

## Эффективность генерации рентгеновского Si $L_{2,3}$ излучения электронным ударом в системе SiO<sub>2</sub>/Si

© А.С. Шулаков, А.П. Брайко, Н.В. Мороз, В.А. Фомичев

Институт физики Санкт-Петербургского государственного университета,  
198904 Петродворец, Россия

E-mail: alex@ns1333.spb.edu

(Поступила в Редакцию 23 марта 1998 г.)

Предпринята попытка исследования распределения по глубине эффективности возбуждения и выхода ультрамягкого рентгеновского  $L_{2,3}$  излучения кремния, возбуждаемого электронами различных энергий. Функция генерации, описывающая эффективность возбуждения, является ядром интегрального уравнения, определяющего зависимость интенсивности рентгеновского излучения от энергии первичных электронов. С целью определения вида этой функции исследована зависимость от энергии первичных электронов интенсивности Si  $L_{2,3}$  рентгеновского эмиссионного спектра и составляющих его  $L_{2,3}$  полос кремния в кристаллическом кремнии и в аморфном диоксиде SiO<sub>2</sub> в системе образцов, представляющих собой слои диоксида разной толщины, выращенные на поверхности кристаллического кремния. Такая постановка эксперимента позволила исследовать сечения функции генерации на глубине, соответствующей глубине залегания интерфейса Si–SiO<sub>2</sub>. Для теоретического моделирования вида функции генерации использовались простейшие законы взаимодействия электронов с твердыми телами и наиболее общий вид сечения ионизации внутреннего уровня электронным ударом. Сопоставление экспериментально полученных относительных вкладов излучения Si и SiO<sub>2</sub> с рассчитанными показало хорошее соответствие вплоть до энергии первичных электронов 2–3 keV.

Ультрамягкая рентгеновская спектроскопия характеристических полос излучения в сочетании с варьированием энергии первичного пучка возбуждающих эмиссию электронов, зарекомендовала себя как эффективный метод неразрушающего послойного анализа электронной структуры и фазового химического состава поверхностных слоев твердых тел в диапазоне толщин от единиц до сотен нм [1–3]. Для проведения количественного анализа в [1] была разработана модель расчета, в которой неявно предполагалось, что эффективность возбуждения характеристического рентгеновского излучения равномерно распределена по излучающему слою. Очевидная некорректность этого допущения компенсировалась введением поправок, однако было очевидно, что модель должна включать в себя достоверное распределение эффективности генерации излучения по глубине. Это распределение обычно описывается зависящей от энергии первичных электронов и от градиента концентрации излучающих атомов сорта  $i$  функцией генерации  $G_{E0}(c_i(x), x)$ , являющейся ядром интегрального уравнения, определяющего в общем виде зависимость интенсивности рентгеновского спектра от энергии первичных электронов

$$I(E_0, \omega) \sim \int_0^{\infty} G_{E0}(c_i(x), x/\sin\theta_0) \times \exp[-\mu(\omega)x/\sin\theta] dx, \quad (1)$$

где  $c_i(x)$  — распределение концентрации излучающих атомов сорта  $i$  по глубине  $x$ ;  $\theta_0$  и  $\theta$  — скользящие углы падения пучка первичных электронов и отбора

рентгеновского излучения соответственно;  $\mu(\omega)$  — линейный коэффициент поглощения выходящего излучения в материале образца, а  $\exp[-\mu(\omega)x/\sin\theta]$  — доля поглощенного в образце излучения (количественная характеристика эффекта самопоглощения). В самом общем виде функцию генерации можно выразить в виде

$$G_{E0}(c_i(x), x) \sim c_i(x) \int_{E_i}^{E_0} n_{E0}(\varepsilon, x) \sigma_i(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (2)$$

где  $E_i$  — потенциал ионизации сканирующего уровня атомов  $i$ ;  $\sigma_i(\varepsilon)$  — сечение ионизации этого уровня электронным ударом;  $n_{E0}(\varepsilon, x)$  — нормированное распределение по энергии  $\varepsilon$  ансамбля электронов (первичных, вторичных, оже), создаваемое первичными электронами с энергией  $E_0$  в слое единичной толщины, расположенном на глубине  $x$ . Это распределение формируется в результате процессов многократного упругого и неупругого рассеяния электронов на электронах, плазмонах, фононах, дефектах и т.д., его расчет из первых принципов очень сложен даже для однофазных твердых тел.

В [3] мы попытались для количественной оценки распределения фазового состава сложной многофазной системы SiO<sub>2</sub>–Si–Au использовать произвольно взятую из литературы модификацию формулы Филибера для описания функции генерации при больших значениях  $E_0$ . Результаты подгонки показали, что выбранный вид функции генерации, в принципе способен адекватно описать распределение эффективности возбуждения по глубине, однако требует уточнения. Данная работа посвящена более детальному исследованию функции генерации ультрамягкого рентгеновского характеристического излучения.

Методика исследования состоит в следующем. Используются образцы, представляющие собой слои диоксида кремния различной толщины, выращенные на поверхности монокристаллического кремния (система образцов с различной глубиной залегания межфазовой границы SiO<sub>2</sub>-Si). При бомбардировке таких образцов первичными электронами, устанавливается некоторое динамическое распределение по глубине эффективности возбуждения Si L<sub>2,3</sub> спектра, которое описывается исследуемой функцией генерации. По форме эта функция должна быть близка функции, формирующейся в изотропном образце, так как массовые плотности покрытия и подложки близки, а различаются лишь концентрации атомов кремния. Близкими оказываются также и линейные коэффициенты поглощения в области энергетического залегания Si L<sub>2,3</sub> полос в SiO<sub>2</sub> и в Si (согласно [4], при энергии фотонов 92 eV, эти коэффициенты оказываются равными примерно 10<sup>5</sup> см<sup>-1</sup>). При этом, однако, форма L<sub>2,3</sub> рентгеновских эмиссионных полос кремния в диоксиде и в кристаллическом кремнии оказывается различной, что позволяет надежно разлагать на составляющие суперпозицию этих полос, наблюдаемую при их одновременном возбуждении. Этот прием успешно использовался в [3,5]. Таким образом, межфазовая граница как бы представляет собой сечение функции генерации на глубине, равной глубине залегания межфазовой границы (толщине слоя SiO<sub>2</sub>). Атомы, находящиеся выше этого сечения, излучают спектр, характерный для Si L<sub>2,3</sub> полосы кремния в SiO<sub>2</sub>, а расположенные ниже — полосу кристаллического кремния. В зависимости от глубины залегания межфазовой границы и энергии первичных электронов мы будем регистрировать либо Si L<sub>2,3</sub> полосу в SiO<sub>2</sub>, либо суперпозицию этой полосы и полосы подложки — кристаллического Si. Разлагая суперпозицию на составляющие, можно с хорошей точностью оценить их относительную интенсивность.

Ту же самую величину можно рассчитать, используя заданный или вычисленный вид функции генерации и характеристики используемой модельной системы. Степень совпадения расчетных и экспериментальных данных будет характеризовать, в первую очередь, правильность выбора вида функции генерации. Поскольку предварительные исследования показали, что построенные для больших энергий первичных электронов функции генерации близки к реальным, воспользуемся результатами классической работы Боровского и Рядника [6], выполненной для целей микроанализа в жесткой области рентгеновского спектра.

Для нахождения энергетического распределения рассеянных электронов в массивной мишени n<sub>E0</sub>(ε, x) в [6] использовалась модельная функция f(ε, x), представляющая собой сумму двух членов, описывающих прямые и обратные электронные потоки:

$$f(\varepsilon, x) = g_f(\varepsilon, x) + g_b(\varepsilon, x). \quad (3)$$

Для оценки g<sub>f</sub>(ε, x) использовались экспоненциальный закон ослабления электронного потока [7]

$$N(x) = N_0 \exp[-(x/X)^p] \quad (4)$$

и степенной закон торможения по траекторному пути

$$\varepsilon^n(x) = E_0^n (1 - x/x_{\max}). \quad (5)$$

В (4) и (5) X = αE<sub>0</sub>/ρ, p = (1.51n)/log Z, n = 2.44(Z/A)<sup>0.5</sup>, ρ, A, Z обозначают массовую плотность, атомный вес и атомный номер, соответственно; α = 3.33 · 10<sup>-6</sup> для E<sub>0</sub>, измеряемой в keV, и x в см, x<sub>max</sub> — максимальная глубина проникновения электронов с энергией E<sub>0</sub> в мишень [8,9]. N<sub>0</sub> — число налетающих электронов. Используя эти простейшие законы, можно показать, что в системе безразмерных единиц χ = x/X и ξ = ε/E<sub>0</sub>, функцию g(ξ, χ) можно записать следующим образом:

$$g(\xi, \chi) = pn\chi^p [\xi^{n-1}/(1 - \xi^n)^{p+1}] \exp[-(\chi/(1 - \xi^n))^p],$$

$$\int_0^1 g(\xi, \chi) d\xi = N(\chi)/N_0. \quad (6)$$

В первом приближении мы пренебрегли вторым членом, описывающим обратное рассеяние электронов от мишени. По сравнению с первым, этот член невелик [10], он должен влиять, прежде всего, на амплитуду функции генерации, но используемые нами величины (отношения вкладов интенсивностей излучения слоя SiO<sub>2</sub> и подложки Si), не должны быть чувствительными к абсолютным значениям подинтегральных функций в (1) и (2).

На рис. 1 показаны рассчитанные таким образом распределения n<sub>E0</sub>(x, ε) для различных энергий первичных электронов и на различных глубинах. Видно, что с увеличением глубины происходит низкоэнергетический сдвиг

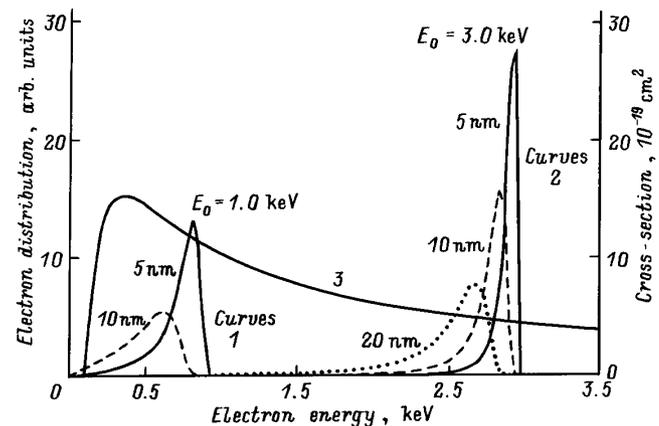


Рис. 1. Энергетическое распределение электронов, рассчитанное по (3)–(6), на различных глубинах от поверхности мишени SiO<sub>2</sub> для значений энергии электронов первичного пучка E<sub>0</sub> = 1.0 (1) и 3.0 keV (2) (в nm указаны глубины). 3 — рассчитанное по (7) сечение ионизации Si 2p-уровня электронным ударом (правая ось ординат).

максимума распределений, уменьшение их амплитуды и расширение. На этом же рисунке приведено сечение ионизации Si 2*p*-уровня электронным ударом. Для расчета этой кривой использовалась универсальная формула Гривинского, полученная в рамках классической теории атомных столкновений и хорошо зарекомендовавшая себя при экспериментальных проверках [11],

$$\sigma_{\text{Si}}(\varepsilon) = (\sigma_0/E_{2p}^2 y) [(y-1)/(y+1)]^{3/2} \times \left\{ 1 + 2/3(1-1/2y) \ln[2.7 + (y-1)^{1/2}] \right\}. \quad (7)$$

Здесь для случая электронно-атомных столкновений  $\sigma_0 = 6.56 \cdot 10^{-14} \text{ eV}^2 \cdot \text{cm}^2$ ;  $y = \varepsilon/E_{2p}$ ;  $E_{2p}$  — энергия связи 2*p*-уровня кремния, ее значение (102.3 eV) выбрано средним между характерным для кристаллического кремния и для диоксида кремния [12].

Сечение ионизации и энергетическое распределение электронов определяют вид функции генерации (2). Поскольку вдали от потенциала ионизации остоного уровня сечение ионизации медленно падает, вид функции генерации будет определяться, в первую очередь, характером распределений  $n_{E_0}(x, \varepsilon)$ . Влияние функции сечения ионизации будет максимальным вблизи ее максимума (значение, равное трем-четырем потенциалам ионизации). Так, например, если энергия первичных электронов будет находиться в области максимума  $\sigma_i(\varepsilon)$  или левее его, то низкоэнергетическая часть функции  $n_{E_0}(x, \varepsilon)$ , связанная с излучением глубоких слоев, будет подавлена, а вклад излучения верхнего слоя возрастет, что вызовет заметное увеличение поверхностной чувствительности измерений. Высокая поверхностная чувствительность рентгеновской эмиссионной спектроскопии была впервые обнаружена в [13] в условиях припорогового возбуждения характеристических полос металлов, что подтверждает вывод, сделанный из анализа вида подинтегральных функций (2).

На рис. 2 показаны функции генерации Si  $L_{2,3}$  излучения в SiO<sub>2</sub>, рассчитанные для двух различных энергий первичных электронов. Они имеют вид кривых с максимумом, причем с увеличением  $E_0$  положение максимума быстро сдвигается в глубь образца (более чем в 10 раз при изменении  $E_0$  от 1 до 3 keV), при этом увеличивается и ширина распределения эффективности генерации (в 7 раз на полувысоте). На рис. 2 штриховыми линиями показаны также функции эффективности выхода излучения (подинтегральная функция в (1) — функция генерации модифицированная поглощением выходящего излучения в материале образца). Видно, что для  $E_0 = 1 \text{ keV}$  функция выхода слабо отличается от функции генерации, в то время как для  $E_0 = 3 \text{ keV}$  эффект самопоглощения кардинально меняет форму функции генерации — она становится гладкой, не имеющей максимума в глубине мишени. Крутизна правого склона функций генерации и выхода увеличивается с уменьшением  $E_0$ , что, из общих соображений, должно повышать точность анализа, или разрешение по глубине.

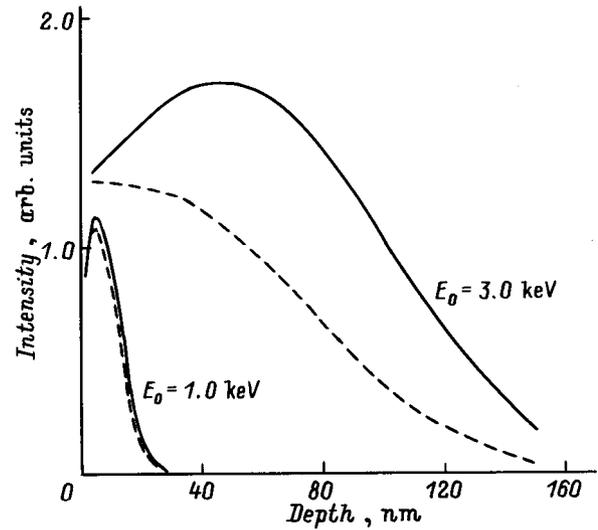
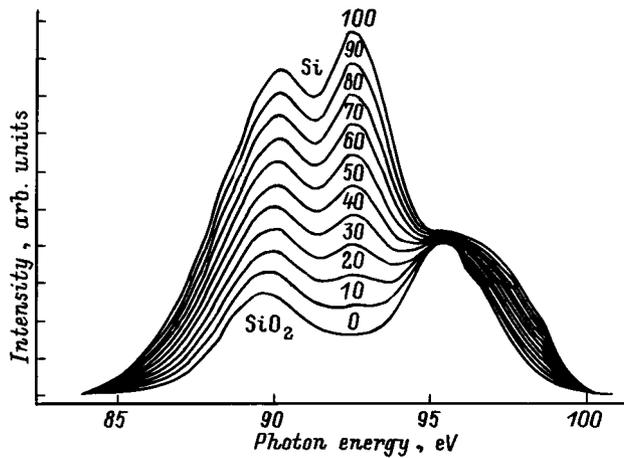


Рис. 2. Функции генерации  $G_{E_0}(x)$  (сплошные линии) и отбора (штриховые линии) для  $E_0 = 1.0$  и  $3.0 \text{ keV}$ , рассчитанные по (1)–(7).

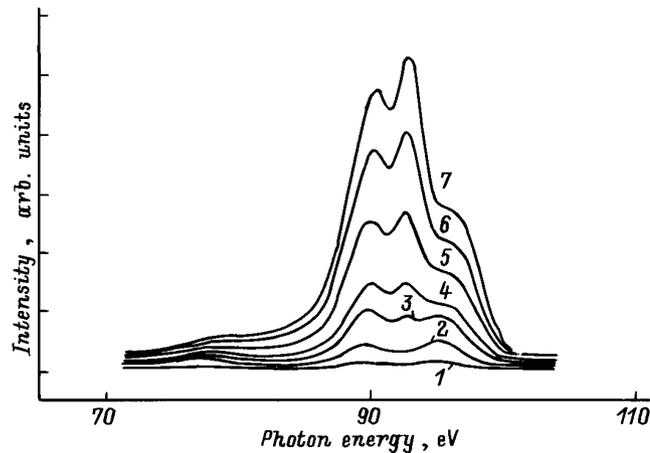
Обратимся теперь к системе SiO<sub>2</sub>/Si. Она состояла из трех образцов с толщинами слоя диоксида кремния 19, 26 и 121 nm. Образцы были изготовлены методом сухого окисления поверхности (111) монокристалла кремния. Измеренные по времени окисления и эллипсометрически, значения толщин слоев имеют погрешность не более 3%. Функции генерации и отбора Si  $L_{2,3}$  излучения для таких образцов будут отличаться от показанных на рис. 2 только наличием скачка на глубине залегания межфазовой границы. Этот скачок вызван увеличением объемной плотности излучающих атомов Si при переходе от слоя SiO<sub>2</sub> к подложке Si, а также изменением интенсивности полосы, вызванной перестройкой электронной структуры.

Для определения величины этого скачка использовались образцы монокристалла чистого кремния и кремния, имеющего толстый слой диоксида (200 nm) на поверхности. На поверхности обоих образцов напылялся слой золота 7 nm толщиной. При разных  $E_0$  интегральные интенсивности Si  $L_{2,3}$  полос в Si и SiO<sub>2</sub> сопоставлялись между собой через нормировку на интенсивность  $N_{6,7}$  полосы золота. Оказалось, что отношение интенсивностей излучения кремния и SiO<sub>2</sub> составляет  $4.5 \pm 0.5$ . Именно такая величина скачка и использовалась для описания распределения эффективности генерации и отбора исследуемого излучения в системе SiO<sub>2</sub>/Si.  $\theta_0$  и  $\theta$  в (1) были равны 45°.

При постепенном увеличении  $E_0$  можно ожидать, что форма спектра будет постепенно меняться от формы, характерной для SiO<sub>2</sub>, к форме, характерной для кристалла кремния (при больших значениях  $E_0$ , когда вклад излучения слоя становится мал). На рис. 3 показана построенная из полос c-Si и SiO<sub>2</sub> суперпозиция, иллюстрирующая этот переход. На рис. 4 изображе-



**Рис. 3.** Суперпозиция Si L<sub>2,3</sub>-полос кристаллического кремния (c-Si) и SiO<sub>2</sub>. Цифры указывают процентный вклад интенсивности полосы чистого кремния.



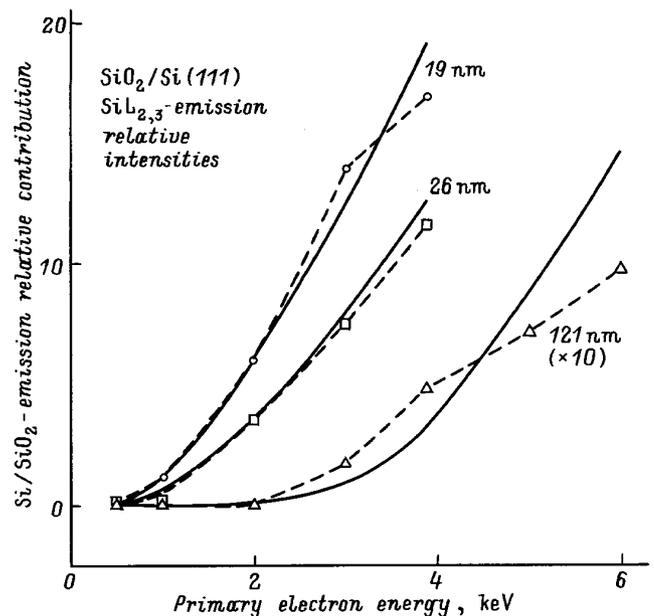
**Рис. 4.** L<sub>2,3</sub>-спектры кремния, полученные при различных значениях энергии первичных электронов от образца, содержащего поверхностный слой SiO<sub>2</sub> толщиной 19 nm. Энергия первичных электронов (keV): 1 — 0.5, 2 — 0.75, 3 — 1.0, 4 — 1.5, 5 — 2.0, 6 — 3.0, 7 — 4.0.

ны Si L<sub>2,3</sub> спектры, полученные экспериментально при различных энергиях первичных электронов от образца SiO<sub>2</sub> (19 nm)/Si (111) (методика и условия проведения экспериментов были такие же, как в [1–3]). Хорошо видно, что наблюдаемый характер изменения формы спектров подобен изображенному на рис. 3. Подобные зависимости были получены для всех образцов. Каждый спектр методом наименьших квадратов разлагался на составляющие его Si L<sub>2,3</sub> полосы c-Si и SiO<sub>2</sub>. Конечным результатом обработки спектров было вычисление отношения интегральных интенсивностей полос c-Si к SiO<sub>2</sub> для каждого значения E<sub>0</sub>. Результаты обработки экспериментальных спектров и расчетов сопоставляются на рис. 5.

Видно, что для тонких слоев SiO<sub>2</sub> толщиной 19 и 26 nm данные расчета вполне удовлетворительно совпадают с экспериментальными данными, их расхождение не превышает 10% во всем диапазоне изменения E<sub>0</sub> и значительно меньше для области E<sub>0</sub> < 3.0 keV. Для образца, содержащего наиболее толстый слой оксида (121 nm), совпадение значительно хуже. Однако, следует отметить, что отрыв зависимости от нуля как в теории, так и в эксперименте происходит при E<sub>0</sub> = 2.0 keV, что свидетельствует о правильности передачи масштаба глубин.

Таким образом, построенная картина распределения эффективности возбуждения и отбора Si L<sub>2,3</sub> излучения по глубине удовлетворительно соответствует реальному для небольших энергий первичных электронов E<sub>0</sub> < 3.0 keV и пригодно для расчета характеристик тонких слоев и распределений (несколько десятков nm).

Для тонких слоев толщиной 19 и 26 nm расхождение теории и эксперимента становится заметным при повышении E<sub>0</sub> до 2–3 keV. Этому соответствует прохождение через межфазовые границы вершин и левых склонов функций генерации. Возможно, именно эти области описаны нами менее точно из-за пренебрежения обратным рассеянием электронов в мишени. Из анализа результатов для слоя 121 nm становится ясно, что при увеличении E<sub>0</sub> от 2 до 6 keV межфазовая граница попадает как на правый, так и на левый склон кривых G<sub>E0</sub>(x). Создается впечатление, что функции генерации целиком неверны, однако следует учесть, что при достаточно больших E<sub>0</sub> эффект самопоглощения может приводить не только к уменьшению интенсивности выходящего излучения, но



**Рис. 5.** Зависимости от энергии первичных электронов отношения интенсивностей Si L<sub>2,3</sub>-полос монокристалла кремния и SiO<sub>2</sub> в образцах, содержащих поверхностные слои SiO<sub>2</sub> толщиной 19, 26 и 121 nm. Сплошные линии — расчет, символы, соединенные пунктиром — эксперимент.

и к искажению формы полос, даже если коэффициент поглощения не имеет тонкой структуры, а описывается гладкой кривой с наклоном [4]. Это в свою очередь приводит к неточности в разложении экспериментальных кривых на составляющие и к ошибкам в вычислении отношения интенсивностей. Влияние этого эффекта и других параметров на точность описания пространственного распределения эффективности генерации и выхода характеристического рентгеновского излучения будет исследовано в наших дальнейших публикациях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 96-03-33319а) и МОПО (грант по исследованиям в области фундаментального естествознания № 97-7.2-80).

## Список литературы

- [1] A.S. Shulakov. *Cryst. Res. Technol.* **23**, 6, 835 (1988).
- [2] А.С. Шулаков, А.П. Степанов, А.П. Брайко. *ФТТ* **35**, 8, 2135 (1993).
- [3] А.С. Шулаков, А.П. Брайко. *ФТТ* **39**, 11, 2101 (1997).
- [4] А.С. Виноградов, Е.О. Филатова, Т.М. Зимкина. *ФТТ* **25**, 4, 1120 (1983).
- [5] А.С. Шулаков, А.П. Степанов. *Поверхность. Физика, химия, механика*, 1, 146 (1988).
- [6] И.Б. Боровский, В.И. Рьдник. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **31**, 6, 1009 (1967).
- [7] А.Ф. Махов. *ФТТ* **2**, 7, 2161 (1960).
- [8] G. Dupouy, F. Perrier, G. Verdier, *F. Annal. Comput. Rend.*, **258**, 3655 (1964).
- [9] G. Dupouy, F. Perrier, G. Verdier, *F. Annal. Comput. Rend.*, **260**, 6055 (1965).
- [10] И.М. Бронштейн, Б.С. Фрайман. *Вторичная электронная эмиссия*. Наука, М. (1969). 407 с.
- [11] M. Gryzinsky. *Phys. Rev.* **A138**, 2, 336 (1965).
- [12] В.И. Нефедов. *Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений*. Химия, М. (1984). 255 с.
- [13] A.S. Shulakov, A.V. Fedorov, G. Kaindl. *17th Int. Conf. X-Ray and Inner-Shell Processes. X-96. Hamburg (sept. 9–13, 1996)*. Abstracts. P. 80.
- [14] A.S. Shulakov, A. Szazs, H. Mueller, H. Kirshmar. *Phys. Stat. Sol. (a)* **133**, 555 (1992).