

02; 05; 07

© 1990 г.

**ФОРМИРОВАНИЕ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ
РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОВ
ПОЛНОГО ВНЕШНЕГО ОТРАЖЕНИЯ
В УСЛОВИЯХ НЕИДЕАЛЬНОЙ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА СРЕД**

Ю. В. Пономарев, А. Б. Савельев

Проведен расчет тонкой структуры рентгеновских спектров полного внешнего отражения вблизи краев поглощения для реальной границы раздела сред (модель переходного слоя). Показана возможность количественного анализа тонкой структуры с привлечением модельных представлений. Для серии образцов Ge по угловым и энергетическим спектрам оценены параметры переходного слоя, измерены спектры тонкой структуры, получено удовлетворительное согласие экспериментально измеренных и модельных спектров тонкой структуры, на основании чего сделан вывод о возможности количественного анализа спектров тонкой структуры.

1. В настоящей работе теоретически и экспериментально проанализировано влияние шероховатости на энергетические спектры полного внешнего отражения (ПВО), проведен расчет тонкой структуры рентгеновских спектров отражения (ТС РСО) вблизи краев поглощения с учетом реальной (шероховатой) границы раздела и показано его удовлетворительное согласие с экспериментальной ТС РСО от шероховатых образцов германия. Предложен метод оценки степени шероховатости поверхности с использованием совместно энергетической и интегральной угловой зависимостей коэффициента отражения вблизи края поглощения.

РСО вблизи краев поглощения является мощным средством исследования ближнего атомного порядка тонких поверхностных слоев, поставляя информацию, аналогичную спектроскопии поглощения (РСП или EXAFS). Так, анализ тонкой структуры вблизи края поглощения примеси (например, внедренной имплантацией ионов в матрицу) позволяет получать информацию о ближайшем окружении примеси [1]. Помимо структурной информации ТС РСО содержит также информацию о других параметрах поверхностных слоев: анализ ТС РСО многослойных или многокомпонентных систем вблизи края поглощения некоторого общего элемента обеспечивает информацию о ближнем порядке как слоя, так и подложки, о толщине слоя, его фазовом составе и других характеристиках [2, 3]. Однако для извлечения количественной структурной информации из фурье-спектров ТС РСО (радиусов координационных сфер, координационных чисел, факторов Дебая—Валлера, химического типа атомов окружения) необходимо учитывать механизм формирования отраженной в условиях полного внешнего отражения (ПВО) рентгеновской волны и тонкой структуры в ней [2, 4], которые являются более сложными в сравнении со случаем тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (ТС РСП).

Поскольку в условиях ПВО масштабы исследуемых толщин могут достигать единиц нанометров, то важным при интерпретации ТС РСО является учет неидеальности границы раздела (шероховатости и неоднородности). При исследовании моноэнергетических угловых спектров полного внешнего отражения неидеальность границы раздела может быть описана в рамках модели переходного слоя, отражающего изменение диэлектрической проницаемости ϵ с глуби-

ной [5, 6]. Учет рассеяния на флюктуациях $\delta\epsilon$ приводит, в частности, к аномальному малоугловому рассеянию [6, 7], появлению рентгеновской поверхностной волны [6, 8]. Рассмотрение энергетических спектров отражения позволяет получить более адекватную информацию о шероховатости. Анализ ТС РСО в этих условиях, с одной стороны, делает возможным количественную интерпретацию спектров ТС, а с другой стороны, открывает новые перспективы метода.

2. Учет шероховатости границы раздела может быть проведен в рамках модели переходного слоя [5, 6], в которой вводится предположение о плавном (а не скачкообразном), изменении плотности ρ (а следовательно, и поляризуемости χ) вблизи границы раздела двух сред. Расчеты с разным видом зависимости $\chi(z)$ показали, что наиболее существенную роль играет не форма такого

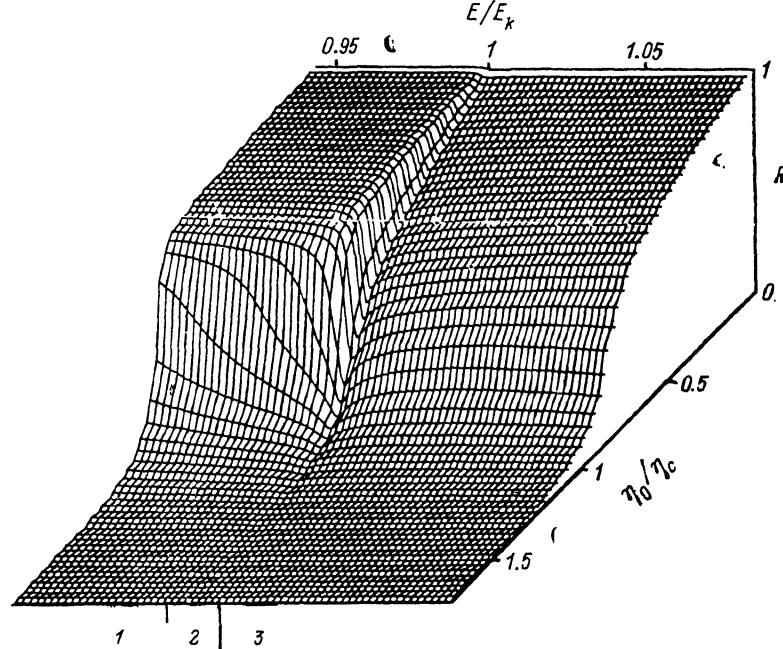


Рис. 1. Зависимость коэффициента отражения R_ϕ от угла скольжения η_0 и энергии рентгеновского излучения E для идеальной границы раздела двух сред.

перехода, а толщина переходного слоя t между средами. Неоднородность поверхности слоя может быть учтена введением малых случайных флюктуаций $\delta\chi$ поляризуемости χ [6].

Коэффициент отражения рентгеновских лучей находится из решения уравнения Гельмгольца [6]

$$\Delta E + (\eta_s^2 + \chi(z)) \times^2 E = 0 \quad (1)$$

(\times — волновой вектор падающего излучения, η_0 — угол скольжения рентгеновских лучей, ось Z направлена внутрь кристалла).

Для $\chi = \chi_0 \xi / (1 + \exp(-1.6 z/t))$ (χ_0 — поляризуемость объема, ξ — относительная плотность переходного слоя) решение уравнения (1) может быть записано в виде

$$R(\eta_0, E) = R_\phi(\eta_0, E) \cdot R_n(\eta_0, E) = \left| \frac{\eta_0 - \eta}{\eta_0 + \eta} \right|^2 \left(\prod_{l=1}^{\infty} \left| \frac{\eta_0 - \eta - ilxt}{\eta_0 + \eta + ilxt} \right|^2 \right)^2. \quad (2)$$

Здесь R_ϕ — коэффициент отражения в случае резкой границы раздела двух сред, R_n описывает влияние переходного слоя, $\eta = \sqrt{\eta_0 - \chi_0} \xi$ — комплексный угол преломления в среде. Отметим, что зависимость коэффициента отражения R от энергии рентгеновского кванта $E = \hbar c$ обусловлена также дисперсией атомного фактора рассеяния $f(E) = f'(E) + if''(E)$.

Рассмотрим сначала отражение от резкой границы раздела.¹ В энергетическом спектре $R_\phi(E)$ можно выделить три области (рис. 1): с нормальной дисперсией (1 и 3) и аномальной дисперсией 2. Коэффициент отражения R_ϕ в областях 1 и 3 монотонно изменяется с ростом E , а при переходе из области 1 в 3 R_ϕ претерпевает скачок, величина которого немонотонно зависит от η_0 , достигая максимума при $\eta_0 = \eta_c$ (здесь $\eta_c = \sqrt{|\chi_0|}$ — критический угол). В области 2 зависимость $R_\phi(E)$ имеет вид несимметричного провала («клюва»), глубина которого также немонотонно зависит от η_0 , достигая максимума при $\eta_0 = \eta_c$. Угловая зависимость R_ϕ одинакова во всех трех областях и характеризуется резким уменьшением R_ϕ для углов, больших η_c , причем темп изменения в области 1 выше, чем в области 3.

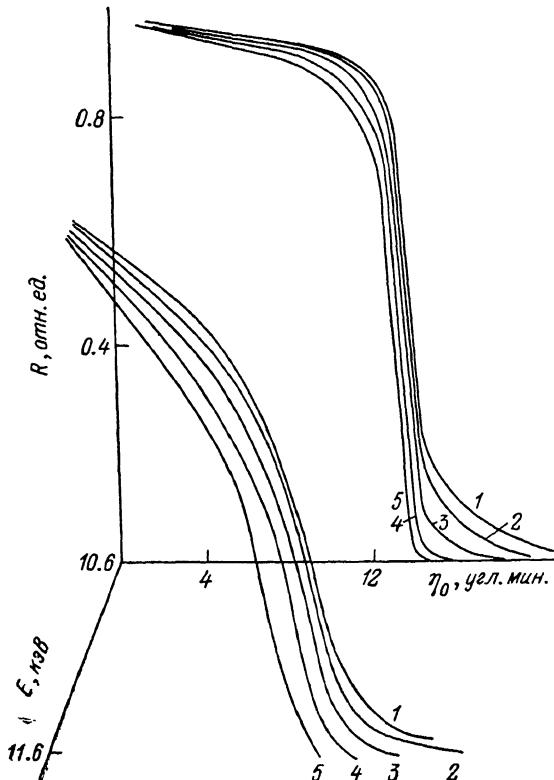


Рис. 2. Зависимость $R(\eta_0)$ для толщины переходного слоя.
 $t=0$ (1), 20 (2), 40 (3), 80 (4), 160 Å (5).

Введение переходного слоя толщиной t приводит к существенным изменениям как в угловой, так и в энергетической зависимостях коэффициента отражения. Увеличение t подавляет отражение в области $\eta_0 \sim \eta_c$, приводя к уменьшению эффективного критического угла (рис. 2). Это связано с ростом глубины проникновения и, следовательно, увеличением вероятности поглощения фотона, что и приводит к уменьшению коэффициента отражения. При переходе из области 1 в 3 поглощение увеличивается, а отражение уменьшается и, как следствие, уменьшается эффективный критический угол (ср. кривые для $E=10.6$ и 11.6 кэВ на рис. 2).

Для количественного анализа ТС РСО, как будет показано ниже, необходимо оценка параметров толщины t и относительной плотности ξ . Если толщина

¹ Все расчеты в работе проводились для параметров герmania; зависимости $f'(E)$ и $f''(E)$ считались по формулам, приведенным в [9]; белая линия вблизи края поглощения не учитывалась.

$t \geq (2 \times \sqrt{|\chi_0|})^{-1}$, то оценка t и ξ возможна по зависимости интегрального коэффициента ПВО вблизи критического угла [5, 8]. На рис. 3 приведены экспериментальные и расчетные зависимости для модели переходного слоя. Экспериментальные точки получены для серии образцов бездислокационного германия с химико-динамически полированной поверхностью: образец А эталонный,

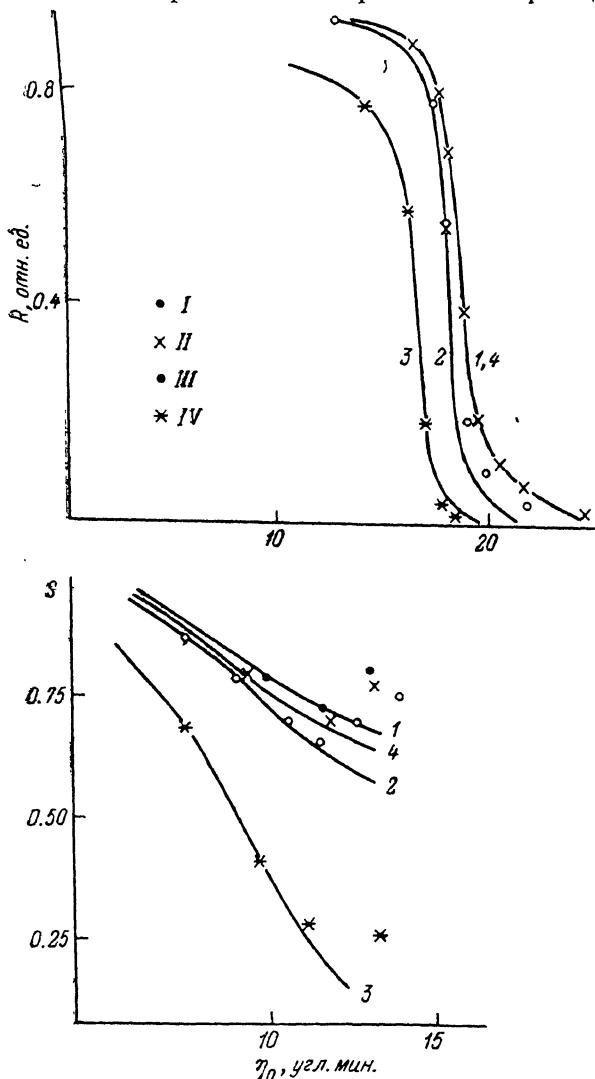


Рис. 3. Экспериментальные и расчетные зависимости $R(\eta_0, E=8.04 \text{ кэВ})$ и скачка края поглощения $S(\eta_0)=R(E=11.6 \text{ кэВ})/R(E=11.0 \text{ кэВ})$ для серии образцов Ge.

I — А, II — Б, III — В, IV — Г. Сплошные линии — расчет для модели переходного слоя. ξ : I — 1, 2 — 0.95, 3 — 0.8, 4 — 1; t , Å: I — 30, 2 — 55, 3 — 290, 4 — 40.

образцы Б, В, Г имплантированы ионами германия (энергия 40 кэВ, доза 100, 240 и 3000 мКл/см² соответственно). Имплантация ионов вызывает помимо разупорядочения структуры поверхностных слоев нарушение границы раздела, создавая «рыхлый» приповерхностный слой, макро- и микрогеометрию которого можно усредненно описать в рамках модели переходного слоя. По зависимости интегрального коэффициента отражения $R(\eta_0, E=8.04 \text{ кэВ})$ (рис. 3) отличить образцы А и Б не удается ($t \leq 30 \text{ \AA}$), подгонка для образцов В и Г показала уменьшение в них относительной плотности поверхностного слоя ξ на 5 и 20 % с оценками на t в 50 ± 5 и $290 \pm 10 \text{ \AA}$ соответственно (попытка аппроксимации угловых зависимостей без учета уменьшения плотности привела к неправильным результатам).

подобной оценке на t в 200 Å для образца В, а для образца Г вообще не удавалась). Для $t < 30$ Å кривая $R(\eta_0)$ меняется слабо (рис. 2), и более информативным для получения оценки t является энергетическая зависимость коэффициента отражения.

3. В энергетическом спектре $R(E)$ учет шероховатости приводит к изменению скачка в коэффициенте ПВО при переходе из области 1 в 3 вследствие меньшего изменения R в области 1 по сравнению с областью 3 (рис. 4) и сглаживанию «клюва» в области 2. Отметим, что даже сверхтонкие слои (~ 1 нм) существенно меняют величину скачка в коэффициенте отражения, в то время как угловая зависимость коэффициента отражения практически не меняется (рис. 2), т. е.

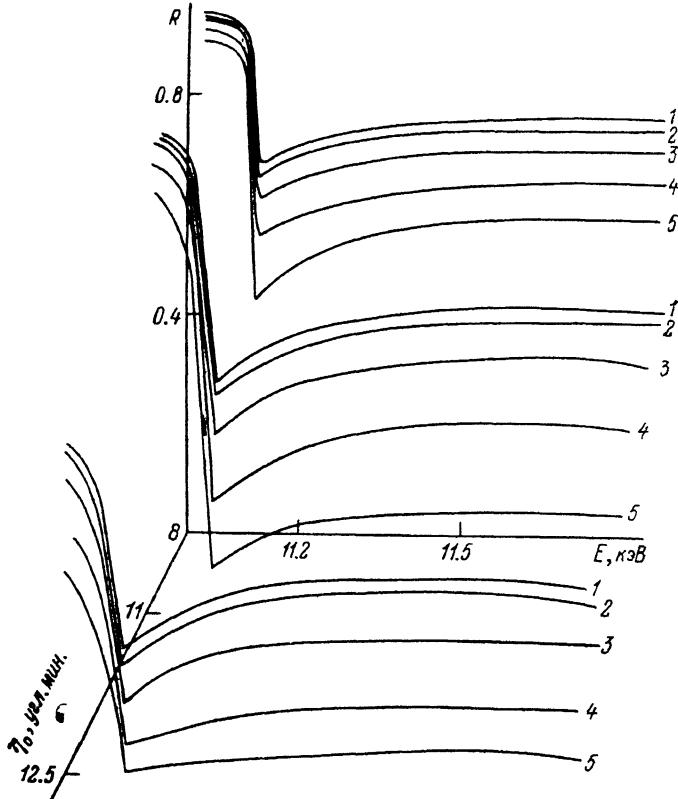


Рис. 4. Энергетический спектр отражения вблизи края поглощения Ge для t .
Обозначения те же, что и на рис. 2.

энергетическая развертка оказывается более чувствительной к малым значениям t . Это позволяет предложить модифицированный способ оценки параметров t и ξ , а именно сначала определяется параметр ξ и грубо t по угловым спектрам, а затем значение t для малых толщин уточняется по энергетическим спектрам. Уточнение производится путем измерения скачка поглощения $S(\eta_0)$ по двум точкам до и после края при $\eta_0 \sim 0.8 \eta_c$. На рис. 3 приведены экспериментальные и расчетные кривые $S(\eta_0) = R(E=11.6 \text{ кэВ})/R(E=11.0 \text{ кэВ})$, для модели переходного слоя с учетом оценки плотности по угловым зависимостям (при расчете введены поправки на геометрию эксперимента и учтено влияние окисной пленки на поверхности) (см. раздел 5). По этим данным уже заметно отличие между образцами А и Б (оценка на толщину $t = 30 \pm 5$ и 40 ± 5 Å соответственно).

Таким образом, совместное использование энергетических и интегральных угловых спектров позволяет определить параметры толщины переходного слоя и плотности, необходимые при количественном анализе ТС РСО.

4. Рассмотрим формирование ТС РСО, возникающей за краем поглощения (область 3 на рис. 1) в условиях шероховатой границы. Поскольку описание

ТС РСП (или, что то же самое, тонкой структуры в f'') в настоящее время можно считать удовлетворительным (см., например, [10]), то учет соотношения Крамерса—Кронига предоставляет возможность расчета тонкой структуры в f' , таким образом, и ТС РСО. Прямая подстановка в соотношения Крамерса—Кронига ТС f'' в виде

$$\Delta f'' = A(k) \exp(i(ak + \Phi)) \quad (3)$$

приводит к следующему выражению для ТС f' [4]:

$$\Delta f' = A(k) [\exp(i(ak + \Phi)) + D(k)], \quad (4)$$

где $D(k)$ — быстро убывающая функция волнового числа фотоэлектрона $k = \sqrt{(2m/\hbar^2)(E - E_k)}$ ($D(k)$ спадает до уровня 0.1 при $k \geq 3 \text{ \AA}^{-1}$ — области применимости теории ТС РСП и формулы (3)).

Выражение для ТС РСО с учетом (4) можно записать в виде

$$\chi_R = \frac{\Delta R}{R} = \frac{\partial \ln R}{\partial f'} \Delta f' + \frac{\partial \ln R}{\partial f''} \Delta f'' = \Phi(k) \Delta f''(k), \quad (5)$$

где

$$|\Phi(k)| = \sqrt{\left(\frac{\partial \ln R}{\partial f'}\right)^2 + \left(\frac{\partial \ln R}{\partial f''}\right)^2},$$

$$\arg(\Phi(k)) = -\arctg\left(\frac{\partial R}{\partial f'} / \frac{\partial R}{\partial f''}\right).$$

Исходя из представления (5), при известном виде зависимости $R = R(\eta_0, E)$, учитывющей такие факторы, как шероховатость поверхности, ее неоднородность, наличие многослойных или многокомпонентных структур на поверхности, оказывается возможным провести количественный анализ ТС РСО.

Полуколичественные оценки влияния специфики формирования ТС РСО на параметры, описывающие спектры ТС РСП (смещения положения пиков и возникновения ложных пиков в фурье-спектрах ТС РСО, изменения в методике определения фактора Дебая—Валлера), были сделаны в работе [4] с использованием функции $R(\eta_0, E)$ для плоской границы раздела. Наиболее существенным оказалось наличие постоянного по волновому числу фотоэлектрона вклада в $\arg(\Phi)$, который может приводить к смещению (до 0.05 Å) оценок радиусов координационных сфер при традиционном в спектроскопии EXAFS подборе положения края по фазе пиков в фурье-преобразовании. В то же время был сделан вывод, что ни амплитудная $|\Phi|$, ни фазовая $\arg(\Phi)$ функции не вносят существенных искажений, поэтому для извлечения структурной информации спектры ТС РСО можно обрабатывать аналогично ТС РСП.

Роль шероховатости поверхности при формировании ТС РСО рассматривалась нами с использованием выражения (5) для ТС РСО и (2) для коэффициента отражения R . Расчеты подтвердили выводы [4] о слабой зависимости $|\Phi|$ и $\arg(\Phi)$ от энергии рентгеновского излучения и при учете неидеальности границы раздела, т. е. о возможности представления этих функций в виде $|\Phi(k, \eta_0)| = A_0(\eta_0) + A_1(k, \eta_0)$, $\arg(\Phi(k, \eta_0)) = p_0(\eta_0) + p_1(k, \eta_0)$ ($A_1/A_0, p_1/p_0 \ll \ll 1$ для $k \geq 3 \text{ \AA}^{-1}$). Фазовый сдвиг p_0 , как уже отмечалось, существен при подборе положения края поглощения (нуля отсчета волновых чисел фотоэлектронов k) по фазе пика первой координационной сферы в Фурье-спектрах ТС.

Введение переходного слоя толщины t приводит к ярко выраженной резонансной зависимости $\Phi(\eta_0)$ (рис. 5). $|\Phi(\eta_0)|$ достигает максимума при $\eta_0 \sim \eta_c$ ($E = 11.6 \text{ кэВ}$), причем положение максимума не зависит от параметра t , а его величина почти линейно зависит от t . Ширина максимума (на полувысоте) практически постоянна для $t \geq 10 \text{ \AA}$ и растет, стремясь к бесконечности, при $t \rightarrow 0$. Анализ фазовых соотношений (рис. 5) показывает, что в области $\eta_0 \sim \eta_c$ определяющую роль в формировании ТС играет $f'(p_0 \sim -\pi/2)$. В области как малых, так и больших углов η_0 определяющим оказывается влияние f'' , однако если в области малых углов фаза $p_0 \sim -\pi$ и слабо зависит от параметра

шероховатости t , то в области $\eta_0 > \eta_c$ увеличение приводит к усилению влияния f'' и росту p_0 .

Совокупность расчетных данных позволяет реализовать следующую процедуру обработки спектров ТС РСО с целью извлечения структурных параметров по алгоритмам, принятых при обработке спектров ТС РСП:

- 1) оценка толщины переходного слоя t по скачку края поглощения в коэффициенте отражения рентгеновских лучей и плотности ξ по интегральному коэффициенту отражения;
- 2) расчет A_0 и p_0 для данных η_0 , t и ξ ;
- 3) введение соответствующих поправок и обработка ТС РСО по стандартным для ТС РСП алгоритмам.

5. Апробация предложенного способа учета специфики формирования ТС РСО при обработке экспериментальных спектров была проведена на той же серии образцов германия. Спектры ТС РСО были записаны на лабораторном спектрометре [11], обеспечивающем энергетическое разрешение около 7 эВ; угловая расходимость падающего на образец пучка составляла 3–4 угл. мин. Обработка проводилась с учетом влияния $\Phi(\eta_0, t, \xi)$ по стандартным для ТС РСП алгоритмам с привлечением сплайн-аппроксимации, прямого и обратного фурье-

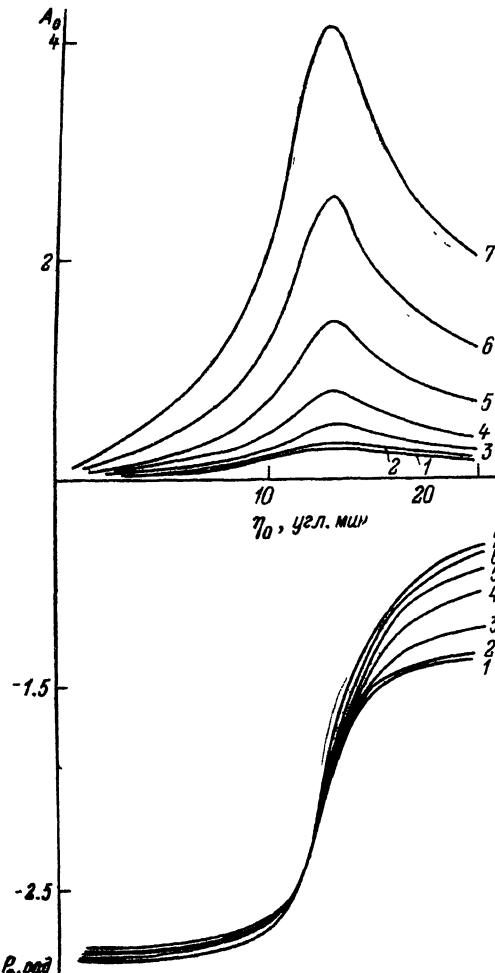


Рис. 5. Зависимости модуля и фазы ТС РСО от угла скольжения.

$t=0$ (1), 20 (2), 40 (3), 80 (4), 160 (5), 320 (6), 640 Å (7)

преобразований. Типичный фурье-спектр ТС РСО (образец А) представлен на рис. 6. Горизонтальная черта — уровень шума в спектрах, обусловленный точностью измерения энергетического спектра коэффициента отражения. На спектре рис. 6 видны и четко выделены над уровнем шума шесть пиков. Пики 3, 5, 6 соответствуют первым трем координационным сферам кристаллического герма-

Сравнение результатов обработки ТС РСО германия с расчетом

Образец	η_0 , угл. мин	A_0	σ , Å	A_c	ξ	t , Å	A_p	A_c/A_p	R_1 , Å
А	12	0.38	0.07	0.38	1.0	30	0.42	0.91	2.467
	13	0.46	0.08	0.52	1.0	40	0.50	1.04	2.473
Б	12	0.36	0.08	0.41	1.0	40	0.42	0.98	2.465
	10	0.25	0.085	0.31	1.0	40	0.28	1.09	2.466
В	12	0.41	0.08	0.47	0.95	55	0.48	0.98	2.475
	10	1.25	0.075	1.33	0.8	290	1.20	1.11	2.477
Г									

При мечани е. A — амплитуда пика первой координационной сферы (A_0 — экспериментальная, A_c — экспериментальная, приведенная к одному значению σ , A_p — расчетная); R_1 — ее радиус; σ — фактор Дебая—Вальтера; относительная плотность ξ и толщина переходного слоя t , оцененные по интегральным угловым и энергетическим спектрам.

ния, пики 2 и 4 — первым двум сферам окисла германия, а пик 1 определяется цеполным подавлением медленных изменений коэффициента отражения при выделении тонкой структуры из спектра отражения.

Пики, соответствующие структуре окисла германия, появляются в фурье-спектре из-за тонкой окисной пленки на поверхности образца. Ее толщину можно оценить, рассчитав ТС РСО для двухслойной модели окисел германия — гермапий (в предположении резких границ раздела). Тогда по соотношению амплитуд пиков 2 и 3 можно дать оценку толщины окисла в 15 Å.

Результаты обработки ТС РСО (по первой координационной сфере германия) с учетом влияния окисной пленки всех образцов сведены в таблицу. При подгонке нуля отсчета волновых векторов по фазе пика первой координационной сферы германия учитывался фазовый сдвиг p_0 (η_0, t, ξ). Такой учет дал хорошее совпадение для радиуса R_1 при изменении как угла скольжения, так и пара-

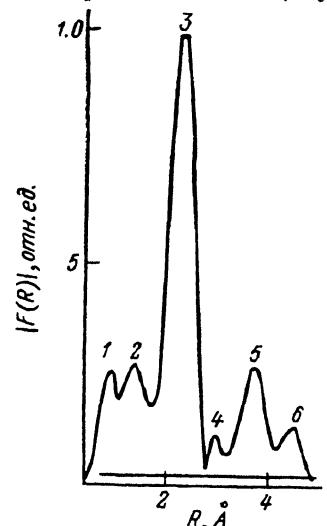


Рис. 6. Фурье-спектр ТС РСО монокристаллического Ge (образец А).

Горизонтальная черта — уровень шума в спектрах.

метров t и ξ ($R_1 = 2.47 \pm 0.05$ Å). Скорректированная амплитуда первой сферы A_{1c} получена приведением экспериментальной амплитуды A_{1e} всех образцов к одноковому значению фактора Дебая — Валлера (0.07 Å). Расчетная амплитуда A_{1p} получена обработкой модельной ТС РСО для германия с учетом окисной пленки и A_0 и p_0 для различных η_0, t и ξ . Отношение A_{1c}/A_{1p} для всех исследованных образцов и углов скольжения оказывается равным 1.02 ± 0.05 , что показывает хорошее количественное согласие расчетной $A_p(\eta_0, t, \xi)$ и экспериментальной A_{1e} , подтверждая возможность расчета ТС РСО по предложенному методу с извлечением количественной структурной информации из спектров ТС РСО.

Заключение

1. Предложен метод определения толщины переходного слоя или толщины сверхтонких пленок (единицы нанометров) по скачку коэффициента отражения на краю поглощения и экспериментально оценена шероховатость серии образцов германия и толщина окисной пленки на них.

2. Предложен способ расчета ТС РСО для произвольного вида зависимости коэффициента отражения от угла скольжения рентгеновских лучей и энергии излучения. Проведен анализ специфики формирования ТС РСО в условиях шероховатой границы раздела.

3. Проведенные экспериментальные исследования подтвердили выводы расчета для модели переходного слоя, что открывает возможность количественного анализа ТС РСО.

4. Показано, что энергетические спектры ПВО позволяют извлекать не только структурную информацию, но и такие параметры системы, как толщина пленок, их фазовый состав, степень шероховатости поверхностного слоя и т. п.

5. Использование предложенного в статье подхода в сочетании с источниками СИ, обладающими большой спектральной яркостью, открывает новые возможности, как то: анализ ТС малоуглового рассеяния в условиях полного внешнего отражения (в этом случае возможен как анализ ТС пика аномального рассеяния, так и ТС в рентгеновской поверхностной волне); дополнительная информация содержится и в ближней тонкой структуре края поглощения, формируемой за счет межатомных корреляций высоких порядков (кластеры на по-

верхности, островковые цепочки, изучение реконструкции поверхности); при одновременном удовлетворении как условий полного внешнего отражения, так и условий дифракции по Лауэ на плоскостях, вектор обратной решетки которых лежит в плоскости образца [12], возможен анализ ТС в зеркально-дифрагированной волне с одновременным извлечением информации как о степени совершенства слоев (далнем порядке), так и о ближнем порядке в них.

Авторы выражают благодарность С. А. Ахманову и А. В. Андрееву за плодотворное обсуждение результатов работы и сотруднику Физико-технического института (Казанского филиала АН СССР) Г. Г. Закирову за изготовление образцов.

Список литературы

- [1] Пономарев Ю. В., Турутин Ю. А. // ЖТФ. 1983. Т. 53. Вып. 12. С. 2398—2401.
- [2] Martens G., Rabe P. // Phys. Stat. Sol. (a). 1980. Vol. 58. N 1. P. 415—424.
- [3] Bosio L., Cortes R., Defrain A. et al. // Les Couches Minces. 1983. Vol. 216. N 2. P. 197—198.
- [4] Пономарев Ю. В., Турутин Ю. А. // Вестник МГУ. Физика, астрономия. 1984. Т. 25. Вып. 2. С. 92—94.
- [5] Смирнов Л. А., Анохин С. Е. // Опт. и спектр. 1980. Т. 48. Вып. 3. С. 574—577.
- [6] Андреев А. В. // УФН. 1985. Т. 145. № 1. С. 113—136.
- [7] Виноградов А. В., Зверев Н. Н., Кожевников И. В. и др. // ЖЭТФ. 1988. Т. 94. Вып. 8. С. 203—210.
- [8] Джеймс Р. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. М.: ИЛ, 1950. 572 с.
- [9] Андреев А. В., Ахманов С. А., Пономарев Ю. В. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1986. Т. 50. № 6. С. 1206—1213.
- [10] Lee P. A., Citrin P. H., Eisenberger P., Kincaid M. // Rev. Mod. Phys. 1981. Vol. 53. N 4. P. 769—806.
- [11] Пономарев Ю. В., Савельев А. Б., Турутин Ю. А. // Поверхность. 1987. № 8. С. 62—64.
- [12] Marra W. C., Eisenberger R., Cho A. Y. // J. Appl. Phys. 1979. Vol. 50. N 10. P. 6927—6933.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило в Редакцию
15 апреля 1989 г.
В окончательной редакции
21 июля 1989 г.