

# Глубина формирования рентгеновских характеристических полос излучения в твердотельных мишенях

© А.С. Шулаков, С.Ю. Тверьянович, О.В. Цигулин

Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока  
Санкт-Петербургского государственного университета,  
Санкт-Петербург, Петергоф, Россия

E-mail: shulak@paloma.spbu.ru

(Поступила в Редакцию 26 ноября 2009 г.)

Исследуются причины неудовлетворительного совпадения результатов экспериментального исследования глубины формирования рентгеновской эмиссионной  $Si L_{2,3}$ -полосы, возбуждаемой электронным ударом в слоях  $SiO_2$ , с расчетом, выполненным с использованием феноменологической модели Боровского–Рыдника, модифицированной для неанизотропных и наноструктурированных систем. Показано, что в области низких энергий первичных электронов наиболее вероятной причиной различий является влияние шероховатости поверхности и межфазовой границы исследованной системы  $SiO_2/Si$ , а в области больших толщин и энергий — уменьшение чувствительности и точности измерений. Так как не было обнаружено дефектов использованной модели расчетов, в ее рамках был проведен расчет зависимостей глубины формирования рентгеновских эмиссионных  $L$ -полос в кристаллах  $Mg$ ,  $Si$ ,  $Ti$ ,  $Cr$ ,  $Fe$  и  $Cu$  от энергии электронов первичного пучка.

Работа выполнена при поддержке аналитической ведомственной целевой программы Минобрнауки РФ „Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010 гг.)“, грант № 2.1.1/475.

Характерной особенностью рентгеновских процессов является их высокая пространственная локальность — рентгеновское излучение поглощается и излучается атомами. Поэтому рентгеновские спектры валентных, заполненных и свободных электронных состояний содержат прежде всего информацию о характеристиках электронной и атомной структуры ближнего порядка. Эта особенность делает методы рентгеновской спектроскопии особенно эффективными для исследования электронной и атомной структуры твердотельных систем пониженной размерности и наноструктурированных материалов. В настоящей работе мы проводим количественную оценку глубины формирования возбуждаемых в твердотельных мишенях электронным ударом характеристических рентгеновских эмиссионных полос, форма которых отображает локальное электронное строение заполненных валентных состояний и химическое состояние излучающих атомов. Эта информация становится принципиально важной при исследовании электронной структуры тонких поверхностных слоев и межфазных границ.

Первая попытка экспериментального определения зависимости максимальной глубины выхода (глубины формирования) излучения  $Si L_{2,3}$ -полосы в  $SiO_2$  от энергии пучка возбуждающих ее электронов была предпринята в [1]. В этой работе исследовались образцы, представляющие собой выращенные на поверхности кремния слои  $SiO_2$  различной толщины. Методом наименьших квадратов регистрируемое  $Si L_{2,3}$ -излучение разлагалось на составляющие его полосы в кристаллическом кремнии и в диоксиде  $SiO_2$ . Для каждого образца находилось такое значение энергии первичного пучка  $E_0$ , при котором вклад в спектр интенсивности подложки становился

нулевым. Тогда известная толщина слоя  $SiO_2$  ( $L$ ) ассоциировалась с глубиной формирования полосы в  $SiO_2$ . Измерения для серии образцов позволили определить простую эмпирическую зависимость

$$L(E_0) = 1090(E_0 - E_i)/\rho, \quad (1)$$

где  $E_0$  и  $E_i$  — энергия первичного пучка и энергия связи сканирующего остоного уровня ( $Si L_{2,3}$ ) в keV, а  $\rho$  — массовая плотность в  $g/cm^3$ .

Дальнейшее развитие исследований в области рентгеновской эмиссионной спектроскопии с разрешением по глубине показало применимость модифицированной для неоднородных структур феноменологической модели Боровского–Рыдника (БР) [2] для описания результатов измерений. В [3] модель РБ была успешно использована для описания пространственных характеристики возбуждения в глубине твердого тела и интенсивности спектра электронно-стимулированной характеристической эмиссии в области ультрамягкого рентгеновского излучения на примере модельных образцов  $SiO_2/Si$ . На основе модифицированной модели БР в [4] была предпринята попытка восстановления профиля концентрации атомов Al, ионно-имплантированных в кремниевую матрицу. Элементы теории БР использовались при анализе результатов рентгеноспектрального исследования нанослоев  $Al_2O_3$ , синтезированных методом молекулярного наслаивания на поверхности кристаллического кремния [5–7], и сложной многокомпонентной слоистой наносистемы  $a-Si/Al/c-Si$  [8]. Рекордная чувствительность к излучению характеристической рентгеновской полосы атомами поверхности редкоземельных металлов была достигнута в [9] (более 30% от полной интенсивности спектров).

В настоящей работе модифицированная теория БР была использована для моделирования результатов эксперимента, проведенного в [1]. Интенсивность рентгеновской эмиссионной полосы атома сорта  $i$  в твердом теле, возбуждаемой электронами первичного пучка с энергией  $E_0$ , может быть описана в следующем виде:

$$I_i(E_0, \omega) \propto \int_0^\infty W_i(\omega) G_{E_0}(c_i(z), z) \exp\left(-\mu_i(\omega)z \frac{1}{\sin \theta}\right) dz, \quad (2)$$

где  $z$  — глубина,  $c_i(z)$  — атомная концентрация элемента в образце,  $W_i$  — величина выхода флуоресценции,  $\mu_i$  — коэффициент поглощения излучения исследуемой полосы,  $\theta$  — угол его выхода с плоской поверхности образца.  $G_{E_0}$  — функция генерации, описывающая распределение возбужденного электронами характеристического излучения в области энергии  $\hbar\omega$  по глубине образца:

$$G_{E_0}(c_i(z), z) \sim \int_{E_i}^{E_0} N_{E_0}(\varepsilon, z) \sigma_i(\varepsilon, E_i) d\varepsilon, \quad (3)$$

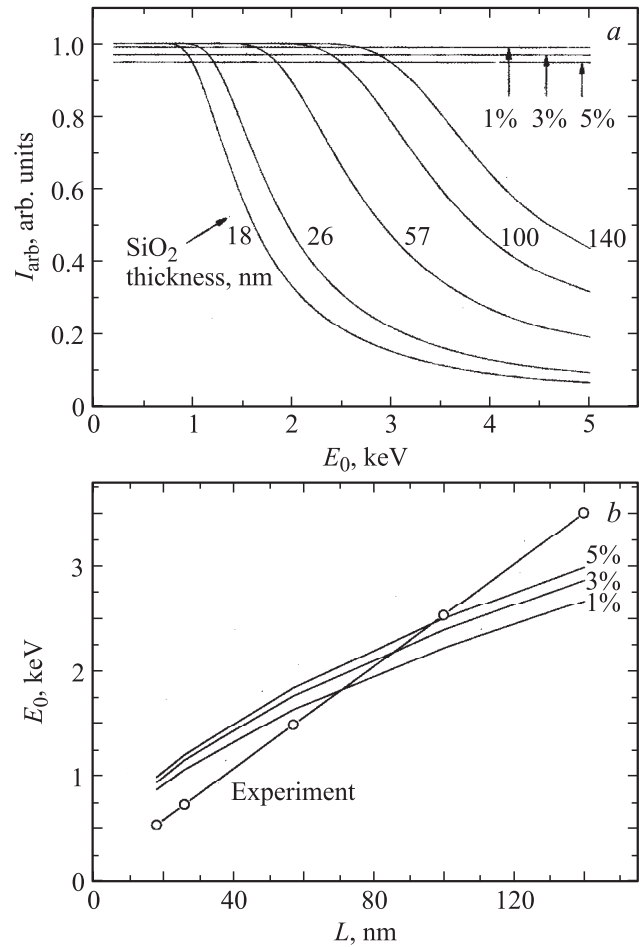
где  $E_i$  — потенциал ионизации уровня атома  $i$ ,  $\sigma_i(\varepsilon, E_i)$  — сечение ионизации основного уровня электронами,  $N_{E_0}(\varepsilon, z)$  — распределение энергии  $\varepsilon$  электронов, созданных первичными электронами с энергией  $E_0$  в единичном слое на глубине  $z$ .

Метод вычисления функции генерации основан главным образом на использовании эмпирического закона ослабления для параллельного монохроматического пучка электронов в материале. Электронный пучок, проходя в образец на глубину  $z$ , разделяется на два различных пучка: прямой (электроны, рассеянные на углы  $0 \leq \theta_\eta \leq \frac{\pi}{2}$ ) и обратный (электроны, рассеянные на углы  $\frac{\pi}{2} \leq \theta_\delta \leq \pi$ ), каждый из которых характеризуется собственным распределением энергии и средним угловым распределением

$$G_{E_0}(c_i(z), z) \rightarrow \frac{N_\eta(E_0, z)}{\cos \varphi_\eta} + \frac{N_\delta(E_0, z)}{\cos \varphi_\delta}, \quad (4)$$

где  $N_\eta(E_0, z)$  и  $N_\delta(E_0, z)$  — распределение электронов по энергиям для прямого и обратного пучков соответственно,  $\overline{\cos \varphi_\eta}$  и  $\overline{\cos \varphi_\delta}$  — средние косинусы углового рассеяния для прямого и обратного потоков соответственно.

Материал мишени описывается массовой плотностью  $\rho(z)$ , эффективной атомной массой  $A_{\text{eff}} = \frac{\sum_i c_i Z_i A_i}{\sum_i c_i Z_i}$ , эффективным атомным номером  $Z_{\text{eff}} = \frac{\sum_i c_i Z_i A_i}{\sum_i c_i A}$  ( $A_i$  и  $Z_i$  — атомные веса и номера элементов),  $W_i(\omega)$  и  $\mu_i(\omega)$  — выходом флуоресценции исследуемого характеристического спектра и коэффициентом его поглощения в материале, энергиями связи сканирующих уровней регистрируемых спектров  $E_i$ . Средние косинусы принимались равными 0.5. Сечения ионизации электронным ударом  $\sigma_i(\varepsilon, E_i)$  рассчитывались по формулам Грзинского [10,11].



**Рис. 1.** Возбуждение Si  $L_{2,3}$ -полос электронами различных энергий в образцах SiO<sub>2</sub>/c-Si с гладкой поверхностью. *a* — расчет зависимости  $I_{\text{arb}}(E_0)$  для различных толщин слоев SiO<sub>2</sub>; *b* — сопоставление рассчитанных зависимостей  $L(E_0)$  с экспериментальной зависимостью (1). В процентах указаны уровни ПЧ.

Разбивая интегралы (2) и (3) на части в соответствии с толщинами и составом слоев, потенциалами ионизации сканирующих уровней и/или задавая зависимости (профили)  $c_i(z)$  и  $\rho(z)$ , можно рассчитывать зависимости  $I_i(E_0, \omega)$  для спектра каждого элемента. Для избежания экспериментальных ошибок в [1] анализировалось отношение интенсивности Si  $L_{2,3}$ -полос в SiO<sub>2</sub> (в покрытии) к полной интенсивности регистрируемого спектра

$$I_{\text{SiO}_2} / (I_{\text{SiO}_2} + I_{\text{Si}}) = I_{\text{arb}}(E_0). \quad (5)$$

Такие же зависимости рассчитывались нами для толщин слоев SiO<sub>2</sub>, использованных в [1] (18, 26, 57, 100 и 140 nm).

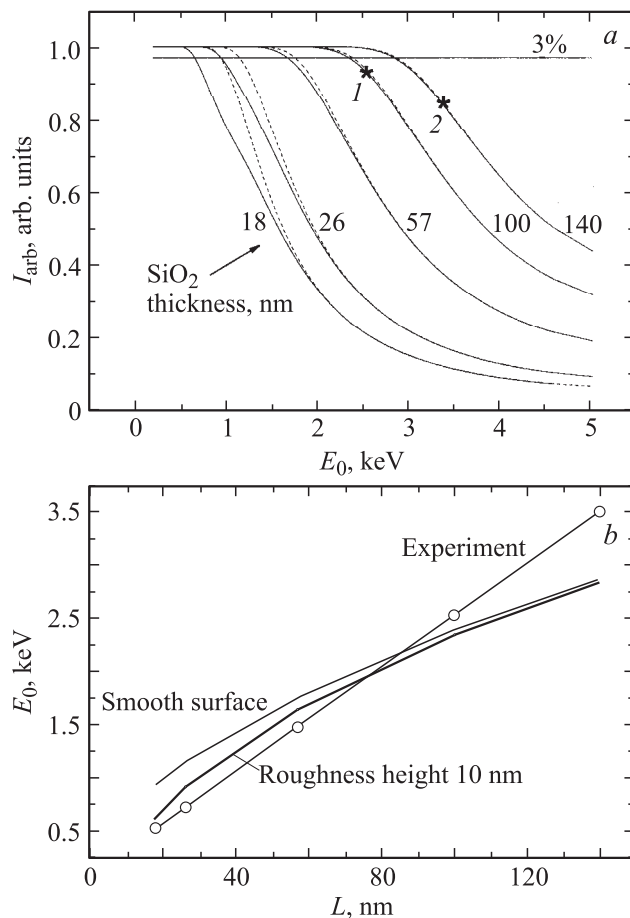
На рис. 1, *a* показаны рассчитанные зависимости  $I_{\text{arb}}(E_0)$  для образцов SiO<sub>2</sub>/Si с различной толщиной слоев SiO<sub>2</sub>. Поверхность и межфазовая граница считались идеально гладкими. Использовались табличные значения массовой плотности SiO<sub>2</sub> и c-Si (2.65 и 2.33 g/cm<sup>3</sup> соответственно) и энергии связи электронов 2*p*-оболочки Si

в  $\text{SiO}_2$  и  $c\text{-Si}$  (104 и 99.8 eV соответственно). Линейные коэффициенты поглощения в середине рентгеновских  $\text{Si } L_{2,3}$ -эмиссионных полос ( $\hbar\omega = 92 \text{ eV}$ ) имели значения  $\mu_{\text{SiO}_2} = 8.3 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$  [12] и  $\mu_{\text{Si}} = 1.2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$  [13]. Учитывалось, что выход флуоресценции  $\text{Si } L_{2,3}$ -полосы в  $c\text{-Si}$  в 4 раза превышает таковой в  $\text{SiO}_2$  [14]. Горизонтальными линиями обозначены уровни порога чувствительности (ПЧ), или минимального регистрируемого вклада излучения подложки ( $c\text{-Si } L_{2,3}$ ) в разложение экспериментального спектра на составляющие  $\text{Si } L_{2,3}$  в  $\text{SiO}_2$  и  $c\text{-Si } L_{2,3}$  (1, 3, 5%). Величина ПЧ в несколько процентов представляется вполне правдоподобной при разложении спектра на составляющие, сильно различающиеся по амплитуде.

Для каждой кривой абсцисса точки, соответствующая выбранному ПЧ (пересечение с соответствующей горизонтальной линией), дает значение энергии пучка  $E_0$ , при котором толщина слоя  $\text{SiO}_2$  является предельной, т.е. определяет полную глубину формирования излучения полосы. Эти значения использованы для построения на рис. 1, *b* зависимостей  $L(E_0)$ , соответствующих различным ПЧ. На этом рисунке результаты расчета сравниваются с экспериментально найденной зависимостью (1). Рассчитанные зависимости близки к линейным, но совпадение теоретических и экспериментальных данных нельзя назвать удовлетворительным — наклон экспериментальной прямой примерно в 2 раза больше рассчитанных зависимостей. Это обстоятельство заставляет задуматься над причинами обнаруженного несоответствия. Такого рода анализ представляет полезным для углубления наших представлений о возможностях и ограничениях развиваемого метода неразрушающего послойного сканирования поверхностной области твердотельных мишеней. Поэтому остановимся на нем подробнее.

Очевидно, что свойства поверхностных слоев и тонких покрытий могут существенно отличаться от свойств массивных материалов. Поэтому прежде всего мы проверили влияние параметров мишени, входящих в уравнения (2)–(4). Это массовая плотность и коэффициент поглощения излучения. Для расчетов использовались значения  $\rho_{\text{SiO}_2}$ , равные 2 и  $3 \text{ g/cm}^3$ . В пределах точности 1% эти изменения не повлияли на ход зависимостей  $L(E_0)$ . Коэффициент поглощения слоя  $\text{SiO}_2$  менялся от  $8.3103$  до  $8.3105 \text{ cm}^{-1}$ . Это также не вызвало заметного изменения вида кривых  $L(E_0)$ .

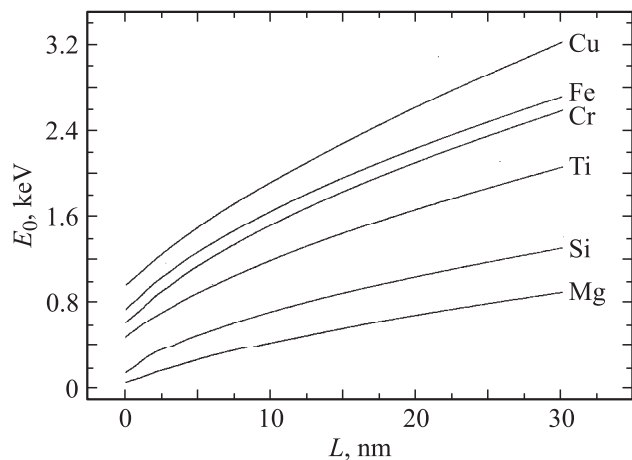
Гораздо сильнее на ход зависимостей  $L(E_0)$  влияет учет микрорельефа (шероховатости) поверхности и межфазовой границы. Шероховатость моделировалась следующим образом: объемы шероховатостей и ямок считались одинаковыми при сохранении средней толщины слоя  $\text{SiO}_2$ . На рис. 2, *a* показаны рассчитанные зависимости относительной интенсивности  $I_{\text{arb}}(E_0)$  для различных толщин слоев при амплитуде шероховатостей 10 nm (она включает шероховатость межфазовой границы и поверхности слоя). Видно, что для тонких слоев (18, 26, 57 nm) вид зависимостей в низкоэнергетической



**Рис. 2.** Возбуждение  $\text{Si } L_{2,3}$ -полос электронами различных энергий в образцах  $\text{SiO}_2/c\text{-Si}$  с шероховатой поверхностью (амплитуда шероховатости 10 nm). *a* — расчет зависимости  $I_{\text{arb}}(E_0)$  для различных толщин слоев  $\text{SiO}_2$ , штриховые кривые соответствуют идеально гладкой поверхности; *b* — сопоставление рассчитанных зависимостей  $L(E_0)$  для шероховатой и идеально гладкой (ПЧ 3%) поверхностей с экспериментальной зависимостью (1).

области заметно отличается от зависимостей для идеально гладких поверхностей. На рис. 2, *b*, так же как на рис. 1, *b*, построена зависимость  $L(E_0)$  для шероховатой поверхности и она сопоставлена с экспериментальной и рассчитанной для идеально гладкой поверхности. Видно, что в области малых толщин  $\text{SiO}_2$  точки расчета заметно приближаются к экспериментальным. При этом для больших толщин (100 и 140 nm) влияние шероховатости остается незначительным.

Остающееся расхождение расчетных и экспериментальных данных в области больших толщин  $\text{SiO}_2$  можно объяснить увеличением порога чувствительности при исследовании „глубоких“ межфазовых границ. Действительно, с увеличением глубины межфазной границы увеличивается и энергия первичных электронов  $E_0$ , необходимая для появления излучения подложки. При этом склон функции генерации  $G_{E_0}(z)$  (3) со стороны больших глубин становится более пологим по сравне-



**Рис. 3.** Расчет зависимостей  $L(E_0)$  рентгеновских эмиссионных  $L_{2,3}$ -полос Mg и Si и  $L_3$ -полос Ti, Cr, Fe и Cu.

нию с функцией генерации для меньших  $E_0$  (см., например, [4]). По этой причине становятся более пологими и относительные интенсивности (5), т.е. с увеличением глубины и энергии уменьшается чувствительность измерения относительных интенсивностей, определяемая наклоном зависимостей  $I_{\text{arb}}(E_0)$ . При уменьшении чувствительности должен увеличиваться ПЧ. Кроме того, при увеличении глубины залегания межфазовой границы уменьшается и точность измерения  $I_{\text{arb}}(E_0)$  из-за искажения формы  $\text{Si}L_{2,3}$ -спектров при выходе излучения через толстые слои  $\text{SiO}_2$  (эффект самопоглощения). Этот эффект не учитывается при разложении спектров на составляющие и может вносить дополнительную ошибку в определение относительных интенсивностей и еще больше увеличивать ПЧ. Если увеличить ПЧ до 7% для слоя  $\text{SiO}_2$  толщиной 100 nm и до 18% для слоя толщиной 140 nm, то соответствующие точки на рис. 2, *b* совпадут с экспериментальной зависимостью. На рис. 2, *a* указанные ПЧ обозначены точками 1 и 2. Определенные таким образом ПЧ намного превышают априорно использованные в расчете, но не представляются неправдоподобно большими для глубоких межфазовых границ. Следует отметить, что в точках 1 и 2 на рис. 2, *a* касательные к соответствующим кривым  $I_{\text{arb}}(E_0)$ , определяющие скорость изменения вклада излучения слоя в полный спектр (чувствительность), имеют одинаковый наклон, что косвенно подтверждает справедливость предположения об изменении ПЧ при исследовании глубоких межфазовых границ.

Таким образом, проделанный анализ показывает, что наиболее вероятными причинами расхождения экспериментальных и теоретических данных о зависимости  $L(E_0)$  являются влияние микрорельефа поверхности и межфазовой границы в области малых  $L < \sim 80$  nm, повышение порога чувствительности и уменьшение точности разложения спектров на составляющие в области больших  $L > \sim 80$  nm. Эти факторы необходимо учитывать при постановке экспериментов и интерпрета-

ции результатов. Полученные результаты не позволяют усомниться в применимости модели БР [2], лежащей в основе применяемого нами метода обработки и интерпретации результатов послойного анализа. Поэтому используем его для расчета глубины формирования характеристических рентгеновских эмиссионных полос, возбуждаемых электронными пучками в ряде чистых веществ.

Результаты расчета показаны на рис. 3. За глубину формирования рентгеновских эмиссионных  $L$ -полос твердых тел принималась глубина, на которой при выбранном значении  $E_0$  вклад излучения нижних слоев составлял 3%. Использовались следующие средние значения энергии центра полос (eV):  $\text{Mg}L_{2,3}$  — 45,  $\text{Si}L_{2,3}$  — 95,  $\text{Ti}L_3$  — 450,  $\text{Cr}L_3$  — 570,  $\text{Fe}L_3$  — 705,  $\text{Cu}L_3$  — 930. Табличные данные о массовой плотности кристаллов и коэффициенты поглощения излучения взяты из [13]. Полученные данные можно использовать для оценки масштабов глубин формирования полос и сканирования по глубине при планировании экспериментов и анализе результатов. Видно, что, приближая энергию первичных электронов  $E_0$  к порогам возбуждения характеристических полос, можно уменьшить глубину зондирования (увеличить поверхностную чувствительность измерений) до единиц nm.

## Список литературы

- [1] А.С. Шулаков, А.П. Степанов. Поверхность. Физика, химия, механика *1*, 146 (1988).
- [2] И.Б. Боровский, В.И. Рыдник. Изв. АН СССР. Сер. физ. **31**, 1009 (1967).
- [3] А.С. Шулаков, А.П. Брайко, Н.В. Мороз, В.А. Фомичев. ФТТ **40**, 1360 (1998).
- [4] A. Zimina, A.S. Shulakov, S. Eizebitt, W. Eberhardt. Surf. Sci. Lett. **9**, 461 (2002).
- [5] А.С. Шулаков, А.П. Брайко, С.В. Букин, В.Е. Дрозд. ФТТ **46**, 6, 1111 (2004).
- [6] А.С. Шулаков, А.П. Брайко, С.В. Букин, В.Е. Дрозд. ФТТ **46**, 10, 1868 (2004).
- [7] С.В. Букин, А.С. Шулаков. Поверхность. Рентгеновские синхротронные и нейтронные исследования **2**, 1 (2007).
- [8] А.С. Шулаков, С.В. Букин, Е.В. Зданчук, С.Ю. Тверьянович. Изв. РАН. Сер. физ. **72**, 4, 465 (2008).
- [9] F. Huebinger, A.S. Shulakov, K. Starke, A. Grigoriev, G. Kaindl. Surf. Sci. **256**, 1–2, 137 (2003).
- [10] M. Grysinsky. Phys. Rev. A **138**, 305 (1965).
- [11] M. Grysinsky. Phys. Rev. A **138**, 322 (1965).
- [12] E. Filatova, V. Lukyanov, R. Barchewitz, J.-M. Andre, M. Idir, Ph. Stemmler. J. Phys.: Cond. Matter **11**, 3355 (1999).
- [13] Handbook of optical constants of solid / Ed. E.D. Palik. Academic, Orlando, Florida (1985). 420 p.
- [14] А.С. Шулаков, А.П. Брайко. ФТТ **39**, 11, 2101 (1997).