Министерство общего и профессионального образования Российской Федерации САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

А.Н. Андронов, Н.А. Пронина

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ МЕТОДОМ ДИФРАКЦИИ МЕДЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ (ДМЭ)

Учебное пособие

Санкт-Петербург Издательство СПбГТУ 1997

.

УДК 537.533.73

Андронов А.Н., Пронина Н.А. Изучение структуры поверхности методом дифракции медленных электронов (ДМЭ): Учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПбГТУ, 1997.- 46 с.

Пособие раскрывает содержание раздела дисциплины СД.03. "Физика и диагностика поверхности" государственного образовательного стандарта специальности 071400 "Физическая электроника", а также родственных специальных дисциплин направлений бакалаврской подготовки 550700 "Электроника и микроэлектроника" и 553100 "Техническая физика". Изложены основные представления о дифракции медленных электронов и возможностях метода ДМЭ, описаны конструкция электронографа и методики расшифровки дифракционных картин, обсуждается влияние дефектов на картины ДМЭ. Приводятся указания по выполнению лабораторной работы на низковольтном электронографе.

Предназначено студентам третьего и четвертого курсов радиофизического факультета, изучающих дисциплины "Физика поверхности и границ раздела" и "Диагностика поверхности материалов" и выполняющих лабораторный практикум по современным методам исследования.

Табл. 2. Ил. 16. Библиогр.: 3 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Санкт-Петербургского государственного технического университета.

введение

Открытие интерференционных явлений при рассеянии электронов на кристаллах тесно связано с развитием и становлением квантовой механики. После того, как в 1924 году Луи Де-Бройль постулировал в своей знаменитой работе волновые свойства материи, было предпринято несколько безуспешных попыток подтвердить это экспериментально. Помогла, как часто бывает, случайность. Авторы открытия - Дэвиссон и Джермер - проводили в апреле 1925 года эксперименты по изучению углового распределения электронов, отраженных от поликристаллического никеля. Такие исследования были довольно популярны в то время, так как незадолго до этого на основе подобных опытов с альфачастицами Резерфорду удалось получить фундаментальный результат - обнаружить существование у атома положительно заряженного ядра и определить его заряд. Во время одного из опытов при заливке жидкого воздуха в стеклянную ловушку произошла авария и в разбитый вакуумный прибор попал атмосферный кислород. Это привело к сильному окислению никелевого образца, который как раз в тот момент прогревался в вакууме при высокой температуре для очистки поверхности от загрязнений. Для удаления окисла авторы провели длительный отжиг образца в водородной печи, во время которого, скорее всего, произошла рекристаллизация никеля с образованием крупных кристаллитов. В результате при повторных опытах была обнаружена резкая, не наблюдавшаяся ранее немонотонность углового распределения рассеянных электронов, указывающая на наличие дискретных преимущественных направлений их отражения от кристалла. Заслуга Дэвиссона и Джермера, впоследствии оцененная Нобелевской премией, заключается в том, что они не списали этот эффект на погрешности эксперимента, а сумели установить его истинные причины. В своей классической статье "Дифракция электронов на кристалле никеля", опубликованной в апреле 1927 года, авторы открытия не только привели доказательства дифракции электронных волн на кристаллической решетке, но и указали на возможность применения этого явления для изучения двумерных упорядоченных структур на поверхности твердых тел. Однако широкое распространение метод дифракции медленных электронов (общепринятая сейчас аббревиатура -**ДМЭ**, а в англоязычной литературе - **LEED**, от Low Energy Electron Diffraction) получил лишь в начале 60-х годов, когда с появлением коммерческих сверхвысоковакуумных установок стало возможным получать (и длительное время сохранять) атомно-чистые поверхности различных кристаллов. Это стимулировало бурное развитие физики поверхности и методов ее диагностики, поскольку к тому времени уже стало ясно, что именно поверхностные явления определяют многие механические, химические, оптические и электрические свойства практически важных материалов. В своей современной модификации метод ДМЭ появился в 1962 году, когда Лэндер с сотрудниками реализовал идею, предложенную Эренбергом еще в 1934 году и оставшуюся тогда не замеченной, и использовал полусферический экран с нанесенным на него люминофором для визуального наблюдения дифракционных картин.

К настоящему времени с помощью этого метода, который стал основным в поверхностной кристаллографии, выполнены тысячи исследований и разработан обширный теоретический аппарат для расшифровки атомной структуры. Полный обзор современного состояния проблемы занял бы слишком много места и, кроме того, потребовал бы от читателя определенной специальной подготовки. Задача авторов скромнее - дать основные представления о физических основах метода ДМЭ и о способах извлечения информации о структуре поверхности из экспериментальных данных. Обсуждение основных закономерностей дифракции электронов проводится на качественном уровне в рамках простейшей кинематической теории, а читателям, интересующимся современными динамическими теориями, позволяющими получать количественную информацию, авторы рекомендуют несколько монографий, приведенных в списке литературы.

Пособие предназначено в первую очередь в помощь тем студентам, которые проходят подготовку по направлению 5531 - "Техническая физика" и по специальности 0714 - "Физическая электроника", в государственных образовательных стандартах которых предусмотрено изучение разделов, посвященных физике и диагностике поверхности твердых тел. Оно может оказаться полезным и для студентов родственных направлений и специальностей (прежде всего направления 5507 - "Электроника и микроэлектроника"), если в программах устанавливаемых вузом специальных дисциплин предусмотрены соответствующие разделы. Приведено также руководство по выполнению лабораторной работы на низковольтном электронографе, включенной в учебный лабораторный практикум студентов кафедры физической электроники СПбГТУ.

1. ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МЕТОДЕ ДМЭ

1.1. Общие положения

Как известно из квантовой механики, состояние свободного электрона с импульсом **P** и энергией E_p описывается волновой функцией, которой соответствует плоская волна Де-Бройля с волновым вектором **S**₀, совпадающим по направлению с импульсом и имеющим величину $|\mathbf{S}_0| = 1/\lambda$. Здесь λ - Де-Бройлевская длина волны:

$$\lambda = \frac{h}{|\mathbf{P}|} = \frac{h}{\sqrt{2mE_p}} \qquad \text{или} \qquad \lambda(\mathbf{A}) = \sqrt{\frac{150}{E_p(\Im B)}}.$$
 (1)

Для медленных электронов (к ним относятся электроны с энергией от 6 до 600 эВ) длина волны составляет 5 - 0,5 Е, т.е. того же порядка, что и межатомные расстояния в кристалле твердого тела. Поэтому при взаимодействии электронных волн с кристаллом должна наблюдаться дифракция этих волн, т. е. их взаимное усиление или ослабление в определенных направлениях.

Медленные электроны, в отличие от быстрых (с энергией в десятки кэВ) и тем более от рентгеновских лучей, значительно слабее проникают вглубь кристалла. Электроны, отраженные от внутренних атомов твердого тела, теряют значительную часть своей энергии в результате неупругих взаимодействий. Длина волны таких электронов изменяется и они становятся некогерентными с первичными электронами. Поэтому дифракционные эффекты формируются лишь за счет нескольких приповерхностных слоев твердого тела. В первом приближении можно считать, что дифракция медленных электронов происходит не на трехмерной, а на двумерной поверхностной решетке.

Расположение атомов в поверхностном слое идеального кристалла может быть описано с помощью радиус-вектора

$$\mathbf{r} = u \cdot \mathbf{a} + v \cdot \mathbf{b}. \tag{2}$$

Здесь **a** и **b** - постоянные двумерной решетки или, точнее, векторы примитивной трансляции, задающие элементарную ячейку, бесконечное периодическое повторение которой образует двумерную решетку; u и v - целые числа. Условия интерференционного усиления волн при дифракции на такой решетке заключается в том, чтобы разность хода между волнами, рассеянными на двух любых узлах решетки, составляла целое число длин волн. В одномерной модели (рис. 1) разность хода между лучами 1 и 2 легко вычисляется и равна

$$\delta = \delta_2 - \delta_1 = a \cdot (\sin \theta - \sin \varphi), \qquad (3,a)$$

5

где φ и θ - отсчитываемые от нормали к поверхности углы, определяющие направления падающего и рассеянного лучей соответственно.

Условие синфазного рассеяния

$$\delta = \lambda \cdot n = a \cdot (\sin \theta - \sin \phi),$$

где *n*-целое число (порядок дифракции). Условие (3,б) можно переписать в виде

$$n = a \cdot (\sin \theta - \sin \varphi) / \lambda = \mathbf{a} \cdot \mathbf{S}_1 - \mathbf{a} \cdot \mathbf{S}_0 = \mathbf{a} \cdot (\mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_0) = \mathbf{a} \cdot \Delta \mathbf{S}. \quad (4,a)$$



Здесь S_0 и S_1 -волновые вектора падающей и отраженной волны, а их разность ΔS называется *ди-фракционным вектором*. Так как при рассеянии энергия электрона не изменяется, то

(3,6)

$$S_0 = |S_1| = 1/\lambda.$$
 (4,б)
Выражение (4,а) представляет

Рис. 1. Расчет дифракции на одномерной решетке собой векторную запись так называемого *уравнения Лауэ* для дифракции на одномерной решетке и определяет те направления вектора рассеянной волны S_1 , в которых происходит усиление интенсивности электронных волн. Во всех остальных направлениях электронные волны, рассеянные на различных узлах, взаимно гасят друг друга.

Для *двумерной решетки*, описываемой уравнением (2), характерна периодичность в двух независимых направлениях и, соответственно, необходимо написать не одно, а два уравнения Лауэ:

$$\mathbf{a} \cdot \Delta \mathbf{S} = \mathbf{a} \cdot (\mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_0) = h, \tag{5}$$
$$\mathbf{b} \cdot \Delta \mathbf{S} = \mathbf{b} \cdot (\mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_0) = k.$$

Здесь *h* и *k*-целые числа, определяющие порядок дифракции.

При *h* и *k*, равных нулю, равна нулю и разность хода. Это соответствует зеркальному отражению электронов от поверхности (угол падения равен углу отражения). Отраженный луч в этом случае называется 00-рефлексом или просто *нулевым рефлексом*. Из уравнения (5) следует, что помимо зеркально отраженного луча наблюдаются и другие лучи в определенных дискретных направлениях - *hk* -*рефлексы*.

1.2. Двумерная обратная решетка и построение Эвальда

Для того, чтобы наглядно геометрически представить, в каких направлениях будут распространяться продифрагировавшие на поверхности электроны,

полезно, по аналогии с рентгеновской кристаллографией и высоковольтной электронографией, ввести понятие об *обратной решетке*.

Любую двумерную кристаллическую решетку можно представить как совокупность бесконечного числа различных атомных рядов точно так же, как трехмерный кристалл включает бесконечное число различных кристаллографических плоскостей. Расположение этих рядов можно задать через отрезки, отсекаемые



ими на координатных осях, с помощью двух целочисленных индексов Миллера h и k (рис.2). На рисунке h=2, k=3, т.е. изображена система атомных рядов (23). Введем вектор обратной решетки \mathbf{g}_{hk} , который, по определению, обладает следующими свойствами:

1) он перпендикулярен *hk* -м рядам атомов;

2) его длина кратна обратному расстоянию между этими рядами.

Перебирая все возможные h и k, мы получим совокупность векторов g_{hk} , концы которых и образуют в плоскости поверхности обратную решетку. Каждому узлу этой решетки соответствует определенная система атомных рядов (рис. 2). Приведенные на рис. 3 пять различных двумерных решеток - так называемых *решеток Браве* - описывают все возможные типы симметрии поверхностных структур, причем в каждом случае симметрия прямой и обратной решеток совпадают. В случае трехмерных кристаллов такого совпадения нет, а для описания всех типов симметрии требуется уже 13 решеток Браве.

По аналогии с прямой решеткой

$$\mathbf{g}_{hk} = h \cdot \mathbf{a}^* + k \cdot \mathbf{b}^*, \tag{5}$$

где **a*** и **b*** - примитивные трансляции обратной решетки, определяющие ее элементарную ячейку. Нетрудно показать, что сформулированные требования к вектору обратной решетки приводят к следующим соотношениям между векторами прямой и обратной решетки:

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^* = \mathbf{b} \cdot \mathbf{b}^* = 1 ; \qquad (6)$$
$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}^* = \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b} = 0 .$$

Отсюда следует также, что произведение векторов прямой и обратной решетки является целым числом. Действительно, по (2), (5) и (6) $\mathbf{r} \cdot \mathbf{g}_{hk} = u \cdot h + v \cdot k$. Верно и обратное: если скалярное произведение вектора прямой решетки и какого-то ве-



Рис. 3. Пять возможных типов элементарных двумерных решеток и соответствующие им обратные решетки: 1) квадратная, 2) прямоугольная, 3) центрированная прямоугольная (пунктиром показаны примитивные базисные векторы), 4) гексагональная, 5) косоугольная

ктора суть целое число, то этот другой вектор является вектором обратной решетки.

С учетом сказанного обратимся вновь к уравнениям Лауэ. Разложим дифракционный вектор на компоненты - параллельную и перпендикулярную поверхности

$$\Delta \mathbf{S} = \Delta \mathbf{S}_{\parallel} + \Delta \mathbf{S}_{\perp} = (\mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_0)_{\parallel} + (\mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_0)_{\perp}.$$
(7)

Так как вектора а и в лежат в плоскости поверхности, очевидно

$$\Delta \mathbf{S}_{+} \mathbf{a} = \Delta \mathbf{S}_{\parallel} \cdot \mathbf{a} = h \qquad \times u$$
$$\Delta \mathbf{S} \cdot \mathbf{b} = \Delta \mathbf{S}_{\parallel} \cdot \mathbf{b} = k \qquad \times v$$
$$(u \cdot \mathbf{a} + v \cdot \mathbf{b}) \cdot = h \cdot u + k \cdot v = \mathbf{r} \cdot \Delta \mathbf{S}_{\parallel}.$$
(8)



Рис. 4. Построение Эвальда:

а) Стержни двумерной обратной решетки б) Сечение сферы Эвальда плоскостью падения

Поскольку произведение $\mathbf{r} \cdot \Delta \mathbf{S}_{\parallel}$ - целое число, то, согласно сказанному выше, уравнения Лауэ идентичны следующему утверждению

$$\Delta \mathbf{S}_{\parallel} = \mathbf{g}_{hk}. \tag{9}$$

Иными словами, дифракционное усиление интенсивности рассеянных на поверхности электронных волн происходит в том и только в том случае, когда параллельная поверхности компонента дифракционного вектора равна одному из векторов двумерной обратной решетки. Эвальд предложил следующую простую графическую интерпретацию этого закона (рис. 4):

- 1) В плоскости, параллельной поверхности, выбирается начало координат (точка 00) и строится обратная двумерная решетка.
- 2) Через каждую *hk* точку этой решетки проводятся бесконечные прямые (так называемые *стержни обратной решетки*), перпендикулярные поверхности (рис. 4,а).
- Из начала координат в направлении падающего луча проводится прямая и на ней откладывается отрезок длиной 1/λ.
- 4) С центром в полученной точке проводится сфера (*сфера Эвальда*) радиусом 1/λ.
- 5) Точки пересечения этой сферы со стержнями обратной решетки, как видно из рис. 4,б, удовлетворяют условию (9) и таким образом определяют направления дифракционных рефлексов.

Поскольку нас интересует только дифракция на отражение, следует учитывать пересечение стержней лишь с верхней половиной сферы Эвальда.

1.3. Конструкция и параметры низковольтного электронографа

Одна из возможных конструкций низковольтного электронографа, позволяющего визуально наблюдать дифракционные картины, схематически изображена на рис. 5.

В состав этого прибора входят:

- 1) Электронная пушка, формирующая узкий достаточно интенсивный монокинетический пучок электронов во всем требуемом диапазоне энергий E_p .
- Исследуемый образец, представляющий собой монокристалл какого-либо материала, на поверхность которого выведена определенная кристаллографическая грань. Поликристаллические и аморфные образцы не дают картин ДМЭ, так как у них отсутствует двумерная упорядоченность в плоскости поверхности.
- Сферический коллектор с нанесенным на него слоем люминофора для визуального наблюдения рефлексов. Для того, чтобы обеспечить необходимую яркость изображения, на коллектор подается достаточно высокий положительный потенциал (несколько тысяч Вольт).
- 4) Две концентричных с коллектором сферических сетки. Первая из них находится под потенциалом мишени и предназначена для создания дрейфового пространства без электрических полей. Наличие таких полей вблизи мишени могло бы изменить траектории электронов и привести к искажению



Рис.5. Конструкция низковольтного электронографа:

- а) Ход лучей при выполнении условий двумерной дифракции
- б) Вид дифракционной картины в плоскости изображения

вида дифракционных картин. Вторая сетка - тормозящая - служит для того, чтобы пропускать к коллектору только электроны, практически не потерявшие энергии при отражении от мишени (т.е. когерентную составляющую рассеянных электронов). Электроны, потерявшие энергию при взаимодействии с твердым телом, рассеиваются некогерентно и при попадании на экран будут создавать сплошную его засветку (фон).

Если коллектор выполнен из прозрачного материала, то наблюдение и фотографирование дифракционных картин можно производить со стороны электронной пушки. Чаще, однако, для этого используется специальное оптическое окно, размещенное позади мишени.

В любом случае плоскость наблюдения, как правило, параллельна поверхности мишени. Электронограф всегда помещается в герметичную камеру, откачанную до сверхвысокого вакуума, для того, чтобы свести к минимуму воздействие на образец окружающих газов. Наличие слоя адсорбированных на поверхности газов может привести к полному исчезновению дифракционных картин, так как, согласно сказанному ранее, метод ДМЭ позволяет анализировать лишь приповерхностную область толщиной от одного до трех моноатомных слоев.

На рис. 5,а показан наиболее часто встречающийся вариант электронографа с нормальным к поверхности направлением первичного пучка. Построение Эвальда при этом упрощается, а дифракционная картина симметрична относительно центра экрана (рис. 5,б). Недостатком такой схемы является то, что нулевой рефлекс попадает в участок экрана, занятый электронной пушкой. Для того, чтобы вывести этот рефлекс на экран, необходимо либо отклонить пучок от нормали, либо несколько наклонить мишень.

Дифракционная картина позволяет сделать не только качественные, но и количественные заключения о структуре поверхности. Действительно, как видно из подобия треугольников на рис.5,а, расстояние X_{hk} от центра экрана до выбранного рефлекса в плоскости изображения и длина соответствующего вектора обратной решетки g_{hk} связаны следующим соотношением:

$$\frac{X_{hk}}{g_{hk}} = \frac{R}{1/\lambda} \quad \text{или} \quad X_{hk} = R \cdot \lambda \cdot g_{hk} = \frac{R \cdot \lambda}{d_{hk}}, \quad (10)$$

где *R* - радиус сферического экрана.

Таким образом, дифракционная картина представляет собой *вид на обратную решетку сверху*, увеличенный в $R\lambda$ раз. Произведение $R\lambda$ называется *постоянной электронографа* (оценка этой постоянной является одной из задач лабораторной работы, описанной в разделе 2). Зная его, можно по дифракционной картине вычислить вектор обратной решетки и, используя соотношение (6), определить геометрию и размер элементарной ячейки двумерной поверхностной кристаллической решетки.

На практике, как правило, имеют дело не с дифракционными картинами, а с их фотографиями, поэтому измеряемые размеры, естественно, зависят от масштаба съемки и последующей печати. Для исключения влияния этого эффекта полезно при обработке нормировать все размеры на какой-либо характерный размер, например, на размер изображения экрана R^* . Действительно, если M - коэффициент, учитывающий изменение масштаба при фотографировании и печати, то размеры на фотографии

$$X'_{hk} = M \cdot X_{hk} = M \cdot R \cdot \lambda \cdot g_{hk}.$$
(11)

При нормировке на размер экрана R^* ', снятый в том же масштабе, неизвестный множитель M пропадает:

$$\frac{X'_{hk}}{R^{*'}} = \frac{M \cdot X_{hk}}{M \cdot R^{*}} = \frac{X_{hk}}{R^{*}} , \quad \text{r.e.} \quad \frac{X_{hk}}{R^{*}} = \frac{R}{R^{*}} \cdot \lambda \cdot \frac{1}{d_{hk}} \quad \text{M}$$
$$\left(\frac{R^{*}}{X_{hk}}\right)^{2} = \left(\frac{E_{p}}{150}\right) \cdot \left(\frac{d_{hk} \cdot R^{*}}{R}\right)^{2} . \quad (12)$$

Здесь d_{hk} измеряется в Е, а E_p - в эВ.

Величину $R\lambda / R^*$, измеряемую в ангстремах, будем называть *приведенной постоянной электронографа*. Зная конструкцию и размеры электронографа, ее можно вычислить для любой энергии электронов. Однако для точных измерений эту величину необходимо определять на опыте, чтобы уменьшить влияние погрешностей сборки анализатора и центровки мишени.

1.4. Дифракция медленных электронов на трехмерной решетке

Представление о ДМЭ как о дифракции на двумерной решетке является лишь первым приближением, так как нижележащие слои твердого тела тоже участвуют в когерентном рассеянии электронов. Однако вклад этих слоев из-за сильного поглощения медленных электронов в приповерхностной области относительно невелик и их роль сводится к перераспределению интенсивности между различными рефлексами, но не к изменению положения самих рефлексов. Таким образом, все выводы о геометрии дифракционных картин остаются справедливыми и при учете объемного характера отражения электронов.

Дополнительную информацию о поверхностных свойствах твердого тела можно получить, если контролировать интенсивность рефлексов при различных условиях эксперимента, в частности, при изменении энергии электронов. В рассмотренной выше модели дифракции на двумерной решетке зависимость интенсивности от энергии обусловлена лишь изменением с энергией рассеивающей способности атомов твердого тела. Учет объемного характера дифракции, как мы сейчас убедимся, приводит еще к одной причине такой зависимости и придает ей резко немонотонный характер.

При наличии периодичности в третьем измерении к двум дифракционным уравнениям Лауэ (5) добавляется еще одно:

$$\mathbf{a} \cdot \Delta \mathbf{S} = \mathbf{a} \cdot (\mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_0) = h,$$

$$\mathbf{b} \cdot \Delta \mathbf{S} = \mathbf{b} \cdot (\mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_0) = k,$$

$$\mathbf{c} \cdot \Delta \mathbf{S} = \mathbf{c} \cdot (\mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_0) = l.$$
(13)

Здесь l - целое число; **с** - вектор, перпендикулярный поверхности, длина которого равна расстоянию d_z между соседними поверхностными плоскостями.

Брэгг показал, что при выполнении всех трех равенств (13) дифракцию можно рассматривать как зеркальное отражение от системы плоскостей с индексами Миллера (*hkl*), причем эти три уравнения можно заменить одним:

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \operatorname{Sin} \varphi_{hkl} = n \ \lambda, \tag{14}$$

где d_{hkl} - межплоскостное расстояние, φ_{hkl} - угол между падающим лучом и плоскостью (*hkl*); *n* -целочисленный неотрицательный порядок дифракции.

Очевидно, что система уравнений (13) или адекватное ей уравнение Брэгга (14) разрешимы лишь при определенных энергиях и углах рассеяния. При выполнении этих условий для какого-то рефлекса синфазное рассеяние электронов будет происходить на всех атомах кристалла, а не только на поверхностных атомах, и в результате резкого возрастания числа рассеивающих центров интенсивность рассматриваемого рефлекса должна достигать максимума (так называемые *Брэгговские пики* интенсивности).

Энергию электронов, при которой для выбранного рефлекса должен наблюдаться очередной Брэгговский пик, можно сравнительно легко определить графически с помощью построения Эвальда. Для этого необходимо только двумерную обратную решетку заменить трехмерной, учитывающей периодичность в перпендикулярном поверхности направлении.

Вектор трехмерной обратной решетки

$$\mathbf{g}_{hkl} = h \cdot \mathbf{a}^* + k \cdot \mathbf{b}^* + l \cdot \mathbf{c}^* \tag{15}$$

по аналогии с тем, что было ранее, обладает следующими свойствами:

1) он перпендикулярен семейству плоскостей *hkl*;

2) его длина кратна обратному расстоянию между этими плоскостями.

Перебирая все возможные *h*, *k*, *l*, мы получим пространственную решетку, каждый узел которой соответствует определенной системе кристаллографических плоскостей. Для построения обратной решетки по известной прямой, задаваемой радиус-вектором

$$\mathbf{r} = u \cdot \mathbf{a} + v \cdot \mathbf{b} + w \cdot \mathbf{c}, \tag{16}$$

полезно знать следующее векторное соотношение между примитивными трансляциями прямой и обратной решеток:

$$\mathbf{a}^* = \frac{[\mathbf{b} \times \mathbf{c}]}{\mathbf{a} \cdot [\mathbf{b} \times \mathbf{c}]}, \quad \mathbf{b}^* = \frac{[\mathbf{a} \times \mathbf{c}]}{\mathbf{a} \cdot [\mathbf{b} \times \mathbf{c}]} \quad \mathbf{H} \quad \mathbf{c}^* = \frac{[\mathbf{a} \times \mathbf{b}]}{\mathbf{a} \cdot [\mathbf{b} \times \mathbf{c}]}. \tag{17}$$

Отсюда, в частности, непосредственно следует условие взаимной перпендикулярности соответствующих базисных векторов, аналогичное полученному ранее:

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^* = \mathbf{b} \cdot \mathbf{b}^* = \mathbf{c} \cdot \mathbf{c}^* = 1, \qquad (18)$$
$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}^* = \mathbf{a} \cdot \mathbf{c}^* = \mathbf{b} \cdot \mathbf{a}^* = \mathbf{b} \cdot \mathbf{c}^* = \mathbf{c} \cdot \mathbf{a}^* = \mathbf{c} \cdot \mathbf{b}^* = 0.$$

Наконец, так же, как и в двумерном случае

$$\mathbf{r} \cdot \mathbf{g}_{hkl} = u \cdot h + v \cdot k + w \cdot l$$
 - целое число. (19)



Рис. 6. Построение Эвальда с учетом объемного характера дифракции: а) сечение сфер Эвальда для двух энергий плоскостью (010) б) пояснение к расчету энергии Брэгговских пиков

Векторная запись условия дифракции также аналогична выражению (9) с той разницей, что сейчас вектору обратной решетки приравнивается сам дифракционный вектор ΔS , а не его компонента, параллельная поверхности:

 $\Delta S = g_{hkl}$ - векторное уравнение Брэгга. (20) Таким образом, при переходе от двумерного случая к трехмерному обратная решетка, состоящая из стержней, заменяется решеткой, состоящей из дискретных узлов. Так как первые два уравнения в системе (13) те же, что и раньше, очевидно, что узлы трехмерной решетки должны располагаться на стержнях двумерной (рис 6,а). Расстояние между этими узлами вдоль каждого стержня кратно 1/ d_z , т.е. обратному межплоскостному расстоянию в направлении, перпендикулярном поверхности.

При пересечении сферой Эвальда одного из узлов трехмерной обратной решетки, как видно из рис. 6,6, выполняется условие (20), т.е. должен наблюдаться Брэгговский пик интенсивности. При изменении энергии интерференционное усиление сменяется взаимным ослаблением рассеянных волн и их интенсивность понижается по сравнению с двумерной дифракцией. Энергия, при которой для выбранного *hk* -рефлекса должен наблюдаться Брэгговский пик, может быть определена с помощью приведенной на рис.6,6 схемы.

При пересечении сферой Эвальда *m*-го (считая от поверхности вдоль стержня) узла обратной решетки выполняется очевидное условие

$$\left(\frac{m}{d_z} - \frac{1}{\lambda}\right)^2 + g_{hk}^2 = \frac{1}{\lambda^2},$$
(21,a)

из которого легко получается, что $\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{2d_z} \cdot \left(m + \frac{g_{hk}^2 \cdot d_z^2}{m} \right)$ (21,6) или $E_p + eV_0 = 37.6 \cdot \frac{M^2}{d_z^2}$, где $M = m + \frac{g_{hk}^2 \cdot d_z^2}{m}$. (22)

Здесь учтено, что при попадании в твердое тело энергия электронов увеличивается на eV_0 по сравнению с движением в вакууме. Величина V_0 называется внутренним потенциалом и может рассматриваться как постоянный член разложения в ряд Фурье периодического кристаллического потенциала (рис. 7). Если измерить значения E_p для нескольких Брэгговских максимумов с





различными *m* и построить эти значения в функции от M^2 , то должна получиться прямая линия, отсекающая на оси энергий отрезок, равный eV_0 . Из наклона этой прямой, кроме того, можно определить постоянную решетки d_z .

Величина g_{hk} легко вычисляется по известным параметрам двумерной решетки. Например, при косоугольной элементарной ячейке со сторонами, равными a и b, и углом α между ними:

$$g_{hk} = \frac{1}{\sin\alpha} \cdot \sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} - \frac{2hk}{ab}} \cdot \cos\alpha .$$
(23)

Для прямоугольной (а тем более, квадратной) элементарной ячейки формула существенно упрощается. Так, для грани (001) кубического кристалла

$$M = \frac{h^2 + k^2 + m^2}{m}.$$
 (24,a)

Самая простая зависимость получается для нулевого рефлекса (h = k = 0) при близком к нормальному падении первичного пучка:

$$E_p + eV_0 = 37.6 \cdot \frac{n^2}{d_z^2}$$
, где *n* - целое число (24,б)

В заключение отметим, что величина d_z может отличаться от соответствующего межплоскостного расстояния в объеме, так как поверхностные атомы не имеют соседей с одной стороны и их связь с твердым телом может быть ослаблена.

1.5. Основы поверхностной кристаллографии

Если удалить половину бесконечного трехмерного кристалла, то получится идеальная поверхность, расположение атомов на которой остается таким же, как и в объеме. В действительности, на поверхностные атомы, которые не имеют соседей с одной стороны, действуют силы, отличающиеся от сил в объеме. Под действием этих сил может происходить смещение поверхностных атомов из исходных положений в узлах объемной решетки. Если при этом эквивалентные атомы в различных элементарных ячейках смещаются одинаковым образом, то трансляционная симметрия в плоскости поверхности останется прежней, хотя структура каждой ячейки может измениться. Такой процесс называется *релаксацией поверхности*. Если же в результате перестройки поверхностных атомов меняется трансляционная симметрия, то говорят о *реконструкции поверхности*. К такому же результату может привести и нанесение на нереконструированную поверхность одного слоя инородного вещества, образующего свою собственную двумерную упорядоченную структуру.

Для описания поверхностных структур, образованных смещенными или нанесенными извне атомами, полезно представить приповерхностную область в виде двух параллельных плоскостей, верхняя из которых (мы будем в дальнейшем условно называть ее "пленка") содержит смещенные атомы, а нижняя (условное название "подложка") - атомы, находящиеся в узлах объемной решетки, т.е. является идеальной поверхностью. Основой любой классификации структуры перестроенной поверхности является соотношение между базисными векторами пленки (\mathbf{a}_1 , \mathbf{b}_1) и подложки (\mathbf{a}_0 , \mathbf{b}_0). В наиболее широко распространенной системе *обозначений Вуда* для этой цели используются отношения

$$m = \frac{a_1}{a_0}$$
 и $m = \frac{b_1}{b_0}$, (25,a)

которые, вообще говоря, могут быть и иррациональными числами. В общем случае символическое обозначение поверхностной структуры по Вуду записывается в виде

 $C(hkl) m \times n - R\alpha^{\circ} - A$, (25,6)

где *С* - материал подложки (например, Si, Mo, GaAs и т.п.),

(*hkl*) - выходящая на поверхность грань кристалла,

 $R\alpha^{\circ}$ - угол, на который нужно повернуть одну из ячеек, чтобы совместить направления обеих пар векторов трансляции, (например, $R45^{\circ}$); этот угол не указывается, если поворота не требуется, т.е. $\alpha = 0$,

А - материал пленки, указываемый только в случае отличия его от С.

Чаще всего первые два символа в обозначениях опускаются и поверхностная структура описывается просто как $(m \times n)$ с указанием, если требуется, угла поворота.

Очевидно, что подобную систему обозначений можно применять только в том случае, если углы между базисными векторами пленки и подложки одинаковы, т.е. обе решетки имеют один и тот же тип двумерной симметрии. Для подложки с прямоугольной ячейкой круг возможных применений классификации Вуда можно расширить, если в качестве $(\mathbf{a}_1, \mathbf{b}_1)$ использовать не примитивные базисные вектора и ввести обозначения $p(m \times n)$ для примитивной и $c(m \times n)$ для центрированной ячейки (Рис. 3). Часто такие обозначения используются и для квадратных ячеек, хотя в этом случае, строго говоря, симметрия ячейки пленки со структурой $c(m \times n)$ не отличается от симметрии подложки и может быть тождественно описана через примитивные вектора трансляций:

$$\left(\frac{m}{\sqrt{2}} \times \frac{n}{\sqrt{2}}\right) - \mathbf{R}45^\circ.$$

Для структур, к которым система обозначений Вуда неприменима, необходимо использовать универсальную *матричную классификацию* Парка и Маддена, которая основана на разложении базисных векторов пленки по базисным векторам подложки:

$$\mathbf{a}_1 = m_{11} \cdot \mathbf{a}_0 + m_{12} \cdot \mathbf{b}_0$$
(26,a)
$$\mathbf{b}_1 = m_{21} \cdot \mathbf{a}_0 + m_{22} \cdot \mathbf{b}_0$$

Коэффициенты разложения m_{kl} составляют квадратную матрицу M, которая полностью характеризует любую возможную поверхностную структуру на данной подложке:

$$\boldsymbol{M} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \qquad \boldsymbol{\mu} \qquad \boldsymbol{r}_1 = \boldsymbol{M} \cdot \boldsymbol{r}_0. \tag{26,6}$$

Поскольку площадь элементарной ячейки определяется векторным произведением базисных векторов, определитель этой матрицы, очевидно, равен отношению площадей двух рассматриваемых ячеек. Это позволяет провести удобную классификацию типов *поверхностных структур*:

- а) det*M* целое число и все элементы матрицы целочисленны; для таких структур, которые называются *простыми* (или когерентными), обе решетки имеют общую периодичность, причем ячейка пленки является одновременно и ячейкой совпадения; простые структуры наблюдаются в тех случаях, когда силы взаимодействия поверхностных атомов друг с другом намного меньше, чем их связь с атомами подложки.
- б) det*M* рациональное число (т.е. отношение двух целых несократимых чисел) и все элементы матрицы рациональны; это случай *нониусных* (или соизмеримых) структур, которые образуются в условиях примерного паритета между отмеченными выше силами; пленка и подложка в таких структурах также имеют общую периодичность, однако ячейка, образованная совпадающими узлами, больше по размерам, чем ячейка пленки.
- в) det*M* иррациональное число; соответствующая структура является *не-соизмеримой* (некогерентной), пленка и подложка не имеют общей периодичности; это означает, что ориентирующее воздействие подложки очень слабо и поверхностные атомы образуют свою собственную структуру, определяемую только силами взаимодействия между ними.

Для каждого из перечисленных типов поверхностных структур характерны свои особенности формирования дифракционных картин, отражающих трансляционную симметрию как пленки, так и подложки. При расшифровке этих картин полезно воспользоваться преимуществами матричной классификации и, по аналогии с (26), ввести для рассматриваемой структуры матрицу обратной решетки *М**, определяемую соотношениями

$$\mathbf{a^{*}}_{1} = m^{*}_{11} \cdot \mathbf{a^{*}}_{0} + m^{*}_{12} \cdot \mathbf{b^{*}}_{0}, \qquad (27,a)$$
$$\mathbf{b^{*}}_{1} = m^{*}_{21} \cdot \mathbf{a^{*}}_{0} + m^{*}_{22} \cdot \mathbf{b^{*}}_{0}, \qquad \text{T.e.}$$
$$M^{*} = \begin{pmatrix} m^{*}_{11} & m^{*}_{12} \\ m^{*}_{21} & m^{*}_{22} \end{pmatrix} \qquad \mathbf{u} \qquad \mathbf{g}_{1} = M^{*} \cdot \mathbf{g}_{0}. \qquad (27,6)$$

Здесь $\mathbf{g}_0 = h_0 \cdot \mathbf{a}^*_0 + k_0 \cdot \mathbf{b}^*_0$ - вектор обратной решетки подложки, а $\mathbf{g}_1 = h_1 \cdot \mathbf{a}^*_1 + k_1 \cdot \mathbf{b}^*_1$ - соответствующий вектор пленки.

Поскольку размеры элементарной ячейки пленки, как правило, больше, чем у подложки, то в обратном пространстве det M^* (а, следовательно, и элементы обратной матрицы) должны быть меньше единицы. В результате в разложении вектора \mathbf{g}_1 пленки по базисным обратным векторам подложки $\mathbf{g}_1 = h \cdot \mathbf{a}^*_0 + k \cdot \mathbf{b}^*_0$ должны появиться нецелочисленные индексы $h = (h_1 \cdot m^*_{11} + k_1 \cdot m^*_{21})$ и $k = (h_1 \cdot m^*_{12} + k_1 \cdot m^*_{22})$. Для простых и нониусных решеток эти индексы должны быть рациональными числами, поэтому соответствующие им рефлексы в дифракционной картине называются *дробными рефлексами*.

Используя соотношение (6) между векторами прямой и обратной решетки, легко показать, что матрица M^* может быть получена путем вычисления обратной транспонированной матрицы прямой решетки M. Верно и обратное соотношение, т.е.

Для иллюстрации применения матричного подхода к расшифровке дифракционных картин на рис. 8,а показана одна из возможных простых поверхностных структур на подложке с прямоугольной ячейкой и приведены обозначения этой структуры в терминах Вуда и в матричной форме.

Построение обратной решет-

Рис. 8. Одна из простых поверхностных структур:

$$c(6\times2), M = \begin{pmatrix} 3 & 1 \\ -3 & 1 \end{pmatrix}, det M=6,$$

 $M^* = \begin{pmatrix} 1/6 & 1/2 \\ -1/6 & 1/2 \end{pmatrix}$
Прямая решетка: О-атомы подложки
О-атомы пленки

б) обратная решетка: О рефлексы от пленки
 © рефлексы от подложки

ки подложки проводится по тем же правилам, что и на рис. 3, и не составляет труда. Затем по формуле (28) вычисляется матрица M^* и определяются базис-

a)

ные вектора \mathbf{a}^*_1 и \mathbf{b}^*_1 обратной решетки пленки, трансляция которых позволяет построить ожидаемую дифракционную картину от пленки (рис. 8,б). Как уже указывалось выше и как видно из рисунка, при этом рефлексы с дробными индексами принадлежат пленке, а целочисленные рефлексы - и пленке, и подложке. На практике обычно решается обратная задача - по дифракционной картине восстанавливается поверхностная структура. Порядок действий при этом полностью аналогичен с тем отличием, что сначала определяется матрица M^* , а затем по ней восстанавливается матрица M, т.е. искомая поверхностная структура.

Некоторые осложнения при расшифровке дифракционных картин от простых структур возможны В том случае, если на подложке есть по меньшей мере два эквивалентных направления, вдоль которых с равной вероятностью может формироваться структура. Подобная такая ситуация, в частности, всегда имеет место, если симметрия пленки ниже, чем у подложки (например, при образовании прямоугольной структуры на квадратной или гексагональной подложке), но может встречаться и в иных случаях. В результате вся поверхность



Рис. 9. Домены с различной ориентацией на подложке с квадратной элементарной ячейкой:

а) прямая решетка:

$$(\mathbf{a}_1, \mathbf{b}_1) - p(\sqrt{5} \times \sqrt{5}) - \mathbf{R} \ 26^{\circ}34', \ \mathbf{M} = \begin{pmatrix} 2 & -1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$$

и $(\mathbf{a}_1, \mathbf{b}_1) - p(\sqrt{5} \times \sqrt{5}) - \mathbf{R} \ 26^{\circ}34', \ \mathbf{M'} = \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 2 \end{pmatrix}$
б) обратная решетка:

$$\boldsymbol{M^{\star}} = \begin{pmatrix} 2/5 & -1/5 \\ 1/5 & 2/5 \end{pmatrix} \boldsymbol{\mathsf{M}} \quad \boldsymbol{M^{\prime\star}} = \begin{pmatrix} 2/5 & 1/5 \\ -1/5 & 2/5 \end{pmatrix}$$

разбивается на отдельные области (*домены*), имеющие одну и ту же структуру, но по-разному ориентированную по отношению к подложке. Если размеры доменов больше ширины когерентности, то интерференции между ними не происходит и результирующая дифракционная картина будет представлять наложение картин от доменов различных типов, причем интенсивность каждой из этих картин пропорциональна относительной доле поверхности, занятой соответствующим доменом. Пример подобной ситуации показан на рис. 9. Стоит отметить, что хотя приведенная в этом примере структура является простой (все индексы в матричном обозначении целочисленны), в символике Вуда она описывается иррациональными числами. Как видно из рис. 9,6, суммарная дифракционная картина от пленки, построенная по тем же правилам, что и раньше, не может быть описана с помощью одной пары примитивных трансляций. Для описания трансляционной симметрии подобных структур требуется столько пар базисных векторов, сколько имеется различных ориентаций доменов. После того, как все эти вектора найдены, расшифровка картины не представляет никакой сложности.

Описанный подход к восстановлению геометрии элементарной поверхностной ячейки основан на предположении о том, что дифракционная картина содержит только рефлексы пленки и подложки. Это не приводит к ошибкам лишь при расшифровке электронограмм от простых структур, которые и рассматривались в приведенных выше примерах. Если же поверхностная структура имеет другой тип соизмеримости с подложкой, то помимо отражения от пленки и от подложки необходимо учитывать и возможность многократного рассеяния электронов в системе пленка - подложка. На рис. 10,а приведен пример двукратного рассеяния: сначала электрон отклоняется на какой-то угол при

рассеянии в пленке, а затем отражается от подложки, причем в каждом ИЗ ЭТИХ АКТОВ ВЫПОЛНЯются условия двумерной дифракции. Результирующий луч при этом направлен точно так же, как и в случае однократной дифракции, определяемой вектором обратной решетки $\mathbf{g} =$ (29) $m \cdot \mathbf{g}_0 + n \cdot \mathbf{g}_{1}$

Иными словами, многократные отражения приводят к тому, что разрешенные направле-



Рис. 10. Влияние многократных отражений в системе пленкаподложка на геометрию дифракции:

- а) Построение Эвальда при многократном рассеянии
- б) Одномерная нониусная структура
- в) Обратная решетка этой структуры, построенная с учетом многократного отражения: - рефлексы подложки [○] рефлексы пленки - рефлексы многократных отражений

ния дифракции определяются не только векторами обратной решетки пленки и подложки, но и любой линейной комбинацией этих векторов. Для простых структур вектора **g**₀ и **g**₁ связаны целочисленными коэффициентами и выполнение условия (29), как уже отмечалось, не приводит к появлению новых рефлексов. Однако в случае нониусных структур ситуация изменяется. На рис. 10,6 показана одномерная модель подобной структуры, а на рис. 10, в - соответствующая ей обратная решетка, построенная с учетом многократного рассеяния. Геометрия этой решетки не отличается от той, которую имела бы простая структура, содержащая только заштрихованные атомы. Таким образом, невозможно отличить нониусные структуры от простых только по геометрии дифракционных картин без привлечения дополнительной информации о распределении интенсивности между различными рефлексами, или, например, о поверхностной концентрации атомов в пленке, полученной каким-либо независимым методом. В литературе можно найти немало примеров связанных с этим ошибок, когда без учета эффектов многократного рассеяния предлагались неправильные модели поверхности.



Рис. 11. Одна из возможных несоизмеримых структур и соответствующая ей дифракционная картина: а) прямая решетка б) обратная решетка

Для несоизмеримых структур наличие многократных отражений, напротив, облегчает расшифровку электронограмм. В этом случае у пленки и подложки нет совпадающих рефлексов и интенсивность картины от пленки обычно заметно ниже, чем от подложки, причем яркость рефлексов убывает с ростом

порядка дифракции (т.е. индекса *n* в (29)). В результате рефлексы однократного отражения от пленки группируются в центре экрана вокруг зеркального луча, а рефлексы многократного рассеяния образуют аналогичные картины вокруг каждого рефлекса подложки, что позволяет легко определить \mathbf{a}^*_1 и \mathbf{b}^*_1 (рис. 11). Поверхностные структуры рассматриваемого типа, как уже отмечалось, образуются обычно при адсорбции слабо взаимодействующих с подложкой ве-

ществ. С ростом концентрации адсорбата расстояния между атомами пленки плавно уменьшаются, а длина вектора \mathbf{g}_1 , наоборот, возрастает и соответствующие рефлексы удаляются от центра экрана. В то же время разностный вектор \mathbf{g}_0 - \mathbf{g}_1 при этом уменьшается по амплитуде, поэтому часть рефлексов многократного отражения будет смещаться к центру. Различное поведение разных рефлексов при увеличении степени покрытия также способствует правильной интерпретации электронограмм.

1.6. Основы кинематической теории дифракции медленных электронов

Прямой задачей низковольтной электронографии является определение структуры поверхности. Основой такого анализа является установленная выше закономерность: для упорядоченных поверхностных структур дифракционная картина является сечением обратной решетки сферой Эвальда. Как было показано, это позволяет однозначно определить форму и размеры поверхностной элементарной ячейки по геометрии картины. Вместе с тем, если поверхностные решетки имеют одинаковую элементарную ячейку, но различаются количеством, сортом и взаимным расположением атомов в этой ячейке, то их невозможно отличить описанным способом, так как угловое положение рефлексов определяется только трансляционной симметрией. Поэтому для проведения более детального структурного анализа необходимо изучать не только геометрию дифракционной картины, но и распределение интенсивности между различными рефлексами.

Связь между относительной интенсивностью рефлексов и расположением поверхностных атомов можно установить, если решить квантовомеханическую задачу о рассеянии электронных волн в заданном потенциальном поле $V(\mathbf{r})$. Решение соответствующего уравнения Шредингера в точке \mathbf{r} , находящейся вне кристалла на достаточно большом по сравнению с его линейными размерами расстоянии, обычно ищется в самосогласованном асимптотическом виде:

$$\psi_{\mathbf{S}_0,\mathbf{S}_1}(\mathbf{r}) = C_1 \cdot \left[\exp\left(2\pi i\mathbf{r}\mathbf{S}_0\right) + \frac{A(\mathbf{S}_0,\mathbf{S}_1)}{r} \cdot \exp\left(2\pi i\mathbf{r}\mathbf{S}_1\right) \right].$$
(30,a)

Здесь первое слагаемое описывает падающую плоскую волну, а второе - рассеянную сферическую волну, причем амплитуда рассеяния $A(S_0, S_1)$ дается выражением

$$A(\mathbf{S}_0, \mathbf{S}_1) = C_2 \cdot \int V(\mathbf{r'}) \cdot \psi_{\mathbf{S}_0, \mathbf{S}_1}(\mathbf{r'}) \cdot \exp(-2\pi i \mathbf{r'} \mathbf{S}_1) \cdot d^3 r'.$$
(30,6)

Интегрирование в (30,б) проводится по всей области, в которой потенциал отличен от нуля.

Выражения (30,а и б) являются интегро-дифференциальным уравнением относительно неизвестной волновой функции рассеянных электронов $\psi_{S_0,S_1}(\mathbf{r})$. В рамках наиболее простой *кинематической теории* это уравнение решают методами теории возмущений, предполагая, что

- амплитуда рассеянной волны мала по сравнению с падающей;
- падающая волна не взаимодействует с рассеянными вторичными волнами;
- рассеянная на каком-то атоме волна не испытывает повторных отражений от других атомов.

Это позволяет заменить в (30,б) точную волновую функцию $\psi_{S_0,S_1}(\mathbf{r})$ плоской волной, поскольку второе слагаемое в (30,а) считается пренебрежимо малым по сравнению с первым. В результате амплитуда рассеяния

$$A(\Delta \mathbf{S}) = C_2 \cdot \int V(\mathbf{r'}) \cdot \exp(2\pi i\mathbf{r'}(\mathbf{S}_0 - \mathbf{S}_1)) \cdot d^3 r' =$$

= $C_2 \cdot \int V(\mathbf{r'}) \cdot \exp(-2\pi i\mathbf{r'} \Delta \mathbf{S}) \cdot d^3 r'$ (31)

Рассмотренное приближение называется *первым приближением Борна*. В рамках этого приближения амплитуда рассеяния определяется Фурье-образом рассеивающего потенциала (31) и зависит только от разности волновых векторов $\Delta S = S_1 - S_0$, а не от каждого из них по отдельности. Отметим также, что квадрат модуля амплитуды рассеяния, имеющий согласно (30,а) размерность площади, по определению, совпадает с дифференциальным сечением рассеяния $d\sigma(S_0,S_1)$.

В случае упорядоченной структуры, состоящей из N+1 идентичных элементарных ячеек, можно заменить в (31) интегрирование по всей поверхности суммой интегралов по этим ячейкам, разбив радиус-вектор **r'** на две составляющих - координаты нулевого узла *n*-той ячейки **r**_n и радиус-вектор **r'**_c, проведенный из этого узла в точку интегрирования: **r'** = **r**_n + **r'**_c. Тогда

$$A(\Delta \mathbf{S}) = \sum_{n=0}^{N} \exp\left(-2\pi i(\mathbf{r}_{n}\Delta \mathbf{S})\right) \cdot C_{2} \cdot \int V_{-}(\mathbf{r'}_{c}) \cdot \exp\left(-2\pi i(\mathbf{r'}_{c}\Delta \mathbf{S})\right) \cdot d^{3}r'_{c} =$$

$$= \sum_{n=0}^{N} \exp\left(-2\pi i(\mathbf{r}_{n}\Delta \mathbf{S})\right) \cdot A_{c}(\Delta \mathbf{S}).$$
(32)

Интеграл под суммой, согласно (31), описывает амплитуду рассеяния $A_c(\Delta \mathbf{S})$ на потенциале элементарной ячейки $V_c(\mathbf{r}_c)$, зависящем от строения и состава этой ячейки и одинаковом для всех ячеек. Если учесть, что радиус-вектор \mathbf{r}_n , согласно (16), можно записать в виде $\mathbf{r}_n = u \cdot \mathbf{a} + v \cdot \mathbf{b} + w \cdot \mathbf{c}$, и ввести коэффициент ослабления электронной волны $\alpha < 1$, учитывающий ее неупругое рассеяние на каждом атомном слое при проникновении вглубь кристалла, то $A(\Delta \mathbf{S}) =$

$$= A_c \left(\Delta \mathbf{S}\right) \sum_{u=0}^{N_x} \exp\left(-2\pi i u (a\Delta S_x)\right) \sum_{v=0}^{N_y} \exp\left(-2\pi i v (b\Delta S_y)\right) \sum_{w=0}^{\infty} \alpha^w \exp\left(-2\pi i w (c\Delta S_z)\right),$$
(33)

где N_x и N_y - число периодов двумерной решетки вдоль соответствующих направлений, а каждый сомножитель является суммой соответствующей геометрической прогрессии. Проведя суммирование, получаем

$$A(\Delta \mathbf{S}) = = A_c(\Delta \mathbf{S}) \frac{1 - \exp(-2\pi i N_x a \Delta S_x)}{1 - \exp(-2\pi i a \Delta S_x)} \frac{1 - \exp(-2\pi i N_y b \Delta S_x)}{1 - \exp(-2\pi i b \Delta S_y)} \frac{1}{1 - \alpha \cdot \exp(-2\pi i c \Delta S_z)}.$$
(34)

На практике измеряется не амплитуда, а интенсивность рассеяния $I(\Delta S)$, для вычисления которой необходимо умножить выражение для амплитуды на комплексно-сопряженную величину. Выделив квадрат $A_c(\Delta S)$ и обозначив оставшуюся часть $I_0(\Delta S)$ (это так называемая интерференционная функция), после преобразований получаем

$$I(\Delta \mathbf{S}) = A(\Delta \mathbf{S}) \cdot A^* (\Delta \mathbf{S}) = (A_c(\Delta \mathbf{S}))^2 \cdot I_0(\Delta \mathbf{S}) =$$

= $\frac{\operatorname{Sin}^2(\pi i N_x a \Delta S_x)}{\operatorname{Sin}^2(\pi i a \Delta S_x)} \frac{\operatorname{Sin}^2(\pi i N_y b \Delta S_y)}{\operatorname{Sin}^2(\pi i b \Delta S_y)} \frac{(A_c(\Delta \mathbf{S}))^2}{\alpha^2 - 2\alpha \operatorname{Cos}(2\pi i c \Delta S_z) + 1}.$ (35)

Таким образом, интенсивность рассеянной волны будет максимальна в том случае, если каждый из сомножителей в (35) достигает максимума, то - есть при выполнении очевидных соотношений $a \cdot \Delta S_x = h$, $b \cdot \Delta S_y = k$ и $c \cdot \Delta S_z = l$, которые совпадают с уже рассматривавшимися ранее условиями Лауэ (13).

Вместе с тем, проведенный анализ позволил получить и новые результаты. В частности, из (35) следует, что интенсивность дифракционных рефлексов отлична от нуля не только при строгом выполнении условий Лауэ, но и в соседних областях обратного пространства. В самом деле, входящие в состав *I*₀



Рис.12. Зависимость интерференционной функции от проекций дифракционного вектора: а) на плоскость поверхности б) на нормаль к ней

функции вида

$$G(\xi) = \frac{\operatorname{Sin}^2(\pi N\xi)}{\operatorname{Sin}^2(\pi\xi)}$$
(36)

достигают максимуназываемого ма. главным и равным N^2 , при целых значениях Ę, причем ширина этого максимума обпропорциоратно нальна числу элементарных ячеек N. дающих вклад в интерференцию. Кроме того имеются и по-

бочные максимумы, составляющие 5%, 2% и менее от высоты главного (рис. 12,а).

Последний сомножитель в (35) учитывает вклад в дифракцию от нижележащих атомных плоскостей, то - есть позволяет определить положение, амплитуду и ширину Брэгговских пиков. Если доля монохроматического первичного потока, прошедшего через первый атомный слой, $\alpha = 0$, то в интерференции принимают участие только поверхностные атомы и Брэгговских пиков вообще нет. С ростом α увеличивается и число атомных плоскостей, принимающих эффективное участие в дифракции, в результате чего интенсивность отраженной волны при выполнении условий Брэгга возрастает (рис. 12,б). При отклонении от условий Брэгга, напротив, происходит интерференционное ослабление интенсивности тем более сильное, чем больше α .

Наконец, первый множитель в формуле (35) $A_c(\Delta S)$, который называется *структурной амплитудой* или *структурным фактором*, позволяет ответить на поставленный выше вопрос о том, как скажутся на виде дифракционной картины различия в структуре элементарной ячейки (то - есть в количестве, сорте и расположении составляющих ее атомов). Действуя так же, как и при выводе формулы (32), разобьем радиус-вектор \mathbf{r}_c на две составляющих: координату

а-го атома \mathbf{r}_a и радиус-вектор из центра этого атома в точку наблюдения $\mathbf{r'}_a$: $\mathbf{r'}_c = \mathbf{r}_a + \mathbf{r'}_a$ и заменим интеграл по элементарной ячейке суммой интегралов по всем *M* входящим в нее атомам:

$$A_{c}(\Delta \mathbf{S}) = \sum_{a=1}^{M} \exp\left(-2\pi i(\mathbf{r}_{a}\Delta \mathbf{S})\right) \cdot C_{2} \int V_{a}(\mathbf{r'}_{a}) \exp\left(-2\pi i(\mathbf{r'}_{a}\Delta \mathbf{S})\right) d^{3}r'_{a} =$$

$$= \sum_{a=1}^{M} \exp\left(-2\pi i(\mathbf{r}_{a}\Delta \mathbf{S})\right) \cdot A_{a}(\Delta \mathbf{S}).$$
(37)

Здесь величина $A_a(\Delta S)$, по определению, описывает в первом Борновском приближении амплитуду рассеяния на атомном потенциале и называется атомным фактором рассеяния.

Структурный фактор имеет смысл учитывать только в том случае, если остальные сомножители в (35) отличны от нуля, то - есть в направлении главных максимумов. Поэтому Δ **S** в (37) можно, в соответствии с формулой (20), заменить на вектор обратной решетки. Обозначив через x_a , $y_a z_a$ относительные (выраженные в единицах *a*, *b* и *c* соответственно) координаты атома в элементарной ячейке и используя соотношение (19), получаем

$$A_c(\Delta \mathbf{S}) = \sum_{a=1}^{M} \alpha^{z_a} \cdot \exp\left(-2\pi i(hx_a + ky_a + lz_a) \cdot A_a(\Delta \mathbf{S})\right).$$
(38)

Рассмотрим для примера прямоугольную гранецентрированную ячейку, содержащую 4 одинаковых атома с координатами

$$x_{a0} = 0, y_{a0} = 0, z_{a0} = 0;$$
 $x_{a1} = \frac{1}{2}, y_{a1} = \frac{1}{2}, z_{a1} = 0;$
 $x_{a2} = \frac{1}{2}, y_{a2} = 0, z_{a2} = \frac{1}{2};$ $x_{a3} = 0, y_{a3} = \frac{1}{2}, z_{a3} = \frac{1}{2};$

для которой

$$A_{c}(\Delta \mathbf{S}) =$$

$$= \left(1 + \exp\left(-\pi i(h+k) + \alpha^{0.5} \exp\left(-\pi i(h+l)\right) + \alpha^{0.5} \exp\left(-\pi i(k+l)\right)\right) \cdot A_{a}(\Delta \mathbf{S})^{-1}$$

Очевидно, что это выражение достигает максимума, равного $2 \cdot (1+\alpha^{0.5}) \cdot A_a$, в том случае, когда все индексы имеют одинаковую четность. Если *h* четное, а *k* нечетное (или наоборот), то $A_a=0$, то - есть происходит полное гашение рефлекса. Наконец, для рефлексов, у которых *h* и *k* имеют одинаковую четность, а *l* - противоположную, амплитуда рассеяния имеет промежуточное значение $A_c=2 \cdot (1-\alpha^{0.5}) \cdot A_a$. Таким образом, наличие в элементарной ячейке нескольких атомов приводит не к появлению новых рефлексов (по сравнению с содержащей один атом примитивной ячейкой), а к усилению или ослаблению интенсивности отдельных рефлексов. Поэтому при проведении полного структурного анализа поверхности необходимо измерять интенсивность рефлексов при разных энергиях и различных углах рассеяния. Эти данные сравнивают затем с результатами расчетов интенсивности рефлексов ДМЭ от исследуемого объекта, проведенных при различных априорных расположениях атомов на поверхности, и выбирают такую структурную модель, для которой согласие теории и эксперимента наилучшее.

Отметим в заключение, что рассмотренная кинематическая теория дает правильное качественное описание дифракции, но не может претендовать на количественные оценки, так как из-за сильного взаимодействия медленных электронов с веществом не выполняются условия применимости методов теории возмущений и первого приближения Борна. Поэтому для получения более корректных количественных результатов используется *динамическая теория дифракции*, учитывающая возможность многократного рассеяния электронных волн, для каждой из которых решается соответствующее уравнение Шредингера (обычно путем численного интегрирования).

1.7. Влияние дефектов на картины ДМЭ

При рассеянии идеальной плоской волны на идеальной же бесконечной решетке все сомножители в интерференционной функции I_0 вырождаются в дельта-функции, то - есть дифракция будет наблюдаться только при строгом выполнении условий Лауэ. В реальных электронографах электронный пучок имеет некоторый энергетический разброс ΔE и угловую расходимость $\Delta \varphi$, вызванную конечными размерами катода и несовершенством фокусировки. Такой поток уже не является плоской волной и должен описываться волновым пакетом конечной протяженности. Проекция этого волнового пакета на поверхность L_c называется обычно *шириной когерентности* и определяет максимальный размер участка двумерной решетки, вносящего вклад в образование дифракционной картины.

Неопределенность импульсов Δp_1 , связанная с энергетическим разбросом, может быть найдена из очевидного соотношения

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{2p \cdot \Delta p_1}{2m_e} \cdot \frac{2m_e}{p^2} = \frac{2\Delta p_1}{p}.$$
 (39,a)

Если все электроны падают на поверхность под одним и тем же углом φ (рис. 13,а), то проекция Δp_1 на плоскость поверхности равна

$$\Delta p_{1x} = \Delta p_1 \cdot \sin \varphi = p \cdot \frac{\Delta E}{2E} \cdot \sin \varphi = \frac{h}{\lambda} \cdot \frac{\Delta E}{2E} \cdot \sin \varphi.$$
(39,6)

С другой стороны, если все электроны имеют одинаковую энергию, но падают на поверхность под различными углами, то также возникает неопределенность в импульсе Δp_2 (рис. 13,б), а) б) проекция которой на поверхность составляет

$$\Delta p_{2x} = \Delta p_2 \cos \varphi = p \Delta \varphi \cdot \cos \varphi = \frac{h}{\lambda} \Delta$$
(39,B)

Результирующая неопределенность в импульсе получается путем статистического сложения составляющих



Рис. 13. Оценка неопределенности импульса электронов

$$\Delta p_x = \sqrt{\Delta p_{x1}^2 + \Delta p_{x2}^2} \,. \tag{40}$$

Используя соотношение неопределенностей $\Delta p_x L_c = h$, получаем окончательное выражение для ширины когерентности

$$L_{c} = \frac{\lambda}{\sqrt{\left(\frac{\Delta E}{2E}\right)^{2} \cdot \operatorname{Sin}^{2} \varphi + \Delta \varphi^{2} \cdot \operatorname{Cos}^{2} \varphi}} \quad (41)$$

Разброс энергий электронов для типичных электронных пушек составляет примерно 0.1 эВ, а угловой разброс скоростей $\Delta \varphi$, который обычно играет определяющую роль, равен ~0.01 рад. При таких параметрах ширина когерентности составляет примерно 100 Е для длины волны 1 Е. Невысокое значение ширины когерентности у современных электронографов приводит к тому, что эти приборы малочувствительны к крупномасштабным несовершенствам структуры поверхности. Вполне удовлетворительные дифракционные картины часто получаются от таких кристаллов, на поверхности которых явно видны различного рода неровности. Важно лишь, чтобы эта поверхность имела достаточное число участков, которые имеют совершенную структуру в масштабе ширины когерентности. Это и дает основания утверждать, что метод ДМЭ - это метод изучения атомной структуры, а не топографии поверхностей.

Еще одно отличие от идеальных условий, влияющее на интенсивность дифракционных рефлексов, связано с тепловыми колебаниями атомов относительно положения равновесия, период которых значительно больше времени взаимодействия электрона с решеткой. Поэтому регистрируемая дифракционная картина является усредненным по времени результатом рассеяния многих электронов на решетке, пребывающей в различных мгновенных состояниях. Для описания такого рассеяния в кинематическом приближении разложим радиус-вектор \mathbf{r}_a , описывающий координаты *a*-го атома в данный момент времени, на две составляющих - координаты состояния равновесия \mathbf{r}_{a0} и малое смещение $\Delta \mathbf{u}_a$ относительно этого состояния: $\mathbf{r}_a = \mathbf{r}_{a0} + \Delta \mathbf{u}_a$. Тогда, домножая амплитуду рассеяния на комплексно сопряженную величину, получаем для интенсивности рассеяния на N_a атомах

$$I(\Delta \mathbf{S}) = \sum_{a=1}^{N_a} \sum_{a'=1}^{N_a} A_a A_{a'} \exp\left(-2\pi i (\mathbf{r}_{a0} - \mathbf{r}_{a'0}) \Delta \mathbf{S}\right) \cdot \exp\left(-2\pi i (\Delta \mathbf{u}_a - \Delta \mathbf{u}_{a'}) \Delta \mathbf{S}\right).$$
(42)

Первый экспоненциальный сомножитель в этой формуле не зависит от времени, поэтому среднее следует брать только по второй экспоненте. Проведем такое усреднение, разложив эту экспоненту в ряд Тэйлора и обозначив для удобства $2\pi(\Delta \mathbf{u}_a - \Delta \mathbf{u}_{a'})\Delta \mathbf{S} = \rho_a$:

$$<\exp(-i\rho_{a}) >= 1 - i < \rho_{a} > -\frac{<\rho_{a}^{2}>}{2!} + \frac{i < \rho_{a}^{3}>}{3!} + \frac{<\rho_{a}^{4}>}{4!} - \dots =$$

$$= 1 - \frac{<\rho_{a}^{2}>}{2!} + \frac{<\rho_{a}^{4}>}{4!} - \dots$$
(43)

Здесь использовано предположение о равновероятности смещений атома во всех направлениях, в результате чего все нечетные степени разложения при усреднении обращаются в нуль.

Отметим, что первые два слагаемых в формуле (43) совпадают с разложением в ряд Тэйлора функции $\exp\left(-\frac{<\rho^2>}{2}\right)$, что позволяет приближенно за-

писать
$$I(\Delta \mathbf{S}) = \sum_{a=1}^{N_a} \sum_{a'=1}^{N_a} A_a A_{a'} \exp\left(-2\pi i(\mathbf{r}_{a0} - \mathbf{r}_{a'0})\Delta \mathbf{S}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\rho_a^2}{2}\right).$$

(44)

Можно показать, что, если считать тепловые колебания гармоническими, то это приближенное равенство становится тождеством. Очевидно также, что ρ_a не равно нулю только в том случае, когда скалярное произведение $(\Delta \mathbf{u}_a - \Delta \mathbf{u}_{a'}) \Delta \mathbf{S} \neq 0$, то - есть разность смещений *a*-го и *a'*-го атомов имеет отличную от нуля компоненту в направлении дифракционного вектора $\Delta \mathbf{S}$. Если все атомы решетки одного сорта, а их отклонения совершенно независимы, как это имеет место при случайных смещениях, то для $a \neq a'$

$$\frac{\rho_a^2}{2} = \Delta S^2 \cdot \frac{\left(<\Delta u_{aS}^2 > -2 < \Delta u_{aS} \Delta u_{a'S} > + <\Delta u_{a'S}^2 >\right)}{2} = \Delta S^2 \cdot <\Delta u_S^2 >.$$
(45)

Здесь учтено, что среднеквадратичные смещения в направлении дифракционного вектора для всех атомов одинаковы $\langle \Delta u_{aS}^2 \rangle = \langle \Delta u_{a'S}^2 \rangle = \langle \Delta u_S^2 \rangle$, а средние смещения в этом направлении $\langle \Delta u_{aS} \rangle = \langle \Delta u_{a'S} \rangle = 0$. При a=a' обе экспоненты в (44) равны единице и суммирование дает $N_a \cdot A_a^2$. Выделив этот член и обозначив $\Delta S^2 \cdot \langle \Delta u_S^2 \rangle = 2M$, окончательно получаем

$$I(\Delta \mathbf{S}) = A_a^2 \{ N_a (1 - \exp(-2M)) + \exp(-2M) \sum_{a=1a'=1}^{N_a} \exp(-2\pi i (\mathbf{r}_{a0} - \mathbf{r}_{a'0}) \Delta \mathbf{S}) \} = A_a^2 N_a (1 - \exp(-2M)) + \exp(-2M) \cdot I_0 (\Delta \mathbf{S}),$$
(46)

где $I_0(\Delta \mathbf{S}) = \sum_{a=1}^{N_a} \sum_{a'=1}^{N_a} A_a^2 \exp\left(-2\pi i(\mathbf{r}_{a0} - \mathbf{r}_{a'0})\Delta \mathbf{S}\right) -$ по определению, интенсив-

ность рассеяния на идеальной решетке, а учитывающий тепловые колебания множитель exp(-2*M*) называется фактором Дебая-Уоллера. Первое слагаемое в (46) описывает диффузный фон, возникающий при независимом рассеянии электронов на каждом из атомов решетки, а второе - результат интерференции электронных волн на этой решетке. Видно, что с ростом температуры в результате усиления тепловых колебаний интенсивность рефлексов уменьшается, а интенсивность фона возрастает, причем этот эффект проявляется тем сильнее, чем больше абсолютное значение дифракционного вектора, то - есть чем выше энергия электронов и чем больше угол рассеяния. По этой причине уже при комнатной температуре для большинства кристаллов дифракционные рефлексы становятся не отличимыми от фона, начиная с энергий 600 - 700 эВ.

Помимо тепловых колебаний и неидеальности электронного потока на характер дифракционной картины могут оказывать существенное влияние и различного рода дефекты кристаллической структуры, приводящие к нарушению трансляционной симметрии. Простейшими из таких дефектов являются точечные дефекты, то - есть устойчивые смещения части атомов из положения равновесия, например, в результате радиационного повреждения. Если эти смещения малы и статистически независимы, то они влияют на интенсивность картины так же, как и тепловые колебания, с той разницей, что усреднение в этом случае надо проводить не по времени, а по облучаемой электронами поверхности. Возможно однако, что атомы удаляются из положений равновесия на значительные расстояния, например, переходят из узлов решетки в междоузлия. Для дефектов такого типа уже нельзя считать, что в результате усреднения все нечетные степени разложения (43) обратятся в ноль. Поэтому в выражении для интенсивности рефлексов появится множитель, аналогичный структурному фактору (38), который содержит усредненные по поверхности координаты смещенных атомов и может приводить к усилению или ослаблению интерференции при определенных энергиях и углах рассеяния. Кроме того, в этом случае из-за наличия в решетке вакансий атомный фактор рассеяния А_а на различных узлах будет разным. Если распределение вакансий является случайным, то в сумме (44) можно для $a \neq a'$ заменить $A_a A_{a'}$ средним по всем узлам значением $<\!\!A_a\!A_a\!\!>=<\!\!A_a\!\!>=<\!\!A_a\!\!>=<\!\!A^2$. Для $a=\!\!a'$ среднее значение $<\!\!A_a\!A_a\!\!>=<\!\!A^2\!\!>$. В общем случае

$$<\!\!A_a A_a > = <\!\!A >^2 + \delta_{aa''} (<\!\!A^2 > - <\!\!A >^2)$$
 (47)

При подстановке этого выражения в формулу (44) помимо обычного интерференционного члена со средним значением атомного фактора появится добавочное слагаемое $N_a \cdot (\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2)$, описывающее однородный фон, не зависящий от ΔS . Этот фон исчезает, если все A_a идентичны, и, напротив, становится тем интенсивнее, чем больше в решетке вакансий. В реальных ситуациях, однако, только очень сильные изменения в случайном распределении A_a дают измеримые результаты. Действительно, если, например, половина узлов решетки имеет $A_a=1$, а другая половина - $A_a=2$, то, как показывают элементарные оценки, в фон переходит всего 10% общей интенсивности. С другой стороны, если поверхностная структура является не упорядоченной, то - есть все атомы расположены в ней случайным образом, то при подсчете суммы (44) для любой разности (\mathbf{r}_{a0} - \mathbf{r}_{a0}) найдется равная ей, но противоположно направленная. В результате сумма для $a \neq a'$ обращается в ноль и остается только некогерентный фон с интенсивностью, равной $A_a^2 N_a$.

Еще один часто встречающийся тип дефектов связан с наличием на поверхности участков (*доменов*) с различной кристаллической структурой. Если размеры этих участков больше ширины когерентности, то каждый из них даст свою дифракционную картину, интенсивность которой будет пропорциональна общей доле поверхности, приходящейся на соответствующие участки. Пример дефектов такого рода обсуждался ранее (см. рис. 9).

Характер дифракционной картины может существенно измениться и в том случае, если изучаемая поверхностная структура принадлежит одной и той же кристаллографической грани, но состоит из более или менее регулярного набора отдельных упорядоченных участков, линейные размеры которых меньше ширины когерентности (атомные ступеньки, террасы, доменные структуры). Результирующая дифракционная картина от такого рода дефектов получается путем сложения не интенсивностей, а амплитуд электронных волн, рассеянных различными участками, то - есть зависит от возможной интерференции этих волн. Подобные структуры можно описать через свертку двух типов трансляционной симметрии: периодического расположения атомов в пределах каждого участка и периодического (или близкого к нему) повторения самих участков на поверхности.

Согласно теореме о свертке, интенсивность суммарной дифракционной картины будет определяться произведением интенсивностей дифракции на каждом из этих пространственных периодов. На рис. 14,а показана одномерная модель одной из возможных структур такого типа, состоящая из бесконечного повторения одинаковых атомных цепочек, каждая из которых содержит *m* атомов с межатомным расстоянием *a* и имеет длину $L = ma + \delta$. В соответствии с формулой (35), суммарная интерференционная функция должна описываться выражением

$$I(\Delta \mathbf{S}) = (A_a(\Delta \mathbf{S}))^2 I_1(\Delta \mathbf{S}) I_2(\Delta \mathbf{S}) = (A_a(\Delta \mathbf{S}))^2 \frac{\operatorname{Sin}^2(\pi i m a \Delta S_x)}{\operatorname{Sin}^2(\pi i a \Delta S_x)} \frac{\operatorname{Sin}^2(\pi i n L \Delta S_x)}{\operatorname{Sin}^2(\pi i L \Delta S_x)}.$$
(48)

Здесь N - общее число атомных цепочек. При $N \to \infty$ последний сомножитель в формуле вырождается в соответствующую дельта-функцию. Если отно-

шение $\frac{L}{a}$ целочисленно, то - есть δ равна целому числу периодов a, то все цепочки рассеивают электроны синфазно и дифракционная картина будет точно такой же, как и в случае одной такой цепочки бесконечной длины (левая часть рис. 14,а).



Рис. 14. Одномерные модели различных поверхностных дефектов и соответствующие им обратные решетки:а) антифазные домены б) атомные ступеньки в) террасы г) фасетки

Если же это условие не выполняется, например, если δ кратна половине периода *a* (правая часть того же рисунка), то рассеяние на части цепочек при любой энергии первичных электронов будет происходить в противофазе и в результате интерференции вместо каждого нечетного рефлекса появится два новых с меньшей интенсивностью и расстоянием между ними, обратно пропорциональным длине цепочки.

Несколько иной тип доменной структуры, который можно анализировать сходным образом, это ступенчатые поверхности, часто возникающие при сколе или резке кристалла под небольшим углом к плотноупакованной грани. Такие поверхности состоят из регулярного повторения параллельных площадок (террас) с одинаковой атомной структурой, смещенных друг относительно друга по вертикали на одно или несколько межплоскостных расстояний. Идеализированная одномерная модель подобной поверхности показана на рис. 14,6. В этом случае также имеется два пространственных периода (a и L), но, в отличие от предыдущего, соответствующие вектора трансляций направлены под углом друг к другу. Как следствие, и стержни двух обратных решеток пересекаются под тем же углом, причем точки пересечения совпадают с узлами трехмерной обратной решетки кристалла, которые соответствуют выполнению условий синфазной дифракции для всех без исключения атомов твердого тела. Результирующая интенсивность по-прежнему определяется произведением интенсивностей дифракции на двух упомянутых периодических структурах и поэтому будет отлична от нуля лишь в окрестностях этих узлов. Размеры разрешенных для дифракции областей обратного пространства, ограниченные на рис. 14,6 пунктирными линиями, определяются шириной главных максимумов интерференционной функции для отдельной террасы, т.е. обратно пропорциональны линейным размерам террасы *L*. В результате стержни наклонной обратной решетки оказываются промодулированными по длине, как это показано на рисунке, где толщина стержня условно принята за меру интенсивности. Построение Эвальда для такой системы показывает, что при изменении энергии электронов для всех рефлексов происходит поочередное превращение из одиночного в расщепленный на два и наоборот, причем интенсивность расщепленных рефлексов не одинакова и меняется с энергией.

Еще один случай ступенчатой поверхности, схематически изображенный на рис. 14,в, может встречаться в пленочных системах, когда около половины поверхности занято адсорбатом. Такие поверхности описываются сверткой уже не двух, а трех пространственных периодов. Первые два из них, как и раньше, связаны с периодическим расположением атомов внутри каждой террасы и с регулярным повторением самих террас, а третий обусловлен тем, что соседние террасы смещены друг относительно друга по вертикали на расстояние d. Поскольку при этом в интерференции участвуют только две атомные плоскости, то, используя формулу (35), можно легко показать, что распределение интенсивности вдоль стержней двумерной обратной решетки, проходящих через узлы трехмерной, будет определяться интерференционной функцией вида $\cos^2(\pi d\Delta S_z)$, а вдоль соседних стержней - функцией $\sin^2(\pi d\Delta S_z)$. В результате при изменении энергии электронов каждый рефлекс будет расщепляться уже не на два, а на три рефлекса переменной интенсивности.

Если сфера Эвальда при наличии обоих типов ступенек пересекает узлы трехмерной обратной решетки (как, например, сфера1 на рис. 14,6 и 14,в пересекает стержень 10), то наблюдаются единичные острые рефлексы такие же точно, как и для гладкой поверхности. Определив энергии, при которых это происходит, можно с точностью до нескольких процентов оценить среднюю высоту атомных ступенек.

Подобное поведение характерно и для других возможных дефектов такого же типа. Выяснив. какие рефлексы И при каких энергиях расщепляются на несколько новых, можно идентифицироконкретный вать ТИП этих дефектов, а по величине расщепления судить об их средних размерах.

В качестве примера на рис.15. приведена



Рис. 15. Структура с антифазными доменами: а) модель поверхности; домены II и III антифазны домену I, а домен IY синфазен

б) дифракционная картина при наличии доменов II и III в равной концентрации

часто встречающаяся доменная структура с(2×2) на грани (100) кубического кристалла. Легко убедиться что домены I, II и I, III соответствуют правой части

рис. 14,а, т.е. являются антифазными. Домены I и IY, напротив, рассеивают электроны синфазно и не должны вызывать расщепления рефлексов. Наличие двух взаимно перпендикулярных противофазных границ, показанных на рисунке пунктиром, приводит к тому, что на дифракционной картине при любой энергии вместо рефлексов с полуцелочисленными индексами появится две пары рефлексов равной интенсивности.

Особой разновидностью дефектов, которые также можно идентифицировать методом ДМЭ, является фасетирование поверхности, приводящее к возникновению трехмерных поверхностных образований ("пирамид" или ямок травления), каждое из которых огранено тремя или четырьмя эквивалентными плоскостями. Причиной такого поведения является термодинамическая неустойчивость исходной плоской поверхности, в результате чего при термической или химической обработке может оказаться более энергетически выгодным образование фасеток граней с более низкой поверхностной свободной энергией. Каждая система таких фасеток наклонена под определенным углом к исходной поверхности (рис. 14,г) и образует в обратном пространстве свою систему стержней, перпендикулярных плоскости фасеток и отражающих условия синфазного рассеяния на соответствующей двумерной решетке. Очевидно, что стержни от разных фасеток должны пересекаться в узлах трехмерной обратной решетки, так как в этих точках все атомы кристалла дают вклад в синфазное рассеяние независимо от того, на какой кристаллографической плоскости они находятся. Если сфера Эвальда пересекает такие узлы, то вид дифракционной картины будет точно таким же, как и для плоской поверхности, а яркость рефлексов будет максимальной. Однако, если условие Брэгга не соблюдается, каждый тип выходящих на поверхность граней даст свою систему рефлексов. При увеличении энергии электронов эти рефлексы будут стягиваться к зеркально отраженным от соответствующих граней лучам, в результате чего разные рефлексы будут двигаться в различных направлениях (в том числе и поперек экрана). В отличие от этого, для плоской поверхности при нормальном падении все рефлексы будут смещаться с ростом энергии по радиусам к центру экрана (рис. 14, г). Поэтому наличие аномально движущихся рефлексов однозначно свидетельствует о фасетировании поверхности, а анализ геометрии дифракционной картины при различных энергиях позволяет определить, какие кристаллографические грани выходят при этом на поверхность.

Таким образом, наблюдая картины ДМЭ при различных энергиях можно не только определить основные параметры двумерных упорядоченных структур, но и оценить характер и степень их дефектности.

2. УКАЗАНИЯ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ НА НИЗКОВОЛЬТНОМ ЭЛЕКТРОНОГРАФЕ

2.1. Цель работы

Целью работы являются теоретическое и практическое знакомство с одним из современных методов диагностики поверхности - методом дифракции медленных электронов (ДМЭ). В процессе подготовки к работе и при ее выполнении студенты должны:

- получить общие теоретические представления об основах и возможностях метода ДМЭ;
- получить навыки практической работы на низковольтном электронографе;
- научиться определять геометрию и размеры элементарной ячейки поверхностной кристаллической решетки по экспериментальным электронограммам;
- научиться оценивать объемные параметры кристаллической структуры по зависимости интенсивности рефлексов от энергии электронов.

2.2. Программа работы

Работа состоит из двух частей - самостоятельного изучения теоретических основ метода ДМЭ и проведения измерений на низковольтном электронографе. Для допуска к экспериментальной части работы необходимо получить зачет по теоретическому материалу. Результаты измерений и их анализ оформляются в виде отчета.

Разделы для самостоятельного изучения:

- условия дифракции медленных электронов на двумерной поверхностной кристаллической решетке;
- двумерная обратная решетка и построение Эвальда;
- конструкция и параметры низковольтного электронографа;
- условия дифракции медленных электронов на трехмерной решетке;
- основы кинематической теории ДМЭ, внутренний потенциал твердого тела.

Контрольные вопросы :

1. Какие условия интерференционного усиления волн при отражении медленных электронов от двумерной и трехмерной решетки?

- 2. Что такое индексы Миллера и как они определяются ?
- 3. Что такое обратная решетка и как ее построить?
- 4. Какими свойствами обладает вектор обратной решетки?
- 5. Как с помощью сферы Эвальда определить направления дифракционных рефлексов?
- 6. Нарисуйте схему конструкции электронографа и объясните назначение сеток.
- 7. Как определить постоянную электронографа?
- 8. Чем различается дифракция на двумерной и на трехмерной решетке?
- 9. Изобразите построение Эвальда с учетом объемного характера дифракции.
- 10. Что такое атомный фактор рассеяния, структурный фактор кристаллической решетки?
- 11. Как определить значение внутреннего потенциала исследуемого кристалла?
- 12. Как будет меняться вид дифракционной картины в процессе адсорбции чужеродных атомов, если: а) адсорбция происходит неупорядоченно? б) атомы строят упорядоченные структуры на поверхности образца? в) адатомы на поверхности формируют упорядоченные структуры, не параллельные плоскости монокристалла (например, пирамиды)?

Экспериментальная часть работы включает:

- знакомство со схемой прибора, способами изменения энергии, тока и фокусировки пучка первичных электронов и мерами безопасности при работе с электронографом;
- приобретение навыков получения дифракционных картин на коллекторе анализатора при разных параметрах первичного пучка электронов;
- измерение постоянной электронографа по серии дифракционных картин грани (100) монокристалла Мо;
- определение внутреннего потенциала монокристалла Мо из зависимости интенсивности рефлексов от энергии электронов

2.3. Порядок выполнения экспериментальной части работы

Практическое изучение ДМЭ проводится при нормальном падении первичного пучка электронов на (100) грань монокристалла Мо. Кристаллическая решетка Мо - объемно-центрированная кубическая с постоянной решетки *d* =3,14 Е.

Описание лабораторного стенда

Работа проводится на специальном лабораторном стенде, блок-схема которого приведена на рис. 16. Дифракционные картины формируются в низковольтном стеклянном электронографе с люминесцентным экраномколлектором и регистрируются со стороны образца через оптическое окно.

Рабочий электронный луч формируется с помощью стандартной электронной пушки, которая содержит:

- накаливаемый термоэлектронный катод, запитанный от специального стабилизированного источника; тумблер включения тока накала выведен на лицевую панель стенда;
- модулирующий электрод, предназначенный для управления током электронного пучка, т.е. яркостью дифракционной картины; регулировки величины и полярности потенциала модулятора по отношению к катоду также выведены на лицевую панель;
- фокусирующий электрод, обеспечивающий требуемую фокусировку электронного пучка; о качестве фокусировки можно судить по четкости дифракционной картины, а ее регулировка осуществляется с помощью специального потенциометра фокус, изменяющего потенциал фокусирующего электрода по отношению к катоду;
- две пары отклоняющих пластин, позволяющие перемещать электронный луч в двух взаимно перпендикулярных направлениях; на лицевую панель выведены регулировки отклоняющих напряжений и индикаторы их величины и полярности;
- анод с цилиндрическим "носиком" для вывода электронного пучка из пушки сквозь коллекторную систему; на анод по отношению к катоду может подаваться одно из пяти значений ускоряющего напряжения в диапазоне 100 -500 В, выбираемое с помощью переключателя анод.

При наблюдении электронограмм необходимо в широких пределах изменять энергию электронов, сохраняя постоянными ток, фокусировку и положение пучка на мишени. Это достигается благодаря работе пушки в режиме с послеускорением, в котором вышедшие из пушки электроны дополнительно ускоряются (или тормозятся) до требуемой энергии в пространстве между анодом и образцом. Энергия электронов E_p определяется только разностью потенциалов между катодом и образцом, задаваемой от специального источника энергия с грубой и плавной регулировкой, и не зависит от потенциалов остальных электродов.



Рис.16. Блок схема измерительной лабораторной установки.

В то же время при изменении энергии потенциалы всех электродов пушки по отношению к катоду, а, следовательно, и условия формирования электронного потока, не меняются. Недостатком подобной схемы является возможность расфокусировки и смещения как первичного, так и рассеянных электронных пучков при слишком сильных электрических полях вблизи образца. Поэтому в процессе измерений по мере увеличения энергии электронов необходимо периодически повышать и ускоряющее напряжение на пушке так, чтобы разность потенциалов между анодом и образцом не превышала по абсолютной величине 100 -150 В.

Коллекторная система электронографа включает в себя

- первую сетку для создания у мишени дрейфового пространства; эта сетка соединена с мишенью, в цепь которой включен микроамперметр - индикатор тока первичного пучка;
- тормозящую сетку, пропускающую к коллектору только когерентную составляющую рассеянных электронов; потенциал этой сетки по отношению к катоду регулируется с помощью источника фон;
- непрозрачный коллектор с нанесенным на внутреннюю поверхность слоем катодолюминофора, на который подается положительный потенциал от высоковольтного источника коллектор.

Блок мишени снабжен специальным подогревателем, позволяющим при необходимости проводить термическую очистку образца в вакууме. Регулировка тока накала подогревателя осуществляется переключателем на передней панели.

Определение постоянной электронографа

Для определения размеров элементарной ячейки поверхностной кристаллической решетки необходимо знать постоянную увеличения электронографа. На практике имеют дело не с дифракционными картинами, а с их фотографиями, снятыми в широком диапазоне энергии электронов E_p . Для экономии времени преподаватель выдает 8-9 готовых фотографий - картин ДМЭ, которые пронумерованы в порядке возрастания энергии. Студенты должны получить идентичные картины ДМЭ на электронографе и измерить интервал энергии первичных электронов, при которых они получаются. На фотографиях надо определить порядок дифракции, т. е. индексы рефлексов, измерить R^* - радиус экрана и X_{01} - расстояние от нулевого рефлекса до рефлекса (01). Непосредственно измерить X_{01} в данном случае невозможно, так как при нормальном падении электронного пучка на мишень рефлекса (00) не видно. Поэтому следует воспользоваться тем, что расстояние между любыми двумя рефлексами с одинаковыми индексами k или l кратно X_{01} . Так как при фотографировании возможны искажения дифракционной картины, измерения целесообразно провести в двух взаимно перпендикулярных направлениях. При несовпадении вычисленных значений в результате двух измерений, надо провести третье контрольное измерение по другой паре рефлексов и вычислить X_{01cp} . Результаты измерений заносятся в таблицу 1.

			Т	Габлица	1
№ фотографии	Е _{ртіп} эВ	Е _{ртах} эВ	Х ₀₁ мм	$(R^*/X_{01})^2$	
1					
2					
3					

Измерив R^* , X_{01} и определив E_p для всех фотографий, следует построить зависимость $(R^*/X_{01})^2 = f(E_p)$, из наклона которой определить R/R^* (формула 12) и вычислить $R\lambda/R^*$ - приведенную постоянную электронографа для E_p =150 эВ.

Определение внутреннего потенциала твердого тела

При выполнении этого задания необходимо экспериментально определить значения E_p , при которых интенсивность двух заданных преподавателем рефлексов (*hk*) (например, (02) и (11)) максимальна. Для уточнения порядка дифракции наблюдаемых Брэгговских максимумов необходимо предварительно (в процессе домашней подготовки) рассчитать по формуле (22) их ожидаемые энергии $E_p + eV_0$ во всем изучаемом диапазоне E_p (до 600 эВ) и занести результаты расчета в таблицу 2.

Поскольку, согласно формуле (22), для разных *hk*-рефлексов значения E_p , при которых наблюдаются Брэгговские максимумы, линейно зависят от M^2 , то для определения eV_0 необходимо в координатах (E_p)_{эксп}= $f(M^2)$ провести через экспериментальные точки прямую линию с наклоном, который определяется

Таблица 2

(<i>hk</i>)	т	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	M^2												
	$E_p + eV_0$ (расчет)												
	<i>Е</i> _{<i>p</i>} (экспер.)												
	M^2												
	$E_p + eV_0$ (расчет)												
	<i>Е_р</i> (экспер.)												

постоянной решетки Мо d = 3,14 Е. Отрезок, отсекаемый этой прямой на оси энергий, дает искомое значение внутреннего потенциала.

2.4. Содержание отчета

Отчет о проделанной работе должен включать:

- постановку задачи и основные рабочие формулы;
- схему конструкции электронографа и построение сферы Эвальда (рис. 5);
- табл. 1 и график зависимости $(R^*/X_{01})^2 = f(E_p)$ на миллиметровке;
- вычисленное значение приведенной постоянной электронографа $R \cdot \lambda / R^*$ для $E_p = 150$ эВ;
- табл. 2 и график зависимости (E_p)_{эксп}= $f(M^2)$;
- вычисленное значение eV_0 ;
- выводы и заключение.

Список литературы

- 1. Спектроскопия поверхности и дифракция электронов при исследовании поверхности твердых тел / В.Ф.Кулешов, Ю.А.Кухаренко, С.А.Фридрихов и др. - М.; Наука, 1985. - 290 с.
- 2. Применение электронной спектроскопии для анализа поверхности: Пер. с англ./ Ж.Д.Карет, Б.Фейербахер, Б.Фитон и др. Под ред. Х.Ибаха. Рига: Зинатне, 1980, 315 с.
- Вудраф Д., Делчар Т. Современные методы исследования поверхности: Пер. с англ. М.: Мир, 1989, - 564 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
1. Основные представления о методе ДМЭ	5
1.1. Общие положения	5
1.2. Двумерная обратная решетка и построение Эвальда	6
1.3. Конструкция и параметры низковольтного электронографа	10
1.4. Дифракция медленных электронов на трехмерной решетке	12
1.5. Основы поверхностной кристаллографии	16
1.6. Основы кинематической теории дифракции медленных электронов.	23
1.7. Влияние дефектов на картины ДМЭ	28
2. Указания по выполнению лабораторной работы на низковольтном электрон-	ографе37
2.1. Цель работы	37
2.2. Программа работы	37
2.3. Порядок выполнения экспериментальной части работы	38
2.4. Содержание отчета	43
Список литературы	43

АНДРОНОВ Александр Николаевич ПРОНИНА Наталья Алексеевна

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ МЕТОДОМ ДИФРАКЦИИ МЕДЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ (ДМЭ)

Редактор О.Е. Новожилова Технический редактор А.И. Колодяжная Сводный темплан 1997 года Лицензия ПР № 020593 от 09.07.92.

Подписано в печать	Форм	мат 60х84/16.	Бумага тип. 3.
Печать офсетная. Усл. печ	. Л.	Учизд.л.	Тираж 100 экз.
Заказ		C136	

Санкт-Петербургский государственный технический университет Издательство СПбГТУ.

Адрес университета и издательства: 195251,

Санкт-Петербург, Политехническая, 29.