	0.4648	0.4001
3	Li	0.53	0.1968	0.1866	0.4770	0.3939	0.6590	0.5283	1.243	0.9639
4	Be	1.85	0.2451	0.2216	1.007	0.7742	1.522	1.152	3.183	2.388
5	Be	2.47	0.3451	0.2928	2.142	1.590	3.357	2.485	7.232	5.385
6	C	2.27 (графит)	0.5348	0.4285	4.219	3.093	6.683	4.916	14.46	10.76
7	N	$1.17 \times 10^{-3}$	0.7898	0.6054	7.142	5.215	11.33	8.33	24.42	18.23
8	O	$1.3 \times 10^{-3}$	1.147	0.8545	11.03	8.06	17.44	12.85	37.19	27.88
9	F	$1.70 \times 10^{-3}$	1.584	1.154	15.95	11.66	25.12	18.57	53.14	39.99
10	Ne	$0.84 \times 10^{-3}$	2.209	1.597	22.13	16.24	34.69	25.72	72.71	54.91
11	Na	0.97	2.939	2.098	30.30	22.23	47.34	35.18	98.48	74.66
12	Mg	1.74	3.979	2.825	40.88	30.08	63.54	47.38	130.8	99.62
13	Al	2.70	5.043	3.585	50.23	37.14	77.54	58.08	158.0	120.7
14	Si	2.33	6.533	4.624	65.32	48.37	100.4	75.44	202.7	155.6
15	P	1.82 (желтый)	7.870	5.569	77.28	57.44	118.0	89.05	235.5	181.6
16	S	2.09	9.625	6.835	92.53	68.90	141.2	106.6	281.9	217.2
17	Cl	$3.2 \times 10^{-3}$	11.64	8.261	109.2	81.79	164.7	125.3	321.5	250.2
18	Ar	$1.67 \times 10^{-3}$	12.62	8.949	119.5	89.34	180.9	137.3	355.5	275.8
19	K	0.86	16.20	11.51	148.4	111.7	222.0	169.9	426.8	334.2
20	Ca	1.53	19.00	13.56	171.4	129.0	257.4	196.4	499.6	389.3

## Приложение 8 (приложение)

Поглотитель	Плотность (г/см <sup>3</sup> )	Mo		Cu		Co		Cr		
		$k_\alpha$ 0.0711 nm	$k_\beta$ 0.0632 nm	$k_\alpha$ 0.1542 nm	$k_\beta$ 0.1392 nm	$k_\alpha$ 0.1790 nm	$k_\beta$ 0.1162 nm	$k_\alpha$ 0.2291 nm	$k_\beta$ 0.20895 nm	
21	Sc	2.99	21.04	15.00	186.0	140.8	275.5	212.2	520.9	410.7
22	Ti	4.51	23.25	16.65	202.4	153.2	300.5	231.0	571.4	449.0
23	V	6.09	25.24	18.07	222.6	168.0	332.7	254.7	75.1	501.0
24	Cr	7.19	29.25	20.99	252.3	191.1	375.0	288.1	85.7	65.8
25	Mn	7.47	31.86	22.89	272.5	206.7	405.1	311.2	96.1	73.8
26	Fe	7.87	37.74	27.21	304.4	233.6	56.25	345.5	113.1	86.8
27	Co	8.80	41.02	29.51	338.6	258.7	62.86	47.71	124.6	96.1
28	Ni	8.91	47.24	34.18	48.83	282.8	73.75	56.05	145.7	112.5
29	Cu	8.93	49.34	35.77	51.54	38.74	78.11	59.22	155.2	119.5
30	Zn	7.13	55.46	40.26	59.51	45.30	88.71	68.00	171.7	133.5
31	Ga	5.91	56.90	41.69	62.13	46.65	94.15	71.39	186.9	144.0
32	Ge	5.32	60.47	44.26	67.92	51.44	102.0	77.79	199.9	154.5
33	As	5.78	65.97	48.57	75.65	57.01	114.0	86.76	224.0	173.3
34	Se	4.81	68.82	51.20	82.89	62.32	125.1	95.11	246.1	190.4
35	Br	3.12 (жидкий)	74.68	55.56	90.29	68.07	135.8	103.5	266.2	206.2
36	Kr	$3.488 \times 10^{-3}$	79.10	5864	97.02	73.22	145.7	111.2	284.6	220.7
37	Rb	1.53	83.00	62.07	106.3	80.16	159.6	121.8	311.7	241.8
38	Sr	2.58	88.04	65.59	115.3	8677	173.5	132.2	339.3	263.4
39	Y	4.48	97.56	72.57	127.1	96.19	190.2	145.4	368.9	286.9
40	Zr	6.51	16.10	75.2	136.8	1033	204.9	156.6	398.6	309.7
41	Nb	8.58	16.96	81.22	148.8	112.3	222.9	170.4	431.9	336.4
42	Mo	10.22	18.44	13.29	158.3	119.7	236.6	181.0	457.4	356.5
43	To	11.50	19.78	14.30	167.7	126.9	250.8	191.9	485.5	378.0
44	Ru	12.36	21.33	15.40	180.8	137.0	269.4	206.6	517.9	404.4
45	Rh	12.42	23.05	16.65	194.1	147.1	289.0	221.8	555.2	433.7
46	Pd	12.00	24.42	17.63	205.0	155.6	304.3	234.0	580.9	455.1
47	Ag	10.50	26.38	19.10	218.1	165.8	323.5	248.9	617.4	483.5

Приложение 8 (приложение)

Поглотитель	Плотность (г/см <sup>3</sup> )	Mo		Cu		Co		Cr		
		$k_{\alpha}$ 0.0711 nm	$k_{\beta}$ 0.0632 nm	$k_{\alpha}$ 0.1542 nm	$k_{\beta}$ 0.1392 nm	$k_{\alpha}$ 0.1790 nm	$k_{\beta}$ 0.1162 nm	$k_{\alpha}$ 0.2291 nm	$k_{\beta}$ 0.20895 nm	
48	Cd	8.65	27.73	20.13	229.3	174.0	341.8	262.1	658.8	513.5
49	In	7.29	29.13	21.18	242.1	183.3	362.7	277.1	705.8	548.0
50	Sn	7.29	31.18	22.62	253.3	193.1	374.1	2887	708.8	556.6
51	Sb	6.69	33.01	23.91	266.5	203.6	391.3	303.1	733.4	578.8
52	Te	6.25	33.92	24.67	273.4	208.4	404.4	311.7	768.9	602.7
53	I	4.95	36.33	26.53	291.7	221.9	434.0	333.2	835.2	650.8
54	Xe	$5.495 \times 10^{-3}$	38.31	27.86	309.8	235.9	459.0	353.4	755.4	685.2
55	Ce	1.91 (-10°C)	40.44	29.51	325.4	247.5	483.8	371.5	802.7	725.1
56	Ba	3.59	42.37	31.00	336.1	256.0	499.0	383.6	587.3	644.6
57	La	6.17	45.34	33.10	353.5	270.8	519.0	401.9	222.9	661.5
58	Ce	6.77	4856	35.54	378.8	289.6	559.1	431.5	240.4	509.4
59	Pr	6.78	50.78	37.09	402.2	306.8	596.2	458.8	260.5	205.3
60	Nd	7.00	53.28	38.88	417.9	319.8	531.7	475.9	271.3	213.4
61	Pm		55.52	40.52	441.1	336.4	401.4	503.2	284.7	223.8
62	Sm	7.54	57.96	42.40	453.5	346.6	411.8	446.3	295.0	231.5
63	Eu	5.25	61.18	44.74	417.9	369.0	165.2	476.9	312.7	244.9
64	Gd	7.87	62.79	45.95	426.7	377.2	169.5	346.7	318.9	250.3
65	Tb	8.27	66.77	48.88	321.9	399.9	178.7	367.1	338.9	265.2
66	Dy	8.53	68.89	50.38	336.6	360.2	184.9	142.9	351.7	275.0
67	Ho	8.80	72.14	52.76	128.4	272.4	189.8	146.3	363.3	283.4
68	Er	9.04	75.61	55.07	134.3	291.7	198.4	153.0	379.7	296.1
69	Tm	9.33	78.98	57.94	140.2	288.5	207.4	159.8	397.0	309.6
70	Yb	6.97	80.23	59.22	144.7	110.9	214.0	164.9	409.6	319.4
71	Lu	9.84	84.18	62.04	152.0	116.5	224.6	173.2	429.5	335.1
72	Hf	13.28	86.33	64.15	157.7	121.0	232.9	179.6	445.0	347.2
73	Ta	16.67	89.51	66.07	161.5	123.9	238.3	183.9	454.7	3550
74	W	19.25	95.76	70.57	170.5	131.5	249.7	193.7	470.4	369.1
75	Re	21.02	98.74	72.47	178.3	137.3	261.8	202.7	495.5	388.0

## Приложение 9

## Энергии переходов KLL Оже-электронов (эВ)

		$2s^0 2p^6$								
		$2s^1 2p^5$				$2s^2 2p^4$				
		$^1S_0$	$^1P_1$	$^3P_0$	$^3P_2$	$^1S_0$	$^1D_2$	$^3P_0$	$^3P_0$	$^3P_2$
	$KL_1L_1$	$KL_1L_2$	$KL_1L_2$	$KL_1L_2$	$KL_1L_3$	$KL_2L_2$	$KL_2L_3$	$KL_3L_3$	$KL_3L_3$	
C	6	0.243	0.252	0.258	0.258	0.258	0.265	0.266	0.267	0.267
N	7	0.356	0.362	0.369	0.369	0.369	0.373	0.375	0.377	0.377
O	8	0.474	0.486	0.495	0.495	0.495	0.504	0.507	0.509	0.509
F	9	0.610	0.627	0.638	0.638	0.638	0.650	0.654	0.657	0.657
Ne	10	0.761	0.781	0.794	0.794	0.794	0.808	0.813	0.816	0.816
Na	11	0.928	0.952	0.967	0.967	0.967	0.984	0.989	0.993	0.993
Mg	12	0.105	1.135	1.151	1.151	1.151	1.172	1.179	1.183	1.183
Al	13	0.301	1.336	1.354	1.354	1.354	1.379	1.387	1.392	1.392
Si	14	0.516	1.554	1.574	1.574	1.575	1.602	1.611	1.616	1.617
P	15	0.742	1.784	1.805	1.806	1.806	1.835	1.845	1.851	1.852
S	16	0.982	2.034	2.057	2.058	2.059	2.096	2.107	2.114	2.115
Cl	17	2.249	2.305	2.329	2.330	2.331	2.370	2.382	2.389	2.391
Ar	18	2.527	2.586	2.612	2.613	2.614	2.656	2.669	2.677	2.679
K	19	2.815	2.881	2.909	2.910	2.912	2.959	2.973	2.981	2.984
Ca	20	3.122	3.195	3.224	3.225	3.227	3.279	3.294	3.303	3.306
Sc	21	3.456	3.533	3.563	3.564	3.567	3.622	3.638	3.647	3.651
Ti	22	3.799	3.886	3.916	3.919	3.922	3.985	4.002	4.011	4.016
V	23	4.168	4.259	4.290	4.293	4.298	4.362	4.381	4.391	4.397
Cr	24	4.557	4.651	4.683	4.687	4.692	4.757	4.778	4.788	4.795
Mn	25	4.956	5.056	5.089	5.094	5.100	5.169	5.191	5.202	5.211
Fe	26	5.374	5.480	5.514	5.519	5.527	5.598	5.622	5.634	5.644
Co	27	5.808	5.923	5.957	5.964	5.972	6.049	6.075	6.088	6.099
Ni	28	6.264	6.384	6.419	6.426	6.436	6.514	6.542	6.556	6.568
Cu	29	6.732	6.861	6.896	6.905	6.916	7.000	7.030	7.045	7.059
Zn	30	7.214	7.348	7.384	7.394	7.407	7.493	7.526	7.543	7.558
Ga	31	7.712	7.852	7.888	7.900	7.915	8.000	8.037	8.057	8.073
Ge	32	8.216	8.365	8.401	8.416	8.433	8.523	8.563	8.586	8.603
As	33	8.749	8.903	8.939	8.957	8.975	9.063	9.107	9.133	9.152
Se	34	9.283	9.447	9.483	9.504	9.524	9.616	9.665	9.695	9.715
Br	35	9.840	10.014	10.049	10.074	10.096	10.189	10.244	10.279	10.300
kr	36	10.412	10.594	10.630	10.658	10.682	10.777	10.837	10.877	10.899
Rb	37	10.995	11.186	11.221	11.255	11.280	11.376	11.442	11.487	11.511

## Приложение 9 (продолжение)

		$2s^0 2p^6$					$2s^1 2p^5$				$2s^2 2p^4$					
		$^1S_0$		$^1P_1$	$^3P_0$	$^3P_2$	$^1S_0$	$^1D_2$	$^3P_0$	$^3P_0$	$^3P_2$	$^1S_0$	$^1D_2$	$^3P_0$	$^3P_0$	$^3P_2$
		$KL_1L_1$	$KL_1L_1$	$KL_1L_2$	$KL_1L_2$	$KL_1L_2$	$KL_1L_3$	$KL_2L_2$	$KL_2L_3$	$KL_3L_3$	$KL_3L_3$	$KL_1L_3$	$KL_2L_2$	$KL_2L_3$	$KL_3L_3$	$KL_3L_3$
Sr	38	11.595	11.795	11.830	11.870	11.897	11.992	12.066	12.118	12.143						
Y	39	12.213	12.422	12.457	12.503	12.532	12.626	12.708	12.767	12.793						
Zr	40	12.851	13.069	13.104	13.157	13.188	13.279	13.370	13.437	13.464						
Mb	41	13.505	13.731	13.766	13.827	13.860	13.948	14.049	14.125	14.153						
Mo	42	14.179	14.414	14.449	14.519	14.554	14.639	14.750	14.836	14.865						
Te	43	14.867	15.111	15.146	15.226	15.263	15.343	15.466	15.563	15.593						
Ru	44	15.574	15.827	15.862	15.952	15.991	16.066	16.202	16.310	16.341						
Rh	45	16.298	16.560	16.595	16.697	16.738	16.806	16.956	17.077	17.109						
Pd	46	17.040	17.312	17.347	17.462	17.504	17.565	17.729	17.864	17.897						
Ag	47	17.797	18.078	18.113	18.242	18.286	18.339	18.519	18.668	18.702						
Cd	48	18.568	18.857	18.892	19.037	19.082	19.125	19.322	19.488	19.523						
In	49	19.354	19.653	19.688	19.849	19.896	19.930	20.144	20.327	20.364						
Sn	50	20.157	20.465	20.501	20.680	20.728	20.750	20.984	21.185	21.223						
Sb	51	20.977	21.295	21.331	21.529	21.579	21.588	21.844	22.065	22.104						
Te	52	21.814	22.142	22.179	22.398	22.449	22.444	22.722	22.965	23.005						
I	53	22.668	23.006	23.043	23.284	23.338	23.316	23.618	23.884	23.925						
Xe	54	23.527	23.879	23.916	24.182	24.237	24.201	24.530	24.822	24.863						
Cs	55	24.426	24.783	24.820	25.111	25.167	25.109	25.463	25.781	25.823						
Ba	56	25.330	25.697	25.735	26.053	26.111	26.033	26.416	26.762	26.805						
La	57	26.251	26.631	26.669	27.018	27.077	26.978	27.393	27.769	27.813						
Ce	58	27.201	27.590	27.628	28.009	28.069	27.945	28.393	28.802	28.847						
Pr	59	28.171	28.572	28.610	29.024	29.086	28.936	29.420	29.863	29.909						
Nd	60	29.163	29.574	29.612	30.063	30.126	29.947	30.468	30.948	30.995						
Pm	61	30.170	30.592	30.631	31.120	31.184	30.976	31.537	32.056	32.104						
Sm	62	31.199	31.631	31.671	32.200	32.266	32.024	32.627	33.186	33.235						
Eu	63	32.247	32.690	32.730	33.303	33.370	33.092	33.740	34.345	34.395						
Gd	64	33.315	33.769	33.809	34.429	34.497	34.182	34.877	35.528	35.579						
Tb	65	34.402	34.868	34.909	35.576	35.646	35.291	36.036	36.736	36.788						
Dy	66	35.512	35.988	36.029	36.749	36.820	36.421	37.220	37.972	38.025						
Ho	67	36.640	37.127	37.169	37.944	38.016	37.570	38.425	39.234	39.287						
Er	68	37.788	38.287	38.329	39.162	39.236	38.740	39.655	40.522	40.576						
Tm	69	38.958	39.469	39.512	40.406	40.481	39.934	40.911	41.840	41.895						
Yb	70	40.151	40.674	40.716	41.675	41.752	42.192	41.149	43.186	43.242						
Lu	71	41.361	41.897	41.940	42.967	43.045	42.383	43.496	44.559	44.617						
Hf	72	42.589	43.137	43.181	44.280	44.359	43.635	44.821	45.957	46.015						
Ta	73	43.831	44.391	44.436	45.611	45.691	44.900	46.164	47.377	47.436						
W	74	45.097	45.671	45.715	46.971	47.053	46.193	47.538	48.831	48.891						
Re	75	46.385	46.972	47.018	48.357	48.440	47.507	48.938	50.315	50.376						
Os	76	47.690	48.291	48.337	49.767	49.851	48.839	50.361	51.830	51.892						
Fr	77	49.022	49.636	49.682	51.205	51.291	50.195	51.812	53.375	53.437						
Pt	78	50.375	51.003	51.050	52.672	52.759	51.575	53.292	54.954	55.017						
Au	79	51.752	52.393	52.440	54.167	54.255	52.978	54.801	56.568	56.633						
Hg	80	53.149	53.802	53.849	55.685	55.774	54.397	56.330	58.206	58.272						
Tl	81	54.554	55.227	55.275	57.225	57.316	55.840	57.890	59.882	59.948						
Pb	82	55.992	56.677	56.726	58.799	58.891	57.302	59.476	61.591	61.658						
Bi	83	57.451	58.155	58.205	60.402	60.495	58.799	61.098	63.338	63.406						
Po	84	58.918	59.640	59.690	62.026	62.120	60.299	62.739	65.118	65.187						
At	85	60.427	61.163	61.213	63.689	63.784	61.836	64.416	66.935	67.005						
Rn	86	61.980	62.720	62.771	65.392	65.489	63.397	66.124	68.789	68.860						
Fr	87	63.523	64.286	64.337	67.114	67.212	64.983	67.868	70.690	70.762						

## Приложение 9 (продолжение)

	$2s^0 2p^6$		$2s^1 2p^5$				$2s^2 2p^4$				
	$^1S_0$		$^1P_1$	$^3P_0$	$^3P_2$	$^1S_0$	$^1D_2$	$^3P_0$	$^3P_0$	$^3P_2$	
	$KL_1 L_1$	$KL_1 L_1$	$KL_1 L_2$	$KL_1 L_2$	$KL_1 L_2$	$KL_1 L_3$	$KL_2 L_2$	$KL_2 L_3$	$KL_3 L_3$	$KL_3 L_3$	
Ra	88	65.103	65.887	65.939	68.879	68.978	66.604	69.654	72.640	72.712	
Ac	89	66.720	67.509	67.562	70.673	70.774	68.232	71.453	74.611	74.684	
Th	90	68.341	69.153	69.207	72.498	72.600	69.898	73.302	76.640	76.714	
Pu	91	70.016	70.842	70.896	74.373	74.476	71.599	75.190	78.714	78.789	
U	92	71.704	72.550	72.604	76.280	76.384	73.327	77.116	80.839	80.916	
Np	93	73.437	74.297	74.351	78.236	78.342	75.085	79.086	83.019	83.096	
Pa	94	75.204	76.080	76.135	80.237	80.344	76.884	81.103	85.254	85.332	
Am	95	77.060	77.930	77.985	82.317	82.425	78.727	83.177	87.558	87.637	
Cm	96	78.867	79.590	79.646	84.386	84.495	80.240	85.099	89.888	89.968	
Bk	97	80.594	81.528	81.585	86.408	86.518	82.388	87.331	92.204	92.284	
Cf	98	83.286	84.187	84.245	89.453	89.565	85.017	90.348	95.607	95.688	
Es	99	85.219	86.146	86.204	91.701	91.814	86.997	92.617	98.165	98.248	
Fm	100	87.205	88.144	88.203	93.998	94.113	89.006	94.926	100.774	100.857	
Md	101	89.221	90.192	90.251	96.356	96.471	91.085	97.315	103.472	103.556	
No	102	91.267	92.260	92.320	98.763	98.880	93.173	99.744	106.240	106.325	
Lr	103	93.373	94.388	94.448	101.250	101.368	95.322	102.252	109.108	109.194	
Ku	104	95.518	96.555	96.615	103.796	103.915	97.510	104.820	112.055	112.142	

## Приложение 10

Таблица элементов

Элемент	Атомный номер (Z)	Масса изотопа (а.е.м)	Относительная распространенность	Атомный вес (а.е.м)	Плотность атомов (атомов/см <sup>3</sup> )	Удельный вес
H	1	1.007825	0.9999	1.008		
He	2	4.002603	1.0000	4.003		
Li	3	6.015125	0.0756	6.94	4.70E + 22	0.542
		7.016004	0.9244			
Be	4	9.012186	1.0000	9.012	1.21E + 23	1.82
B	5	10.012939	0.1961	10.814	1.30E + 23	2.47
		11.009305	0.8039			
C	6	12.000000	0.9889	12.011	1.76E + 23	3.516
		13.003354	0.0111			
N	7	14.003074	0.9963	14.007		
		15.000108	0.0037			
C	8	15.994915	0.9976	15.999		
		16.999133	0.0004			
		17.999160	0.0020			
F	9	18.998405	1.0000	18.998		
Ne	10	19.992441	0.9092	20.171	4.36E + 22	1.51
		20.993849	0.0026			
		21.991385	0.0882			
Na	11	22.989771	1.0000	22.99	2.65E + 22	1.013
Mg	12	23.985042	0.7870	24.31	4.30E + 22	1.74
		24.985839	0.1013			
		25.982593	0.1117			
Al	13	26.981539	1.0000	26.982	6.02E + 22	2.7
Si	14	27.976929	0.9221	28.086	5.00E + 22	
		28.976496	0.0470			
		29.973763	0.0309			
P	15	30.973765	1.0000	30.974		
S	16	31.972074	0.9500	32.061		
		32.971462	0.0076			
		33.967865	0.0422			
		35.967090	0.0001			
Cl	17	34.968851	0.7577	35.453		
		36.965899	0.2423			

## Приложение 10 (продолжение)

Элемент	Атомный номер (Z)	Г	Масса изотопа (а.е.м)	Относительная распространенность	Атомный вес (а.е.м)	Плотность атомов (атомов/см <sup>3</sup> )	Удельный вес
Ar	18		35.967545	0.0034	39.948	2.66E + 22	1.77
			37.962728	0.0006			
K	19		39.962384	0.9960	39.097	1.40E + 22	0.91
			38.963710	0.9310			
			39.964000	0.0001			
			40.961832	0.0688			
Ca	20		39.962589	0.9697	40.081	2.30E + 22	1.53
			41.958625	0.0064			
			42.958780	0.0015			
			43.955491	0.0206			
			47.952531	0.0019			
Sc	21		44.955919	1.0000	44.956	4.27E + 22	2.99
Ti	22		45.952632	0.0793	47.879	5.66E + 22	4.51
			46.951769	0.0728			
			47.947950	0.7394			
			48.947870	0.0551			
			49.944786	0.0534			
V	23		49.947164	0.0024	50.942	7.22E + 22	6.09
Cr	24		50.943961	0.9976	51.996	8.33E + 22	7.19
			49.946055	0.0435			
			51.940513	0.8376			
			52.940653	0.0951			
Mn	25		53.983882	0.0238	54.938	8.18E + 22	7.47
			54.938050	1.0000			
			55.939617	0.0582			
Fe	26		55.934936	0.9166	55.847	8.50E + 22	7.87
			56.935398	0.0219			
			47.933282	0.0033			
			58.933189	1.0000			
Co	27		58.933189	1.0000	58.933	8.97E + 22	8.9
			57.935342	0.6788	58.728	9.14E + 22	8.91
Ni	28		59.930787	0.2623	59.933	8.97E + 22	8.9
			60.931056	0.0119			
			61.928342	0.0366			
			63.927958	0.0108			
			62.929592	0.6917			
Cu	29		64.927786	0.3083	63.546	8.45E + 22	8.93
			63.929145	0.4889	65.387	6.55E + 22	7.13
Zn	30		65.926052	0.2781	65.387	6.55E + 22	7.13
			66.927145	0.0411			
			67.924857	0.1857			
			69.925334	0.0062			
Ga	31		68.925574	0.6040	69.717	5.10E + 22	5.91
			70.924706	0.3960	72.638	4.42E + 22	5.32
Ge	32		69.924252	0.2052	72.638	4.42E + 22	5.32
			71.922082	0.2743			
			72.923463	0.0776			
			73.921181	0.3654			
			75.921405	0.0776			
As	33		74.921596	1.0000	74.922		

## Приложение 10 (продолжение)

Элемент	Атомный номер (Z)	Масса изотопа (а.е.м)	Относительная распространенность	Атомный вес (а.е.м)	Плотность атомов (атомов/см <sup>3</sup> )	Удельный вес
Se	34	73.922476	0.0087	78.99	3.67E + 22	4.81
		75.919207	0.0902			
		76.919911	0.0758			
		77.917314	0.2352			
		79.916527	0.4982			
Br	35	81.916707	0.0919	79.904	2.36E + 22	4.05
		78.918329	0.5069			
		80.916292	0.4931			
Kr	36	77.920403	0.0035	83.801	2.17E + 22	3.09
		79.916380	0.0227			
		81.913482	0.1156			
		82.914131	0.1155			
		83.911503	0.5690			
Rb	37	85.910616	0.1737	85.468	1.15E + 22	1.629
		84.911800	0.7215			
		86.909187	0.2785			
Sr	38	83.913430	0.0056	87.616	1.78E + 22	2.58
		85.909285	0.0986			
		86.908892	0.0702			
		87.905641	0.8256			
Y	39	88.905872	1.0000	88.906	3.02E + 22	4.48
Zr	40	89.904700	0.5146	91.224	4.29E + 22	6.51
		90.905642	0.1123			
		91.905031	0.1711			
		93.906313	0.1740			
		95.908286	0.0280			
Nb	41	92.906382	1.0000	92.906	5.56E + 22	8.58
Mo	42	91.906810	0.1584	95.89	6.42E + 22	10.22
		93.905090	0.0904			
		94.905839	0.1572			
		95.904674	0.1653			
		96.906022	0.0946			
		97.905409	0.2378			
Tc	43	99.907475	0.0963		7.04E + 22	11.5
		0.000000	0.0000			
Ru	44	95.907598	0.0551	1.01E+02	7.36E + 24	12.36
		97.905289	0.0187			
		98.905636	0.1272			
		99.904218	0.1262			
		100.905577	0.1707			
		101.904348	0.3161			
		103.905430	0.1858			
Rh	45	102.905511	1.0000	102.906	7.26E + 22	12.42
Pd	46	101.905609	0.0096	106.441	6.80E + 22	12
		103.904011	0.1097			
		104.905064	0.2223			
		105.903479	0.2733			
		107.903891	0.2671			
		109.905164	0.1181			
Ag	47	106.905094	0.5183	107.868	5.85E + 22	10.5
		108.904756	0.4817			

Приложение 10 (продолжение)

Элемент	Атомный номер (Z)	Масса изотопа (а.е.м)	Относительная распространенность	Атомный вес (а.е.м)	Плотность атомов (атомов/см <sup>3</sup> )	Удельный вес					
Cd	48	105.906463	0.0122	112.434	4.64E + 22	8.6					
		107.904187	0.0088								
		109.903012	0.1239								
		110.904188	0.1275								
		111.902763	0.2407								
		112.904409	0.1226								
		113.903360	0.2886								
		115.904762	0.0758								
		In	49				112.904089	0.0428	114.818	3.83E + 22	7.29
							114.903871	0.9572			
Sn	50			111.904835	0.0086	118.734	3.62E + 22	5.76			
		113.902773	0.0066								
		114.903346	0.0035								
		115.901745	0.1430								
		116.902958	0.0761								
		117.901606	0.2403								
		118.903313	0.0858								
		119.902198	0.3285								
		121.903441	0.0472								
		123.905272	0.0594								
Sb	51	120.903816	0.5725	121.759	3.31E + 22	6.69					
		122.904213	0.4275								
Te	52	119.904023	0.0009	127.628	2.94E + 22	6.25					
		121.903066	0.0246								
		122.904277	0.0087								
		123.902842	0.0461								
		124.904418	0.0699								
		125.903322	0.1871								
		127.904476	0.3179								
		129.906238	0.3448								
I	53	126.904470	1.0000	126.904	2.36E + 22	4.95					
Xe	54	123.906120	0.0010	131.305	1.64E + 22	3.78					
		125.904288	0.0009								
		127.903540	0.0192								
		128.904784	0.2644								
		129.903509	0.0408								
		130.905085	0.2118								
		131.904161	0.2689								
		133.905367	0.1044								
		135.907221	0.0887								
		Cs	55				132.905355	1.0000	132.905	9.05E + 21	1.997
Ba	56	129.906245	0.0010	137.327	1.60E + 22	3.59					
		131.905120	0.0010								
		133.904612	0.0242								
		134.905550	0.0659								
		135.904300	0.0781								
		136.905500	0.1132								
		137.905000	0.7166								
La	57	137.906910	0.0009	138.905	2.70E + 22	6.17					
		138.906140	0.9991								

## Приложение 10 (продолжение)

Элемент	Атомный номер (Z)	Масса изотопа (а.е.м)	Относительная распространенность	Атомный вес (а.е.м)	Плотность атомов (атомов/см <sup>3</sup> )	Удельный вес
Ce	58	135.907100	0.0019	140.101	2.91E + 22	6.77
		137.905830	0.0025			
		139.905392	0.8848			
		141.909140	0.1107			
Pr	59	140.907596	1.0000	140.908	2.92E + 22	6.78
Nd	60	141.907663	0.2711	144.241	2.93E + 22	7
		142.909779	0.1217			
		143.910039	0.2385			
		144.912538	0.0830			
		145.913086	0.1722			
		147.916869	0.0573			
		149.920915	0.0562			
Pm	61	0.000000	0.0000			
Sm	62	143.911989	0.0309	150.363	3.03E + 22	7.54
		146.914867	0.1497			
		147.914791	0.1124			
		148.917180	0.1383			
		149.917276	0.0744			
		151.919756	0.2672			
		153.922282	0.2271			
Eu	63	150.919838	0.4782	151.964	2.04E + 22	5.25
Gd	64	152.921242	0.5218	157.256	3.02E + 22	7.89
		151.919794	0.0020			
		153.920929	0.0215			
		154.922664	0.1473			
		155.922175	0.2047			
		156.924025	0.1568			
		157.924178	0.2487			
		159.927115	0.2190			
Tb	65	158.925351	1.0000	158.925	3.22E + 22	8.27
Dy	66	155.923930	0.0005	162.484	3.17E + 22	8.53
		157.924449	0.0009			
		159.925202	0.0229			
		160.926945	0.1888			
		161.926803	0.2553			
		162.928755	0.2497			
		163.929200	0.2818			
Ho	67	164.930421	1.0000	164.93	3.22E + 22	8.8
Er	68	161.928740	0.0014	167.261	3.26E + 22	9.04
		163.929287	0.0156			
		165.930307	0.3341			
		166.932060	0.2294			
		167.932383	0.2707			
		169.935560	0.1488			
Tm	69	168.934245	1.0000	168.934	3.32E + 22	9.32
Yb	70	167.934160	0.0014	173.036	3.02E + 22	6.97
		169.935020	0.0303			
		170.936430	0.1431			
		171.936360	0.2182			
		172.938060	0.1613			
		173.938740	0.3184			
		175.942680	0.1273			

## Приложение 10 (продолжение)

Элемент	Атомный номер (Z)	Масса изотопа (а.е.м)	Относительная распространенность	Атомный вес (а.е.м)	Плотность атомов (атомов/см <sup>3</sup> )	Удельный вес																																																																																																																																																			
Lu	71	174.940640	0.9741	174.967	3.39E + 22	9.84																																																																																																																																																			
		175.942660	0.0255				Hf	82	173.940360	0.0018	178.509	4.52E + 22	13.2	175.941570	0.0520	176.943400	0.1850	177.943880	0.2714	178.946030	0.1375	179.946820	0.3524	Ta	73	179.947544	0.0001	180.948	5.55E + 22	16.66	180.948007	0.9999	W	74	179.947000	0.0014	183.842	6.30E + 22	19.25	181.948301	0.2641	182.950324	0.1440	183.951025	0.3064	Re	75	185.954440	0.2841	186.213	6.80E + 22	21.03	184.953059	0.3707	186.955833	0.6293	188.958300	0.1610	Cs	76	183.952750	0.0002	190.333	7.14E + 22	22.58	185.953870	0.0159	186.955832	0.0164	187.956081	0.1330	188.958300	0.1610	189.958630	0.2640	Ir	77	191.961450	0.4100	192.216	7.06E + 22	22.55	190.960640	0.3730	Pt	78	192.963012	0.6270	195.081	6.62E + 22	21.47	189.959950	0.0001	191.961150	0.0078	193.962725	0.3290	194.964813	0.3380	195.964967	0.2530	Au	79	197.967895	0.0721	196.967	5.90E + 22	19.28	Hg	80	196.966541	1.0000	200.617	4.26E + 22	14.26	195.965820	0.0015	197.966756	0.1002	198.968279	0.1684	199.968327	0.2313	200.970308	0.1322	201.970642	0.2980	203.973495	0.0685	Tl	81	202.972353	0.2950	204.384	3.50E + 22	11.87	204.974442	0.7050	Pb	82	203.973044	0.0148	207.177	3.30E + 22	11.34	205.974468	0.2360	206.975903	0.2260	207.976650	0.5230	Bi	83
Hf	82	173.940360	0.0018	178.509	4.52E + 22	13.2																																																																																																																																																			
		175.941570	0.0520																																																																																																																																																						
		176.943400	0.1850																																																																																																																																																						
		177.943880	0.2714																																																																																																																																																						
		178.946030	0.1375																																																																																																																																																						
		179.946820	0.3524																																																																																																																																																						
Ta	73	179.947544	0.0001	180.948	5.55E + 22	16.66																																																																																																																																																			
		180.948007	0.9999																																																																																																																																																						
W	74	179.947000	0.0014	183.842	6.30E + 22	19.25																																																																																																																																																			
		181.948301	0.2641																																																																																																																																																						
		182.950324	0.1440																																																																																																																																																						
		183.951025	0.3064																																																																																																																																																						
Re	75	185.954440	0.2841	186.213	6.80E + 22	21.03																																																																																																																																																			
		184.953059	0.3707																																																																																																																																																						
		186.955833	0.6293																																																																																																																																																						
		188.958300	0.1610																																																																																																																																																						
Cs	76	183.952750	0.0002	190.333	7.14E + 22	22.58																																																																																																																																																			
		185.953870	0.0159																																																																																																																																																						
		186.955832	0.0164																																																																																																																																																						
		187.956081	0.1330																																																																																																																																																						
		188.958300	0.1610																																																																																																																																																						
		189.958630	0.2640																																																																																																																																																						
Ir	77	191.961450	0.4100	192.216	7.06E + 22	22.55																																																																																																																																																			
		190.960640	0.3730																																																																																																																																																						
Pt	78	192.963012	0.6270	195.081	6.62E + 22	21.47																																																																																																																																																			
		189.959950	0.0001																																																																																																																																																						
		191.961150	0.0078																																																																																																																																																						
		193.962725	0.3290																																																																																																																																																						
		194.964813	0.3380																																																																																																																																																						
		195.964967	0.2530																																																																																																																																																						
Au	79	197.967895	0.0721	196.967	5.90E + 22	19.28																																																																																																																																																			
Hg	80	196.966541	1.0000	200.617	4.26E + 22	14.26																																																																																																																																																			
		195.965820	0.0015																																																																																																																																																						
		197.966756	0.1002																																																																																																																																																						
		198.968279	0.1684																																																																																																																																																						
		199.968327	0.2313																																																																																																																																																						
		200.970308	0.1322																																																																																																																																																						
		201.970642	0.2980																																																																																																																																																						
		203.973495	0.0685																																																																																																																																																						
Tl	81	202.972353	0.2950	204.384	3.50E + 22	11.87																																																																																																																																																			
		204.974442	0.7050																																																																																																																																																						
Pb	82	203.973044	0.0148	207.177	3.30E + 22	11.34																																																																																																																																																			
		205.974468	0.2360																																																																																																																																																						
		206.975903	0.2260																																																																																																																																																						
		207.976650	0.5230																																																																																																																																																						
Bi	83	208.980394	1.0000	208.98	2.82E + 22	9.8																																																																																																																																																			

## Приложение 11

Таблица выходов флуоресценции для K-, L- и M-оболочек

Z Элемент	$\omega_K$		$\bar{\omega}_L$	$\bar{\omega}_M$	Z Element	$\omega_K$		$\bar{\omega}_L$	$\bar{\omega}_M$
4 Be	4.5	-4			45 Rh	8.07	-1		
5 B	10.1	-4			46 Pd	8.19	-1		
6 C	2.0	-3			47 Ag	8.30	-1	5.6	-2
7 N	3.5	-3			48 Cd	8.40	-1		
8 O	5.8	-3			49 In	8.50	-1		
9 F	9.0	-3			50 Sn	8.59	-1		
10 Ne	1.34	-2			51 Sb	8.67	-1	1.2	-1
11 Na	1.92	-2			52 Te	8.75	-1	1.2	-1
12 Mg	2.65	-2			53 I	8.82	-1		
13 Al	3.57	-2			54 Xe	8.89	-1	1.1	-1
14 Si	4.70	-2			55 Cs	8.95	-1	8.9	-2
15 P	6.04	-2			56 Ba	9.01	-1	9.3	-2
16 S	7.61	-2			57 La	9.06	-1	1.0	-1
17 Cl	9.42	-2			58 Ce	9.11	-1	1.6	-1
18 Ar	1.15	-1			59 Pr	9.15	-1	1.7	-1
19 K	1.38	-1			60 Nd	9.20	-1	1.7	-1
20 Ca	1.63	-1			61 Pm	9.24	-1		
21 Sc	1.90	-1			62 Sm	9.28	-1	1.9	-1
22 Ti	2.19	-1			63 Eu	9.31	-1	1.7	-1
23 V	2.50	-1	2.4	.03	64 Gd	9.34	-1	2.0	-1
24 Cr	2.82	-1	3.0	.03	65 Tb	9.37	-1	2.0	-1
25 Mn	3.14	-1			66 Dy	9.40	-1	1.4	-1
26 Fe	3.47	-1			67 Ho	9.43	-1		
27 Co	3.81	-1			68 Er	9.45	-1		
28 Ni	4.14	-1			69 Tm	9.48	-1		
29 Cu	4.45	-1	56	.03	70 Yb	9.50	-1		
30 Zn	4.79	-1			71 Lu	9.52	-1	2.9	-1
31 Ga	5.10	-1	6.4	.03	72 Hf	9.54	-1	2.6	-1
32 Ge	5.40	-1			73 Ta	9.56	-1	2.3	-1
33 As	5.67	-1			74 W	9.57	-1	3.0	-1
34 Se	5.96	-1			75 Re	9.59	-1		
35 Br	6.22	-1			76 Os	9.61	-1	3.5	-1
36 Kr	6.46	-1	1.0	.02	77 Ir	9.62	-1	3.0	-1
37 Rb	6.69	-1	1.0	.02	78 Pt	9.63	-1	3.3	-1
38 Sr	6.91	-1			79 Au	9.64	-1	3.9	-1

Приложение 11 (продолжение)

Z Элемент	$\omega_K$	$\bar{\omega}_L$	$\bar{\omega}_M$	Z Element	$\omega_K$	$\bar{\omega}_L$	$\bar{\omega}_M$				
39 Y	7.11	-1	3.2	-2	80 Hg	9.66	-1	3.9	-1		
40 Zr	7.30	-1			81 Tl			4.6	-1		
41 Nb	7.48	-1			82 Pb	9.68	-1	3.8	-1	2.9	-2
42 Mo	7.64	-1	6.7	-2	83 Bi			4.1	-1	3.6	-2
43 Tc	7.79	-1			92 U	9.76	-1	5.2	-1	6	-2
44 Ru	7.93	-1									

Примечание: множители, приведенные в некоторых столбцах являются показателем степени числа 10 (например  $\omega_K$  и  $\omega_L$  для Ag имеют значение  $8,3 \cdot 10^{-1}$  и  $3 \cdot 10^{-3}$ , соответственно). Величины выхода флуоресценции  $\omega_L$  и  $\omega_M$  указывают средние величины для L- и M-подоблочек.

Приложение 12

Физические константы, соотношения единиц и полезные комбинации

Физические константы

Число Авогадро	$N_A = 6.022 \times 10^{23}$ моль <sup>-1</sup>
Постоянная Больцмана	$k_B = 8.617 \times 10^{-5}$ eV/K
Элементарный заряд	$e = 1.602 \times 10^{-19}$ Кл
Постоянная Планка	$h = 4.136 \times 10^{-15}$ eV · с = $6.626 \times 10^{-34}$ J·с
Скорость света	$\hbar = h/2\pi = 6.582 \times 10^{-16}$ eV $c = 2.998 \times 10^8$ cm/s

Полезные комбинации

Масса покоя электрона	$mc^2 = 0.511$ MeV
Радиус Бора	$\alpha_0 = \hbar^2/me^2 = 0.0529$ nm
Скорость Бора	$v_0 = e^2/\hbar = 2.188 \times 10^8$ cm/s
Постоянная тонкой структуры	$\alpha = e^2/\hbar c = 7.297 \times 10^{-3} \approx 1/137$
Энергия связи электрона в атоме водорода	$e^2/2\alpha_0 = 13.606$ eV
Классический радиус электрона	$r_e = e^2/mc^2 = 2.818 \times 10^{-13}$ cm
Квадрат заряда электрона	$e^2 = 1.4395$ eV·nm
Комптоновская длина волны электрона	$\bar{\lambda} = \hbar/mc = 3.861 \times 10^{-11}$ cm
Произведение энергии на длину волны фотона	$hc = 1239.85$ eV·nm

Соотношения единиц

$1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm} = 10^{-1} \text{ nm}$
$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$
$1 \text{ эВ/частица} = 23,06 \text{ ккал/моль}$
$m_p$ (масса протона) $\approx 1,6726 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
$m$ (масса электрона) $= 9,1095 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$
$m_p/m = 1836,1$

## Приложение 13

## Сокращения

AEM	Analytical Electron Microscopy
AES	Auger Electron Spectroscopy
AFM	Atomic Force Microscopy
ED	Electron Diffraction
EDS	Energy-Dispersive Spectroscopy
EELS	Electron Energy-loss Spectroscopy
EMA	Electron Microprobe Analysis
ESCA	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
FRS	Forward Recoil Spectroscopy
GAXRD	Glancing Angle X-Ray Diffraction
HEED	High-Energy Electron Diffraction
HEIS	High-Energy Ion Scattering
IIXS	Ion-Induced X-ray Spectroscopy
IMMA	Ion Microprobe Mass Analysis
LEED	Low-Energy Electron Diffraction
LEIS	Low-Energy Ion Scattering Neutron Activation Analysis
NRA	Nuclear Reaction Analysis
PES	Photoelectron Spectroscopy
PIXE	Particle-Induced X-ray Emission
PRA	Prompt Reaction Analysis
RBS	Rutherford Backscattering Spectrometry
RHEED	Reflection High Energy
SEM	Scanning Electron Microscopy
SEXAF	Surface Extended X-ray Absorption Fine Structure
SIMS	Secondary Ion Mass Spectroscopy
SNMS	Secondary Neutral Mass Spectroscopy
SNOM	Scanning Near-Field Optical Microscopy
SPM	Scanning Probe Microscopy
STM	Scanning Tunneling Microscopy
TEM	Transmission Electron Microscopy
TRXRF	Total Reflection X-Ray Fluorescence
UPS	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy
WDS	Wavelength Dispersive Spectroscopy
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	X-Ray Diffraction
XRF	X-Ray Fluorescence



Фонд инфраструктурных и образовательных программ создан в 2010 году в соответствии с Федеральным законом № 211-ФЗ «О реорганизации Российской корпорации нанотехнологий». Целью деятельности Фонда является развитие инновационной инфраструктуры в сфере нанотехнологий, включая реализацию уже начатых РОСНАНО образовательных и инфраструктурных программ.

Основными направлениями деятельности Фонда инфраструктурных и образовательных программ являются:

- Формирование технологической инфраструктуры.
- Развитие кадрового потенциала отрасли.
- Стимулирование спроса на нанотехнологическую продукцию.
- Совершенствование законодательства.
- Стандартизация, сертификация и оценка безопасности нанопродукции.
- Метрология.
- Популяризация нанотехнологий.

Председателем высшего коллегиального органа управления Фонда – наблюдательного совета – является вице-президент Сколковского института науки и технологий (Сколтех) **Алексей Пономарев**. Согласно уставу Фонда, к компетенции совета, в частности, относятся вопросы определения приоритетных направлений деятельности Фонда, его стратегии и бюджета. Председателем Правления Фонда, являющегося коллегиальным органом управления, является Председатель Правления ОАО «РОСНАНО» **Анатолий Чубайс**, генеральным директором Фонда – **Андрей Свиначенко**.

Научное издание

*Фундаментальные основы нанотехнологий:  
лучшие зарубежные учебники*

***Терри Л. Альфорд  
Леонард К. Фельдман  
Джеймс В. Майер***

**Фундаментальные основы анализа  
НАНОПЛЕНОК**

*Перевод с английского  
А.Н. Образцов, М.А. Долганов*

*Научное редактирование русского издания  
А.Н. Образцов*

*Верстка  
А.А. Жуков*

*Художественное оформление  
Ю.В. Зайцевская*

ООО «Издательство «Научный мир»  
127055, Москва, Тихвинский переулок, 10/12, корп. 4, офис 91  
Тел.: +7 (499) 973-25-13; +7 (499) 973-26-70  
E-mail: sale@naumir.ru. E-mail: naumir@naumir.ru  
Internet: <http://www.naumir.ru>

Подписано к печати 1.08.2012  
Формат 70×100/16

Гарнитура Таймс. Печать офсетная 24,5 печ. л. Заказ 7433  
При участии ООО Агентство печати «Столица»

Отпечатано с готовых файлов заказчика  
в ОАО «Первая Образцовая типография»,  
филиал «УЛЬЯНОВСКИЙ ДОМ ПЕЧАТИ»  
432980, г. Ульяновск, ул. Гончарова, 14

## ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

Издательство «Научный мир» и Научно-образовательный центр по нанотехнологиям МГУ имени М.В. Ломоносова представляют очередную книгу из серии «Фундаментальные основы нанотехнологий» в переводе на русский язык «Фундаментальные основы анализа нанопленок» авторов Терри Л. Алфорда, Леонарда К. Фельдмана и Джеймса В. Майера.

Современные наука и технология, от наук о материалах до разработки интегральных схем, развиваются в направлении нанометровых масштабов. Уменьшение размеров от микрометровых до нанометровых является основой развития различных технологий, от получения тонких пленок до создания полевых транзисторов. В книге «Фундаментальные основы анализа нанопленок» основное внимание уделяется анализу структуры и состава поверхности и приповерхностных слоев толщиной от нескольких десятков до сотен нанометров. В книге описаны методы исследования с помощью пучков частиц и фотонов, предназначенные для количественного анализа структуры материалов и их состава, а также профилей изменения этих характеристик по глубине.

Книга описывает основы методов исследования материалов с точки зрения определения характеристик наноструктур с помощью зондирующих пучков фотонов или частиц. Взаимодействие таких пучков с материалами ведет к появлению излучений разнообразных частиц и фотонов. Определение энергии этих частиц и фотонов, а также интенсивности пучков служит основой для получения данных о характеристиках материалов. В экспериментальных методах анализа материалов на нанометровом уровне используются разнообразные эффекты взаимодействия с веществом падающих и детектируемых пучков.

Рассматриваемые в книге взаимодействия включают резерфордское обратное рассеяние, ионное каналирование, дифракцию, поглощение фотонов, излучательные и безызлучательные переходы между энергетическими уровнями, ядерные реакции. Также представлено детальное рассмотрение разнообразных аналитических методов и сканирующей зондовой микроскопии.

интернет-магазин  
**OZON.RU**



89092446

ИТЕ УЧЕБНИКИ

naumir.ru

ISBN 9785915222259



9 785915 222259