

05:11

Новые возможности нанодиагностики структуры поверхности с помощью стоячих рентгеновских волн в условиях непрерывного резонансного комбинационного рассеяния рентгеновского излучения

© И.А. Зельцер, С.А. Кукушкин, Е.Н. Моос

Рязанский государственный университет им. С.А. Есенина
E-mail: e_moos@mail.ru

В окончательной редакции 6 июля 2007 г.

Рассмотрены основные принципы, новые возможности и приборная реализация структурно-чувствительной спектроскопии поверхности конденсированных сред с помощью стоячих рентгеновских волн в случае регистрации эмиссии электронов под действием непрерывного резонансного комбинационного (рамановского) рассеяния рентгеновского излучения. Показано, что перспективы развития и применения новых возможностей метода стоячих рентгеновских волн для исследования поверхности связаны с созданием комплекса экспериментального оборудования и специализированных источников синхротронного излучения.

PACS: 61.10.Dp, 68.65.La

Метод стоячих рентгеновских волн (СРВ) [1] важен для получения информации о профиле растяжения или сжатия приповерхностных монослоев. При этом с точки зрения увеличения пространственного разрешения наиболее привлекательными являются излучения с предельно малой глубиной выхода [1–5].

Одним из таких излучений считается фотоэлектронная эмиссия. В результате развития этого направления были созданы такие модификации методов СРВ, как метод интегральной фотоэлектронной спектроскопии [1], селективный по глубине метод СРВ [1,2], метод дифракционной фото- и оже-электронной спектроскопии [1,2]. При

этом СРВ-спектроскопия возникла в результате комбинации методов рентгеновской дифрактометрии и электронной спектроскопии.

Однако используемое излучение должно генерироваться непосредственно СРВ; вследствие этого далеко не каждый вторичный процесс может одновременно удовлетворять двум этим требованиям [5]. Так, например, сочетание методики СРВ с оже-электронной спектроскопией для получения профиля искажений нескольких поверхностных слоев по кривым мягких оже-электронов вызывает серьезное сомнение в получении надежных результатов, поскольку большая часть этих электронов возбуждается быстрыми фото- и оже-электронами, рожденными в глубине кристалла, а не СРВ. Это обстоятельство послужило причиной критической оценки результатов [3,4] в работе [5] и стимулировало поиск новых подходов в решении проблемы увеличения пространственного разрешения.

К этой проблематике относится и настоящая работа, в которой впервые дано теоретическое обоснование возможности использования непрерывного резонансного комбинационного рассеяния (НРКР) рентгеновского излучения для изучения структурного совершенства верхних атомных слоев методом СРВ.

Особый интерес к НРКР-процессу вызван, в первую очередь, тем, что он может сопровождаться эмиссией электронов под действием СРВ в низкоэнергетическую часть рентгеновского фотоэлектронного спектра (РФЭС) [6,7], т.е. выполняются указанные выше два необходимых условия для проведения СРВ-анализа с высоким пространственным разрешением.

Механизм процесса НРКР рентгеновского излучения с энергией E_1 , например, близкой к энергии K -уровня атома, можно условно разбить на две стадии [6,7]. Первая — эмиссия атомного электрона более внешнего L -уровня с очень малой кинетической энергией $E_e = E_1 - E_2 - (E_L - E_F)$, где E_e — энергия электрона, E_1 — энергия первичного излучения, E_2 — энергия НРКР-излучения, E_L — энергия связи L -электрона, E_F — энергия уровня Ферми. Вторая стадия — образование линии рассеянного рентгеновского излучения, смещенной от энергии первичного излучения E_1 в низкоэнергетическую область рентгеновского спектра. При этом энергия фотоэлектрона может принимать любое значение в пределах от 0 до $E_1 - (E_L - E_F)$, т.е. спектр НРКР-излучения непрерывен до верхнего предела, определяемого зна-

чением E_2 , соответствующего случаю нулевой энергии фотоэлектронов и равного $E_2 = E_1 - (E_L - E_F)$ [6,7].

Наряду с НРКР-электронами имеет место эмиссия фото- и оже-электронов. НРКР-электроны отличаются от обычной фотоэмиссии с выбиванием тех же L-электронов механизмом образования и, следовательно, величиной кинетической энергии [6–8]. Как и в любом другом спектральном методе НРКР-, фото- и оже-электроны можно разделить по положению максимума электронной линии и ее интенсивности [8].

Согласно квантовой теории, при значительной расстройке резонанса полное сечение НРКР (CRCD) рентгеновского излучения для k - l -канала обратно пропорционально величине $\Delta E = E_k - E_l$ [7]:

$$\sigma_{\text{crd}}(E_l) = \frac{C_k}{\Delta E}, \quad (1)$$

где $C_k \approx 0.256(1 + \Gamma_{k,e}/\Gamma_{k,\gamma})S_k W_k E_k$; S_k — сила k -осциллятора; $\Gamma_{k,e}$ и $\Gamma_{k,\gamma}$ — соответственно оже- и радиационная ширина k -уровня; W_k — выход k -флюоресценции.

Для тяжелых элементов при $Z > 50$ [7]:

$$C_k \approx 0.256 S_k W_k E_k. \quad (2)$$

Важно отметить, что сечение РКР не зависит от величины передаваемого импульса, что отличает его от нерезонансного рассеяния [6]. Измеренное сечение РКР-излучения CuK_α составляет в единицах r_0^2 (r_0 — классический радиус электрона) от 7.0 для Ni до 1.1 для Ge [6,7].

Новые возможности для диагностики поверхности дает сочетание методов НРКР, РФЭС и СРВ. При энергодисперсионных измерениях угловой зависимости интенсивности выхода НРКР — фотоэлектронов, возбуждаемых СРВ, возможен дополнительно анализ структурных искажений в приповерхностной области кристаллов.

Представляется перспективным соединение уникальных характеристик метода СРВ (информация о когерентной позиции и фракции [1]) с высоким пространственным разрешением НРКР-спектроскопии (несколько верхних монослоев при регистрации фотоэлектронов, образующихся при НРКР рентгеновских лучей от атомов кристалла или адсорбированного слоя).

Идея метода, следующая из рассмотрения ионизационного механизма возбуждения НРКР-электронов, заключается в том, что изменения выхода фотодесорбированных НРКР-электронов при изменении угла дифракции могут выявить положение СВВ в кристалле, представляющее собой когерентную суперпозицию равных по амплитуде падающей и дифрагированной волн. При этом физическая сущность метода СВВ для прямых процессов [5] не зависит от вида используемого вторичного излучения [9].

Если считать, что НРКР-электроны, выходящие в вакуум, не испытывают столкновений в кристалле, т. е. выходят из поверхностного слоя толщиной порядка длины свободного пробега электронов при неупругих соударениях, то тогда для угловой зависимости интенсивности выхода НРКР-электронов с энергией E_e от угла поворота кристалла в области брэгговской дифракции по схеме, предложенной в [1], можно получить

$$\chi \sim 1 + |E_h|^2/|E_0|^2 + 2(|E_h|/|E_0|)F_c \cos(P_c + \alpha), \quad (3)$$

где $P_c = 2\pi n z_c/d$, $F_c = \exp(-h^2((z - z_c)^2)/2)$.

Здесь E_0 , E_h — амплитуды полей падающей и рассеянной волн, α — фаза отношения $|E_h|/|E_0|$, P_c — когерентная позиция, z — координата по нормали к поверхности кристалла, z_c — положение средней плоскости атомов относительно дифракционных плоскостей кристалла, f_c — когерентная фракция (фактор Дебая–Валлера), описывающая среднеквадратичные статистические и тепловые смещения атомов из среднего положения, d — межплоскостное расстояние.

Формула (3) справедлива также для угловой зависимости интенсивности выхода НРКР рентгеновского излучения с энергией E_2 от атомов адслоя.

Из формы кривой можно определить когерентную позицию P_c (длину химической связи — z_c) и когерентную фракцию F_c . Формула (3) соответствует известному выражению для угловой зависимости флуоресцентного сигнала от монослоя адатомов идеального кристалла [1].

Экспериментальное измерение эмиссии НРКР-электронов, возбуждаемых СВВ, представляет собой сложную задачу, поскольку в одном приборе необходимо совместить высокую угловую точность, присущую рентгенодифракционному эксперименту, с возможностью энергодисперсионной регистрации электронной эмиссии. Однако, несмотря на свою специфику, связанную с особенностями регистрации медленных

электронов, для измерения эмиссии НРКР-электронов под действием СВЧ могут быть использованы различные модификации дифракционно-го рентгеновского фотоэлектронного спектрометра (ДРФЭС) [2,10–12]. Уникальное сочетание в ДРФЭС техники многокристалльной рентгеновской дифрактометрии и электронной спектроскопии, применение ЭВМ для сбора, накопления, обработки данных позволяют производить энергодисперсионные измерения фотоэмиссии электронов в условиях брэгговской дифракции рентгеновских лучей с разрешениями по энергии 1.5–2% и точностью углового перемещения образца не хуже 0.1 arcsec при остаточном давлении в рабочем номере 10^{-6} Pa, а также осуществить очистку поверхности образца.

Перспективы развития и применения метода СВЧ в случае НРКР связаны с использованием синхротронного излучения. Так, в работе [9] наглядно продемонстрирована возможность использования СВЧ для определения пространственного положения атома свинца в органической наноструктуре, состоящей из восьми ленгмюровских монослоев, расположенных на кремниевой монокристаллической подложке.

Таким образом, рассмотренная в настоящей работе новая модификация метода СВЧ может быть использована не только в полупроводниковом материаловедении для диагностики структуры поверхности и приповерхностных слоев кристаллов, но и в органическом материаловедении, при разработке наноразмерных органических и биоорганических систем на твердых подложках, изготовленных по технологии Ленгмюра–Блоджетта.

Список литературы

- [1] Ковальчук М.В., Кон В.Г. // УФН. 1986. Т. 149. В. 1. С. 69–103.
- [2] Ковальчук М.В., Шилин Ю.Н., Денисов А.Г., Гравшин Ю.М., Зельцер И.А., Ляпин А.М., Сеничкина Р.С. // ПТЭ. 1987. Т. 3. С. 191–196.
- [3] Durbin S.M., Berman L.E., Batterman B.W., Blakely J.M. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56. N 3. P. 236–246.
- [4] Durbin S.M., Berman L.E., Batterman B.W., Blakely J.M. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. N 6. P. 4402–4412.
- [5] Афанасьев А.М., Перегудов В.Н. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 301. № 5. С. 1098–1104.
- [6] Бушуев В.А., Кузьмин Р.Н. // УФН. 1977. Т. 122. В. 1 (500). С. 81–124.

- [7] *Пиеничный Г.А.* Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л.: Машиностроение, 1988. В. 37. С. 24–40.
- [8] *Вудраф Д., Делчар Т.* Современные методы исследования поверхности. М.: Мир, 1989. 568 с.
- [9] *Ковальчук М.В.* // Вестн. РАН. 2003. Т. 73. № 5. С. 405–415.
- [10] *Гравшин Ю.М., Зельцер И.А., Ковальчук М.В.* // Электронная промышленность. 1989. В. 4. С. 23–25.
- [11] *Гравшин Ю.М., Зельцер И.А., Сеничкина Р.С.* // Электронная промышленность. 1989. В. 4. С. 25–27.
- [12] *Зельцер И.А., Крютченко О.Н.* // Материалы симпозиума памяти Г.Н. Шуппе. Рязань, 1996. С. 188–190.