

02;11;12

Обратное рассеяние медленных (0–8 эВ) электронов поверхностью кремния

© О.Б. Шпеник, Н.М. Эрдевди, Т.Ю. Попик

Институт электронной физики АН Украины,
294016 Ужгород, Украина

(Поступило в Редакцию 30 ноября 1995 г.)

Описана экспериментальная установка и методика исследования упругого и неупругого обратного (на 180°) рассеяния медленных (0–8 эВ) моноэнергетических электронов поверхностью твердых тел и приводятся первые результаты по отражению электронов образцами чистого монокристаллического кремния с полированной поверхностью (Si), легированного монокристаллического кремния p -типа проводимости с пористой поверхностью (Si- p) и таких же пористых образцов пассивированных H_2O и H_2O_2 (Si- $p + H_2O$ и Si- $p + H_2O_2$). Впервые в спектрах потерь обнаружена структура, которая обусловлена возбуждением поверхностных плазмонов. В спектрах постоянной остаточной энергии обнаружены особенности, которые соответствуют резонансному возбужденному состоянию молекулярного азота, адсорбированного поверхностью пористого кремния.

Введение

В последнее десятилетие достигнуты значительные успехи в изучении особенностей упругого и неупругого взаимодействия медленных моноэнергетических электронов с атомами и молекулами. В значительной мере это связано с разработкой новых методов исследований и новыми возможностями экспериментальной техники. Наряду с уже традиционными оптическими (спектроскопическими) методами исследования возбуждения атомов широкое развитие получили методы электронной и пороговой спектроскопии, спектроскопии испущенных электронов, метастабиль-спектроскопии. Оказалось, что многие из этих методов успешно могут быть применены и для исследования поверхности твердых тел. Например, на сегодняшний день достаточно широкое развитие получили такие методы, как оже-электронная спектроскопия, спектроскопия характеристических потерь, метод электрон-фотонной эмиссии, а использование электронных спектрометров высокого разрешения ($\Delta W = 6\text{--}20\text{ мэВ}$) в сочетании с техникой сверхвысокого вакуума ($P = 10^{-9}\text{ Па}$) дало возможность изучать резонансные особенности рассеяния электронов как на атомарно-чистых поверхностях, так и при наличии на поверхности адсорбированных молекул [1–3]. В данной работе описаны новая экспериментальная установка и методика, позволяющие изучать угловое и энергетическое распределение упруго- и неупругорассеянных назад медленных (0–10 эВ) моноэнергетических электронов при нормальном их падении на исследуемую поверхность образцов, и приведены первые результаты исследований. Изучена роль состояния поверхности монокристаллических и пористых образцов кремния в процессе рассеяния.

Экспериментальная установка и методика исследований

Эксперименты проводились на установке, состоящей из следующих основных узлов: вакуумной камеры, изготовленной из нержавеющей стали, в которой размещались трохоидаальный электронный спектрометр обратного рассеяния и гониометрическое устройство с исследуемыми образцами, блока питания электронного спектрометра, многоканальной системы регистрации тока первичных и рассеянных электронов.

Для получения моноэнергетического пучка электронов и анализа упруго- и неупругоотраженных электронов в наших экспериментах был использован трохоидаальный электронный спектрометр, который на протяжении многих лет применялся для изучения процессов упругого рассеяния электронов на атомах, возбуждения и ионизации атомов и молекул [4–6]. Он представляет собой два последовательно размещенных трохоидаальных электронных энергоанализатора, первый из которых служит монохроматором электронов, а второй используется в качестве анализатора упруго- и неупругоотраженных электронов (рис. 1). Уникальность прибора состоит в том, что благодаря продольному магнитному полю он может работать при очень малых энергиях (начиная практически с 0) и высокой степени пропускания (до 95%) [4].

При разработке спектрометра обратного рассеяния электронов на 180° было использовано то свойство трохоидаального электронного монохроматора ($TЭМ$), что в скрещенных электрическом и магнитном полях электроны кроме направленного движения испытывают дрейф в направлении, перпендикулярном E и H , независимо от направления первоначального движения электронов [7].

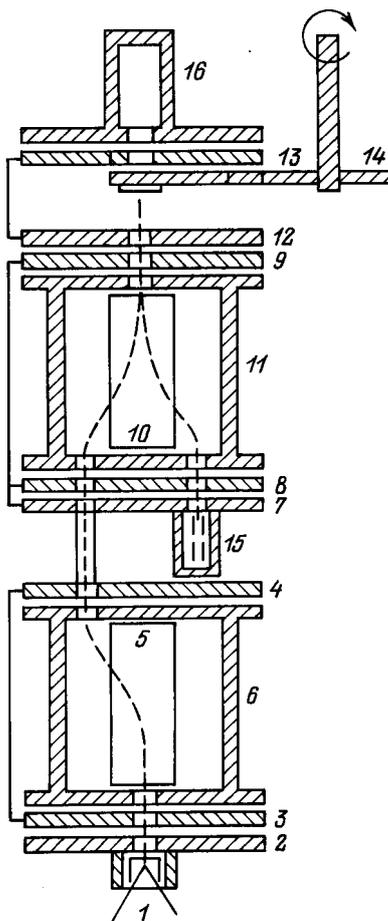


Рис. 1. Схема электронного спектрометра обратного рассеяния. 1 — оксидный катод косвенного накала; 2 — вытягивающий электрод; 3, 4 — входной и выходной электроды селектора; 5, 6 — внутренний и внешний электроды цилиндрического конденсатора селектора; 7–9 — входные и выходные электроды анализатора; 10, 11 — внутренний и внешний электроды цилиндрического конденсатора анализатора; 12, 13 — ускоряющие электроды спектрометра; 14 — образец; 15 — коллектор обратно рассеянных электронов; 16 — коллектор контроля первичного электронного пучка.

Вследствие этого электроны, упругорассеянные назад, движутся в сторону ТЭМ и, попав в область скрещенных полей, испытывают смещение в направлении дрейфа первичного пучка электронов. Таким образом, упругорассеянные электроны, пройдя область анализатора, смещаются на удвоенное расстояние относительно первичного пучка. Поэтому, устанавливая детектор электронов на выходе анализатора в точке указанного смещения, мы имеем возможность детектировать электроны, упругорассеянные на угол 180° .

Узлы спектрометра были изготовлены из молибдена, а в качестве источника электронов использовался оксидный катод косвенного накала. Спектрометр помещался в вакуумную камеру, изготовленную из нержавеющей стали, откачиваемую средствами безмасляной откачки

(цеолитовый и газоразрядный насосы). Для устранения попадания расплавленного титана на электроды спектрометра и исследуемые образцы камера отделена от насоса системой диафрагм. Наличие гониометрического устройства позволяет одновременно загружать в вакуумную камеру до 5 образцов. Перед проведением измерений электронный спектрометр и образцы прогревались при $T = 500 \text{ К}$ в вакууме 10^{-6} Па на протяжении 50–60 ч, после чего поверхность очищалась высокоэнергетичными электронами на протяжении 1–2 ч. Вакуум в камере в процессе измерений составлял 10^{-8} Па . Однородное магнитное поле (0.01–0.015 Тл), необходимое для работы спектрометра, создавалось кольцами Гельмгольца с внутренним диаметром 210 мм. Питание катушек осуществлялось высокостабилизированным источником тока.

Система питания спектрометра включает высокостабилизированные источники постоянного напряжения с пульсацией, не превышающей 1–2 мВ, а для плавного изменения ускоряющего (или задерживающего) напряжения использовался генератор ступенчатого напряжения с шагом 0.01–0.08 В.

Система регистрации состоит из двух цифровых наноамперметров типа В7-30 в сочетании с многоканальной записью информации с помощью измерительно-вычислительного комплекса Ф-36. Один канал системы регистрировал ток пучка на образец, а второй — ток рассеянных электронов.

Использованный нами комплекс аппаратуры позволил проводить четыре типа экспериментов.

1. Измерять энергетическую зависимость упругорассеянных назад электронов. Для этого устанавливаются оптимальные постоянные потенциалы на электродах монохроматора и анализатора и измеряется ток на коллектор 15 при изменении энергии электронов, задаваемой разностью потенциалов на электродах 1 (катод) и 14 (образец) (рис. 1).

2. Изучать спектры энергетических потерь, а также угловые распределения как упруго-, так и неупругоотраженных электронов (дифференциальные сечения). В этом случае поддерживается постоянной энергия налетающих электронов E_0 (разность потенциалов на электродах 1 и 14) и измеряется ток на коллектор 15 при изменении разности потенциалов между образцом 14 и входным электродом анализатора 9. Если бы рассеяние назад происходило на угол 180° , то в таком режиме мы бы получили "чистый" спектр энергетических потерь (как в случае электростатических анализаторов). Однако вследствие того что в рассматриваемой конструкции анализируется продольная составляющая скорости электрона, электроны с остаточной энергией $E_r = E_0 - E_1$ дадут в спектре потерь переориентационный континуум, простирающийся в диапазоне энергий от E_0 (для рассеяния на угол 180°) до нуля (для рассеяния на угол 90°).

3. Детектировать электроны с постоянной остаточной энергией, включая практически нулевую (пороговой спектр). В этом режиме поддерживается постоянной разность потенциалов между анализатором 9 и образцом 14

при изменяющейся энергии падающих электронов E . Вследствие этого регистрируются только те электроны, которые имеют заданную остаточную постоянную энергию.

4. Измерять энергетическую зависимость сечения рассеяния. В этом случае потенциал анализатора V_0 относительно потенциала катода V_1 поддерживается постоянным при изменяющейся энергии падающих электронов E и измеряется ток на коллектор 15. Однако следует отметить, что с изменением энергии падающих электронов угловой акцептанс (захват) меняется, поэтому при анализе кривых приходится учитывать этот фактор [5].

Результаты и их обсуждение

Нами исследовались четыре образца кремния. Первый образец — чистый монокристаллический кремний с полированной поверхностью (Si), второй образец — пористый легированный кремний p -типа проводимости (Si- p), третий образец — пористый легированный кремний, пассивированный водой (Si- p + H₂O), четвертый образец — пористый легированный кремний, пассивированный перекисью водорода (Si- p + H₂O₂). Поры нанометрических размеров получены электрохимическим травлением полированной поверхности. Технология получения и свойства образцов детально описаны в [8]. Такой выбор образцов диктовался необходимостью исследовать в ходе одного эксперимента влияние состояния поверхности на процессы рассеяния электронов.

Энергетические зависимости электронов, упругоотраженных назад исследуемыми образцами в интервале энергий 0–4 эВ представлены на рис. 2. Калибровка энергетической шкалы электронного пучка осуществлялась по сдвигу вольт-амперной характеристики тока электронов на образец. За нуль шкалы принимался максимум функции распределения электронов по энергиям. При таком способе, учитывая высокую моноэнергетичность электронного пучка, точность калибровки была не хуже ± 0.02 – 0.06 эВ и зависела от удельного сопротивления образцов.

Анализ рис. 2 показывает, что энергетические спектры упругоотраженных назад электронов слабо чувствительны к состоянию упорядоченности атомов на поверхности. Имеется общая тенденция к уменьшению интенсивности отражения электронов по мере увеличения их энергии, и при энергиях больше 4 эВ она ничтожно мала. Тем не менее имеются некоторые особенности: а) на образцах Si и Si- p в энергетической зависимости интенсивности упругоотраженных электронов наблюдаются слабо выраженные особенности и более быстрый спад интенсивности с увеличением энергии (рис. 2, 1 и 2); б) на пористых пассивированных образцах в энергетической зависимости интенсивности упругоотражения электронов никаких аномалий не обнаружено, однако в этом случае интенсивность упругоотраженных электронов с увеличением энергии падает существенно меньше, чем для образцов Si и Si- p (рис. 2, 3 и 4).

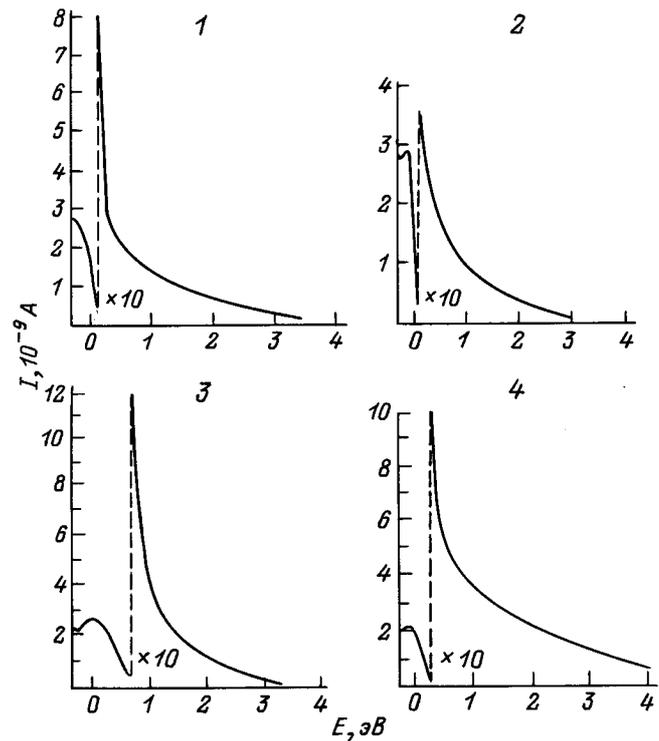


Рис. 2. Энергетические зависимости упругого обратного рассеяния электронов поверхностями. 1 — Si, 2 — Si- p , 3 — Si- p + H₂O, 4 — Si- p + H₂O₂.

Спектры энергетических потерь (квазиупругое рассеяние) при некоторых энергиях приведены на рис. 3. Как видно, все кривые при очень малых энергиях налетающих электронов (рис. 3, а–г, 1) весьма подобны. Это неудивительно, так как в этом случае, кроме упругого рассеяния, другие процессы еще не включены, а из-за максимального углового захвата электронов коллектором 15 (рис. 1) мы измеряем практически аппаратную функцию. Как видно из рис. 3, б, 1, полная ширина функции распределения электронов по энергиям не превышает 0.08 эВ, причем характерно, что аппаратная функция практически симметрична относительно максимума. С повышением энергии падающих электронов от 0.4 до 2.5–4 эВ наблюдается уширение функции распределения и появление асимметрии кривой, в некоторых случаях возникают особенности в виде уступов (а иногда и незначительных максимумов), а при энергиях $E \sim 4$ –8 эВ все кривые имеют резкий рост в области энергий, соответствующих нулевым потерям (упругое отражение), и спад кривой с ростом E_1 , причем ширина функции распределения для разных образцов изменяется при больших E .¹ Постепенное уширение энергетического спектра обусловлено угловым распределением

¹ На рисунках показана только начальная область спектра потерь вблизи упругого пика. Этот участок оказался наиболее интересным, так как при измерении потерь, превышающих некоторую величину, появляется фон, обусловленный двойным отражением электронов от образца 14 и диафрагмы 9.

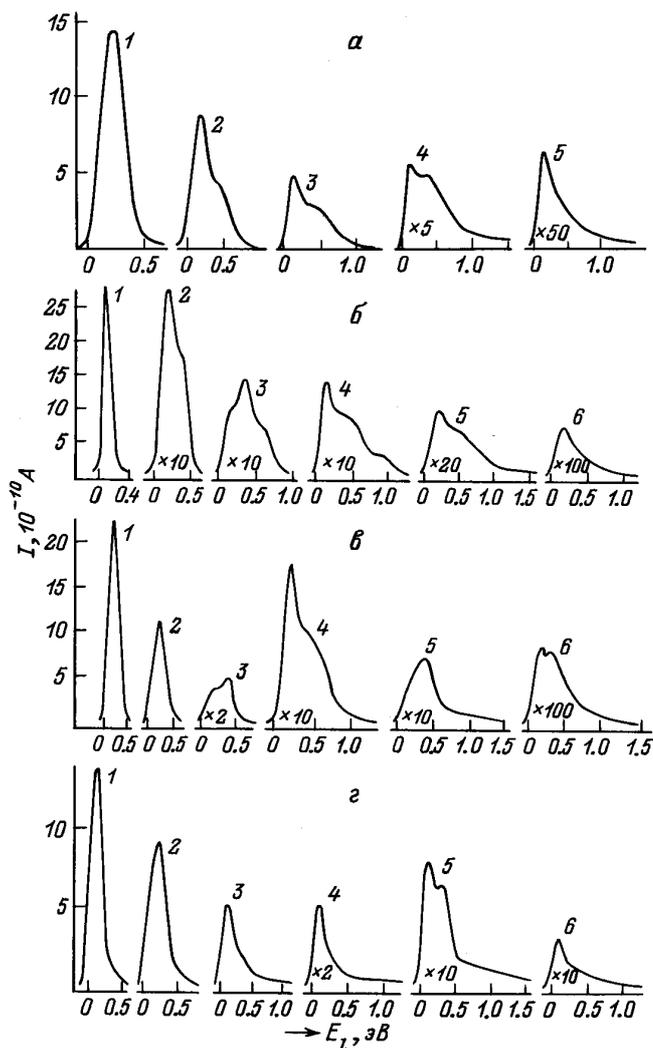


Рис. 3. Спектры энергетических потерь электронов на поверхностях (в скобках E_0 , эВ). а — Si (I — 0.7, 2 — 1.0, 3 — 1.5, 4 — 2.5, 5 — 8.0); б — Si- p (I — 0.4, 2 — 0.7, 3 — 1.0, 4 — 1.5, 5 — 2.5, 6 — 8.0); в — Si- p + H₂O (I — 1.0, 2 — 1.5, 3 — 2.0, 4 — 2.5, 5 — 3.5, 6 — 8.0); г — Si- p + H₂O₂ (I — 1.5, 2 — 2.0, 3 — 2.5, 4 — 3.0, 5 — 3.5, 6 — 8.0).

отраженных электронов, а "обрыву" со стороны нулевых энергий соответствуют электроны, рассеянные на 90° при условии, что поперечное их движение не ограничивается диафрагмами на пути электронов от образца к коллектору 15. Очевидно, этот фактор и является доминирующим при малых значениях $E \sim 0.4$ –4 эВ. При больших энергиях 8 эВ кривые для Si, Si- p , Si- p + H₂O становятся гладкими, но их полуширина для всех образцов остается разной. Это свидетельствует о том, что для Si, Si- p , Si- p + H₂O более вероятно рассеяние на углы, близкие к 180°, а для Si- p + H₂O кривая распределения значительно шире относительно рассеяния на углы, близкие к 180°. Для всех образцов в спектре потерь характерно наличие максимума с определенной энергией $E_{l_1} \sim 0.1$ –0.2 эВ, соответствующего упругому

рассеянию. Что касается особенностей на кривых, то однозначный ответ о природе их происхождения пока затруднен. Из того факта, что для всех образцов аномалии в энергетической зависимости в области 0–1 эВ проявляются в довольно узком интервале энергий падающих электронов, можно заключить, что они имеют не дифракционную, а резонансную природу, т.е. обусловлены возбуждением локальных центров (атомов, молекул). Для чистого монокристаллического кремния в спектре потерь наблюдается только один максимум с энергией $E_{l_2} \sim 0.40 \pm 0.05$ эВ при энергии падающих электронов 1.0–2.5 эВ. При этом интенсивность потерь I_2 всегда меньше интенсивности упругорассеянных электронов I_1 .

Для пористых образцов Si- p в этой же области энергий падающих электронов проявляются два максимума с энергиями $E_{l_2} = 0.30 \pm 0.05$ эВ и $E_{l_3} = 0.50 \pm 0.05$ эВ (при $E = 1.0$ эВ) или $E_{l_3} = 0.8 \pm 0.05$ эВ (при $E = 1.5$ эВ). Заметим, что при определенном значении энергии падающих электронов E_0 интенсивность неупругорассеянных электронов I_2 превышает интенсивность упругоотраженных электронов I_1 (рис. 3, б, 3), чего не наблюдалось в чистом монокристаллическом Si (рис. 3, а). Этот фактор и понижение E_{l_2} указывает на то, что природа локальных центров, ответственных за появление E_{l_2} в пористом Si- p и чистом монокристаллическом Si разная. Существенное смещение E_{l_3} при незначительном увеличении E вряд ли может быть обусловлено потерями на одном и том же локальном центре. Более вероятно, что здесь проявляются два различных по природе центра, поперечные сечения рассеяния которых имеют резко резонансную зависимость от E . Центров с такими характеристиками на поверхности чистого монокристаллического Si и пористого Si- p , пассивированного H₂O и H₂O₂, нами не обнаружено.

На поверхностях пористого кремния p -типа с сорбированными молекулами H₂O и H₂O₂ на энергетической зависимости потерь в интервале энергий 0–1 эВ проявляется только один максимум с $E_{l_2} = 0.35 \pm 0.05$ эВ, который в зависимости от E можно связать с теми же центрами рассеяния, которые свойственны пористой поверхности Si- p . Сорбция лишь незначительно смещает E_{l_2} , но разрушает центры с $E_{l_3} = (0.5 \pm 0.05)$ эВ и (0.8 ± 0.05) эВ, проявляющиеся на поверхности пористого Si- p . Тот факт, что максимум E_{l_2} в спектре энергетических потерь во всех четырех типах исследованных образцов меняется незначительно от $E_{l_2} = 0.4 \pm 0.05$ эВ для чистого монокристаллического Si до $E_{l_2} = 0.30 \pm 0.05$ эВ для пористого Si- p , а для пористого Si- p + H₂O и Si- p + H₂O₂ занимает промежуточное положение, может быть связан с возбуждением поверхностных плазмонов.

Рассмотрим теперь спектры постоянной остаточной энергии рассеянных электронов вблизи упругого пика (рис. 4). Несмотря на одинаковые экспериментальные условия, в которых получены кривые, наблюдается существенная разница в поведении этих кривых. Если

кривые для случая рассеяния на Si-p + H₂O₂ очень узкие при малых остаточных энергиях (от 0 до 1.0 эВ) (рис. 4, з), то при переходе к Si-p они существенно уширяются для тех же остаточных энергий (рис. 4, б), а чистый Si и Si-p + H₂O показывают аналогичное поведение (рис. 4, а, в). Все энергетические зависимости представляют собой асимметричные кривые с четким максимумом при начальных энергиях.

Отметим, что энергетические положения аномалий, обнаруженных в энергетических зависимостях потерь, хорошо коррелируют с положениями особенностей на энергетических зависимостях постоянной остаточной энергии электронов. Это подтверждает сделанное нами ранее заключение о резонансной природе аномалий.

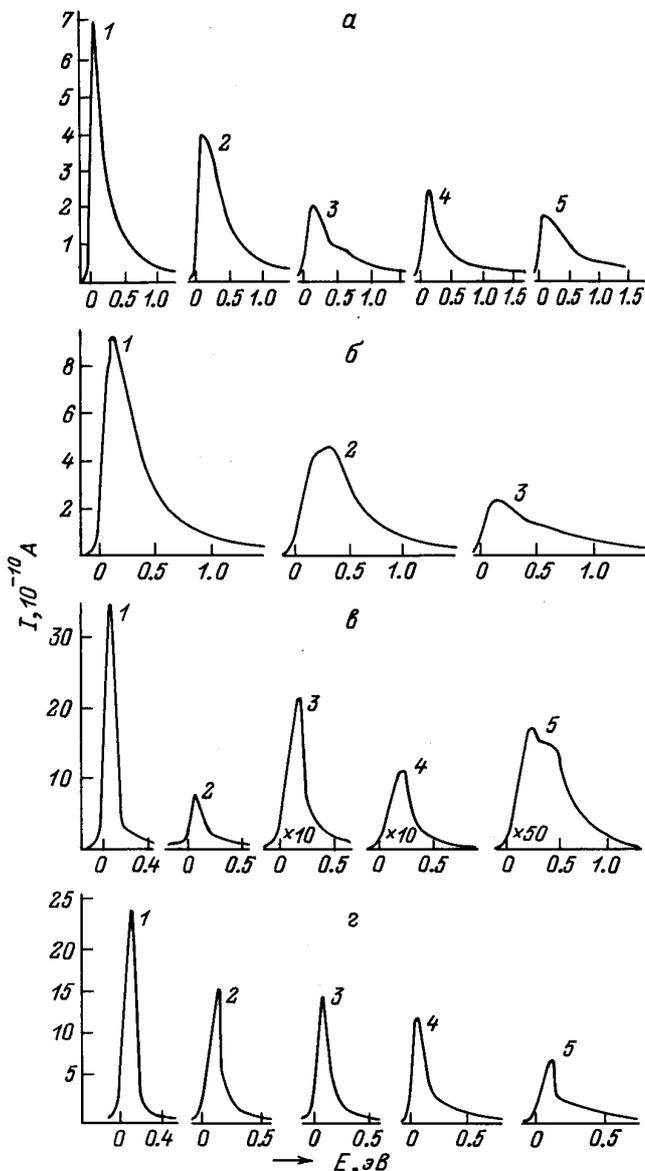


Рис. 4. Спектры постоянных остаточных энергий электронов при обратном рассеянии на поверхностях. а — Si, б — Si-p, в — Si-p + H₂O, з — Si-p + H₂O₂; E_r, эВ: 1 — 0, 2 — 0.2, 3 — 0.4, 4 — 0.7, 5 — 1.0.

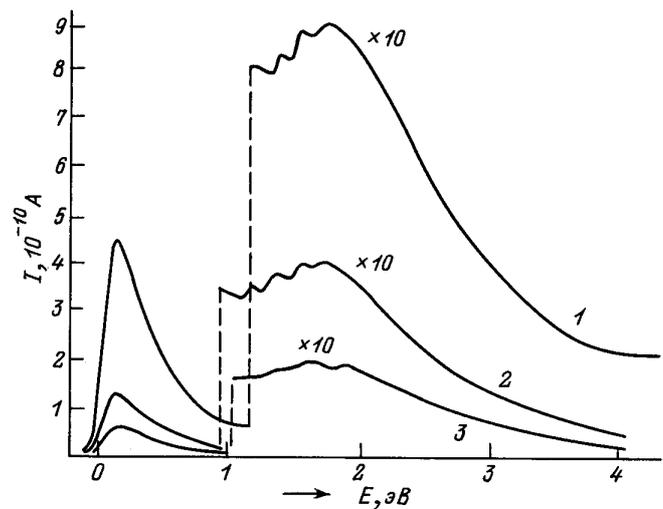


Рис. 5. Спектры постоянных остаточных энергий при обратном рассеянии электронов поверхностью Si-p. E_r, эВ: 1 — 0, 2 — 0.5, 3 — 1.0.

Проведенные нами исследования указывают на то, что электронами с энергией 0–8 эВ и при 180°-ном рассеянии невозможно исследовать структуру поверхности твердых тел, поскольку дифракция при столь малых E еще не проявляется. Такая энергия электронов недостаточна для возбуждения внутренних электронов в атомах и соответственно для исследования химического состава поверхности. Однако электроны таких энергий очень удобны для исследования адсорбированных молекул, максимумы сечения рассеяния назад у которых достигаются при энергии электронов, соответствующей резонансному состоянию или вблизи него [9]. В этом плане в составе остаточных газов очень "удобны" молекулы N₂. Приведенные на рис. 5 спектры постоянной остаточной энергии при обратном рассеянии электронов поверхностью Si-p свидетельствуют о наличии тонкой структуры в области 1.7–2.0 эВ, которая по форме и энергетическому положению соответствует возбуждению ²Π_g-резонансного состояния молекулы N₂ [1–3,9].

Заканчивая рассмотрение результатов, можно заключить, что созданный нами электронный спектрометр обратного рассеяния позволяет проводить исследования как упругого, так и неупругого рассеяния электронов различными поверхностями. Для исследования наличия на поверхности адсорбированных молекул с большим эффективным сечением обратного резонансного рассеяния целесообразно исследовать спектры энергетических потерь и спектры остаточной энергии электронов, которые более информативны по сравнению со спектрами упругого обратного рассеяния.

Авторы выражают признательность Э.Б. Каганович за предоставленные образцы и плодотворные обсуждения при постановке задачи исследований. Авторы также благодарны А.И. Завилопуло и И.О. Цапфелу за помощь при выполнении данной работы.

Исследования, представленные в этой публикации, выполнены при содействии Международной Соросовской программы поддержки образования в области точных наук Международного фонда "Відродження" (грант № ISSEP SPU042080) и финансовой поддержке Международного научного фонда и правительства Украины (грант № UDB200).

Список литературы

- [1] *Palmer R.E., Rous P.J.* // Rev. Mod. Phys. 1992. Vol. 64. N 2. P. 383–440.
- [2] *Sanche L.* // J. Phys. B. 1990. Vol. 23. P. 1597–1624.
- [3] *Sanche L.* // XVIII ICPEAC. Abstr. Contr. Pap. New York: AIP Press, 1993. P. 381–389.
- [4] *Романюк Н.И., Шпенник О.Б., Манди И.А.* // ЖТФ. 1993. Т. 63. Вып. 7. С. 138–147.
- [5] *Романюк Н.И., Шпенник О.Б., Панин Ф.Ф.* // УФЖ. 1992. Т. 37. № 11. С. 1639–1647.
- [6] *Shpenik O.B., Zaviorpulo A.N., Popik T.Yu.* // XVIII ICPEAC. Abstr. Contr. Pap. New York: AIP Press, 1993. Vol. 11. P. 759.
- [7] *Shulz G.J.* // Rev. Mod. Phys. 1973. Vol. 45. P. 378–423.
- [8] *Свечников С.В., Саченко А.В., Сукач Т.А.* // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. Вып. 27. 1994. С. 3–28.
- [9] *Шпенник О.Б., Романюк Н.И., Чернышова И.В.* // Письма в ЖТФ. 1985. Т. 41. Вып. 12. С. 500–502.