

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное

учреждение высшего профессионального образования

"Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского"

Д.Е. Николичев, А.В. Боряков, С.И. Суродин

**ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ
ГЕТЕРОНАНОСИСТЕМ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ
ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

Учебное пособие

Рекомендовано методической комиссией физического факультета
для студентов ННГУ, обучающимся по направлениям
222900 – "Нанотехнологии и микросистемная техника",
210100 – "Электроника и наноэлектроника"

Нижегород
2014

УДК 543.428:54.06:538.91

ББК 22.344я7

Н-63

Н-63 Николичев Д.Е., Боряков А.В., Суродин С.И. ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ГЕТЕРОНАНОСИСТЕМ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ: Учебное пособие — Н.Новгород: Изд-во Нижегородского госуниверситета, 2014. — 73 с., илл. - 48, табл. - 2, библи. – 30.

Рецензент: к.ф.-м.н. Ю.А. Данилов

Рассматриваются физические основы метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Рассмотрены методы интерпретации фотоэлектронных спектров. Описана методика проведения количественного химического анализа методом РФЭС совместно с ионным профилированием структур с нанометровыми слоями. Приведены примеры анализа состава наноструктур на основе оксида кремния и спинтронных систем на основе арсенида галлия

Для студентов бакалавриата и магистратуры, обучающихся по специальностям 222900 – "Нанотехнологии и микросистемная техника" и 210100 – "Электроника и наноэлектроника", направление специализации — "Физика твердотельных наноструктур"

УДК 543.428:54.06:538.91

ББК 22.344я7

© Д.Е. Николичев, А.В. Боряков, С.И. Суродин, 2014

© Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского, 2014

СОДЕРЖАНИЕ

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ	4
ВВЕДЕНИЕ	5
1. Физические основы метода РФЭС	7
1.1. Рентгеновское излучение	7
1.2. Обозначения атомных термов	8
1.3. Фотоионизация основного уровня рентгеновским излучением	11
1.4. Оже-процесс в РФЭС	12
1.5. Фотоэлектронный спектр	14
1.6. Тонкая структура спектров РФЭС	16
1.7. Угловая зависимость интенсивности ФЭ-линий	18
1.8. Химический сдвиг фотоэлектронных и оже-линий	22
1.9. Спектры валентной зоны	25
1.10. Спектральное разрешение в методе РФЭС	26
2. Оборудование для метода РФЭС	28
2.1. Рентгеновские источники	28
2.3. Монохроматизация рентгеновского излучения	30
2.3. Полусферический анализатор энергии	32
2.4. СВВ комплекс Omicron Multiprobe RM	34
3. Методика анализа спектров в методе РФЭС	38
3.1. Математическая обработка спектров	38
3.2. Интегральная интенсивность ФЭ-линии	41
3.3. Методы расчета концентрации элементов	42
4. Послойный анализ в методе РФЭС	44
4.1. Ионное распыление	44
4.2. Разрешение по глубине при послойном анализе	45
5. Примеры применения метода РФЭС для химического анализа твердотельных структур	49
5.1. Исследование химического состава наноструктур на основе оксида кремния с нанокристаллами	49
5.2. Диагностика состава структур спинтроники	61
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	70
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	71
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	72

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

- РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
- ЭОС – электронная оже-спектроскопия
- РФА - рентгеноструктурный фазовый анализ
- ВИМС – вторично-ионная масс-спектроскопия
- ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия
- РЭМ – растровая электронная микроскопия
- РЭДС – рентгеновская энергодисперсионная спектроскопия
- СХПЭЭ – спектроскопия характеристичных потерь энергии электронов
- РМА – рентгеновский микроанализ
- УФЭС – ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия
- ХРИ – характеристичное рентгеновское излучение
- ТРИ – тормозное рентгеновское излучение
- СВВ – сверхвысокий вакуум
- ФЭ – фотоэлектрон
- ОЭ – оже-электрон
- ФОЧ – фактор относительной чувствительности
- ГХ – градуировочная характеристика
- ВЭУ – вторично-электронный умножитель
- АСМ – атомно-силовая микроскопия
- ВТО - высокотемпературный отжиг
- ФЛ - фотолюминесценция
- МНС - многослойные наносистемы
- НК - нанокристалл
- α -SiO_x - аморфный оксид кремния
- ССИД - спиновый светоизлучающий диод
- ФМП - ферромагнитный полупроводник
- ГФЭМОС - газофазная эпитаксия из металлоорганических соединений
- ИЛО - импульсное лазерное осаждение
- КЯ - квантовая яма

ВВЕДЕНИЕ

Основной тенденцией в технологии производства электронных приборов, наблюдаемой на протяжении последних нескольких десятилетий, является миниатюризация. Кроме давно известных преимуществ в быстродействии, энергопотреблении, степени интеграции и компактности приборов на основе низкоразмерных структур, открываются широкие возможности вариации их свойств за счет эффектов размерного квантования. Активное развитие новых перспективных направлений нанотехнологий инициирует не только совершенствование современных аналитических методов исследования, но и поиски принципиально новых подходов к их анализу. Одной из важнейших характеристик наноструктуры является ее состав. Поскольку речь идет о параметрах систем пониженной размерности, то и пространственное разрешение применяемого метода должно быть, как минимум, субмикронным, а лучше нанометровым. Методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), электронной оже-спектроскопии (ЭОС), рентгеноструктурного фазового анализа (РФА), аналитической просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), аналитической растровой электронной микроскопии (РЭМ), вторично-ионной масс-спектроскопии (ВИМС) и др., ставшие на сегодняшний день классическими открывают широкий спектр возможностей изучения элементного, химического и фазового состава структур. Развитие приборной базы аналитических методов привело к существенному улучшению локальности многих из них, позволяя проводить анализ структур с нанометровым пространственным разрешением.

Кратко рассмотрим характеристики некоторых методов.

Метод ВИМС основан на анализе массы положительных или отрицательных ионов, эмитированных из образца в результате процесса вторичной ионной эмиссии под воздействием первичного пучка ионов. Пространственное разрешение современных масс-анализаторов с фокусированным ионным зондом составляет 50 нм. ВИМС имеет рекордную чувствительность среди методов спектроскопии заряженных частиц, и его предел обнаружения примесей достигает 10^{13} см^{-3} ($\sim 10^{-10}$ ат. %). Тем не менее, масс-спектры в некоторых случаях сложны для интерпретации и проведения количественного анализа, вследствие эмиссии не только отдельных ионов, но и ионизированных соединений и молекул, влияния матрицы образца и др.

Метод ПЭМ обладает наибольшей локальностью измерений, что в совокупности с дополнительным аналитическим оборудованием для рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (РЭДС) и спектроскопии характеристических потерь энергий электронов (СХПЭЭ) позволяет проводить элементный анализ с пространственным разрешением 1 – 5 нм. Основной проблемой метода ПЭМ является процесс пробоподготовки, сложность которого зависит от материала образца, и качество приготовления структуры определяет в значительной степени результат исследований.

Метод РЭМ с аналитической приставкой для РЭДС (рентгеновский микроанализатор - РМА) предназначен для исследования топографии с нанометровым разрешением (~ 5 - 10 нм) и экспрессного элементного анализа твердотельных структур с разрешением > 100 нм. Количественный анализ в методе РМА бывает весьма сложен, вследствие влияния матричного эффекта на спектр ХРИ, и для измерения содержания компонентов с достаточной точностью (~ 3 – 5 ат. %) зачастую требуется построение градуировочной характеристики с использованием стандартных образцов.

Метод РФЭС основан на измерении энергетического спектра электронов, испускаемых с поверхности твердого тела под действием ХРИ. РФЭС обладает рядом важнейших преимуществ:

1. Метод позволяет детектировать химические сдвиги, обусловленные различием в молекулярном окружении атомов и, как следствие, определять их химическое состояние. Таким образом, открывается широкий спектр возможностей *химического* анализа, позволяющего объяснить основные закономерности формирования структур, отслеживая вариации фазового состава в нанообъектах и на гетерограницах;
2. Для метода РФЭС разработаны относительно простые процедуры количественного анализа, обеспечивающие экспрессное получение приемлемо точных результатов о содержании компонентов;
3. РФЭС является методом определения химического состояния поверхности и приповерхностных слоев, собирая аналитический сигнал с глубин до 3 – 8 монослоев, что в совокупности с ионным профилированием обеспечивает получение профилей распределения химического состава по глубине структур с разрешением 1 – 5 нм;
4. РФЭС отличается чистотой проведения исследований, т.к. необходимым условием проведения измерений для метода анализа поверхности является сверхвысокий вакуум (СВВ), и давление остаточных газов в аналитической камере составляет ~ 10^{-10} - 10^{-9} Торр.

Все это в совокупности дает возможность использования метода РФЭС для решения многих аналитических задач в области диагностики химсостава твердотельных наносистем.

1. Физические основы метода РФЭС

1.1. Рентгеновское излучение

При описании источников рентгеновского излучения для РФЭС речь в основном пойдет о "естественном" или, точнее, немонахроматическом излучении. Следует помнить, что спектр излучения любого материала очень сложен и содержит широкий непрерывный фон тормозного рентгеновского излучения (ТРИ), на который накладываются более или менее узкие (единицы электронвольт) линии характеристического рентгеновского излучения (ХРИ). В случае мягкого рентгеновского излучения (~1 кэВ) интенсивность ТРИ менее значительна по сравнению с ХРИ, чем в случае жесткого рентгеновского излучения, возникающего, например, при бомбардировке медного анода. В качестве примера на рис. 1 приведен спектр ХРИ алюминия.

Интенсивность ТРИ является функцией энергии бомбардирующих электронов и после прохождения через окно ее максимум будет находиться между 20 и 40 % значения этой энергии в зависимости от толщины окна; непрерывный спектр простирается в сторону больших и меньших энергий от основной характеристической линии и, следовательно, будет полезен для возбуждения оже-переходов с атомных уровней, расположенных слишком глубоко, чтобы их можно было ионизировать непосредственно ХРИ. Сложность спектра обусловлена эмиссией сателлитов, связанных с основными пиками, а также мультиплетностью линий при увеличении атомного номера.

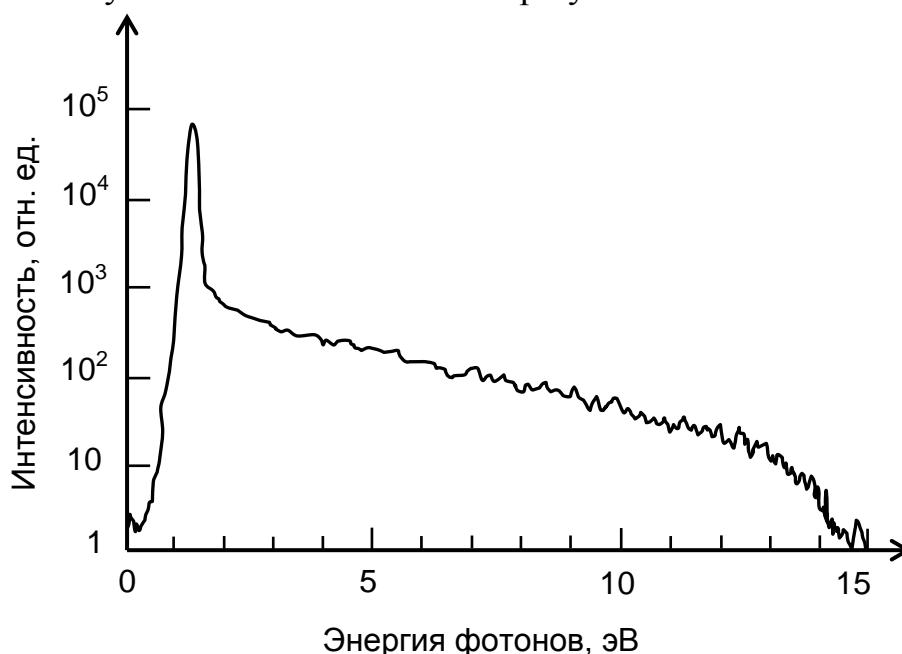


Рис. 1. Спектр эмиссии рентгеновского излучения, эмитируемого алюминиевой мишенью при бомбардировке электронами с энергией 15 кэВ, записанный с использованием детектора на основе Si:Li через бериллиевое окно толщиной 7,5 мкм. Интенсивность фона при низких энергиях ослабляется вследствие поглощения в бериллиевом окне.

1.2. Обозначения атомных термов

Поскольку электрон является заряженной частицей, при его движении вокруг ядра возникает магнитное поле. Две последние величины можно охарактеризовать угловым моментом, называемым орбитальным, который квантован, так как электрон имеет дискретную энергию в атоме [1]. Соответствующим квантовым числом является число l , которое может принимать значения $0, 1, 2, 3, \dots, n-1$. Другим свойством электрона является наличие спина (собственного момента количества движения), который также индуцирует магнитное поле; спиновый момент количества движения характеризуется спиновым квантовым числом s , которое может принимать значения $+1/2$ или $-1/2$. Таким образом, полный угловой момент электрона является комбинацией орбитального углового и спинового моментов, и эта комбинация является их векторной суммой. Векторное суммирование моментов для электрона атома может быть осуществлено двумя способами, которые соответствуют так называемым jj -связи и LS -связи. Установлено, что jj -связь является наилучшим способом описания электронного взаимодействия в элементах с большим атомным номером ($Z > 75$), тогда как LS -связь подходит для элементов с малым атомным номером ($Z < 20$).

В методе РФЭС обычно оперируют обозначениями, принятыми в рамках концепции jj -связи, а в методе ЭОС – LS . Между ними существует однозначное соответствие, с той лишь поправкой, что в результате фотоэлектронной эмиссии образуется одно незанятое электронное состояние, а в результате оже-процесса - два.

В случае jj -связи полный угловой момент отдельного электрона получают путем векторного суммирования его спинового и углового моментов. Тогда для каждого электрона полный угловой момент можно описать квантовым числом j , где $j = l + s$. Квантовое число j может принимать полуцелые значения. Для получения полного углового момента всего атома необходимо провести суммирование по всем электронам, и результатом такого суммирования являются полный угловой момент атома и связанное с ним квантовое число J , где $J = \sum j$. Такое правило суммирования известно как jj -связь.

В рамках концепции jj -связи обозначения основаны на использовании главного квантового числа n и электронных квантовых чисел l и j . В исторически сложившихся рентгеновских обозначениях состояния с $n = 1, 2, 3, 4 \dots$ обозначаются соответственно $K, L, M, N \dots$, в то время как состояния с

различными комбинациями $l = 0, 1, 2, 3 \dots$ и $j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2} \dots$ имеют условный индекс $1, 2, 3, 4 \dots$ (табл. 1)

Обозначения, принятые при использовании спектрометрических методов, однозначно соответствуют рентгеновским обозначениям. В спектроскопических обозначениях на первом месте стоит главное квантовое

число. Состояния с $l = 0, 1, 2, 3 \dots$ обозначаются соответственно буквами s, p, d, f которые стоят после главного, а значение j добавляется в виде индекса.

Таблица 1. Рентгеновские и спектроскопические обозначения

Квантовые числа			Рентгеновский	Рентгеновский	Спектроскопический
n	l	j	индекс	уровень	уровень
1	0	$\frac{1}{2}$	1	K	$1s_{1/2}$
2	0	$\frac{1}{2}$	1	L ₁	$2s_{1/2}$
2	1	$\frac{1}{2}$	2	L ₂	$2p_{1/2}$
2	1	$\frac{3}{2}$	3	L ₃	$2p_{3/2}$
3	0	$\frac{1}{2}$	1	M ₁	$3s_{1/2}$
3	1	$\frac{1}{2}$	2	M ₂	$3p_{1/2}$
3	1	$\frac{3}{2}$	3	M ₃	$3p_{3/2}$
3	2	$\frac{3}{2}$	4	M ₄	$3d_{3/2}$
3	2	$\frac{5}{2}$	5	M ₅	$3d_{5/2}$

Другой способ векторного суммирования состоит в том, что вначале суммируются угловые моменты, а затем спиновые моменты всех электронов атома. Эти суммарные моменты описываются двумя квантовыми числами: квантовым числом L полного *орбитального* углового момента атома, которое равно $\sum l$, и суммарным *спиновым* квантовым числом S атома, которое равно $\sum s$. Суперпозиция этих двух полных моментов дает в результате полный угловой момент атома и эту связь можно, как и раньше, определить с помощью квантового числа, которое теперь, однако, равно $|L \pm S|$. Квантовое число J может быть равно любому целому числу между $|L-S|$ и $|L+S|$.

Для описания распределения электронов в конечном состоянии в этой схеме связи используются обозначения, которые представляют собой символы термов вида $^{(2S+1)}L$. Аналогично спектроскопическим обозначениям состояния с $L = 0, 1, 2, 3 \dots$ обозначаются заглавными буквами $S, P, D, F \dots$.

Для классификации, используемой для смешанной (промежуточной) схемы связи, когда для элементов периодической системы ни LS -, ни jj -связь не дают правильного описания конфигурации конечного состояния, оперируют понятием IC -терма. При промежуточной связи каждый LS -терм расщепляется на мультиплеты с различными значениями J , так что обозначение IC -терма теперь имеет вид объединенной связи $^{(2S+1)}L_j$ (табл. 2).

Таблица 2. Обозначения в LS - и промежуточной связи

Переход	Конфигурация	LS -терм	L	S	J	IC -терм
KL_1L_1	$2s^02p^6$	1S	0	0	0	1S_0
		1P	1	0	1	1P_1
$KL_1L_{2,3}$	$2s^12p^5$		1	1	0	3P_0
		3P	1	1	1	3P_1
			1	1	2	3P_2
		1S	0	0	0	1S_0
			1	1	0	3P_0
$KL_{2,3}L_{2,3}^*$	$2s^22p^4$	3P	1	1	1	3P_1
			1	1	2	3P_3
		1D	0	0	2	1D_2

*Переход запрещен законом сохранения четности

Как видно из таблицы 2, для KLL -серии предсказывается 10 возможных конечных состояний, однако одно из них является запрещенным законом сохранения четности. На рис. 2 показан переход KLL -серии от чистой LS -связи через промежуточную IC к чистой jj -связи при движении по периодической системе.

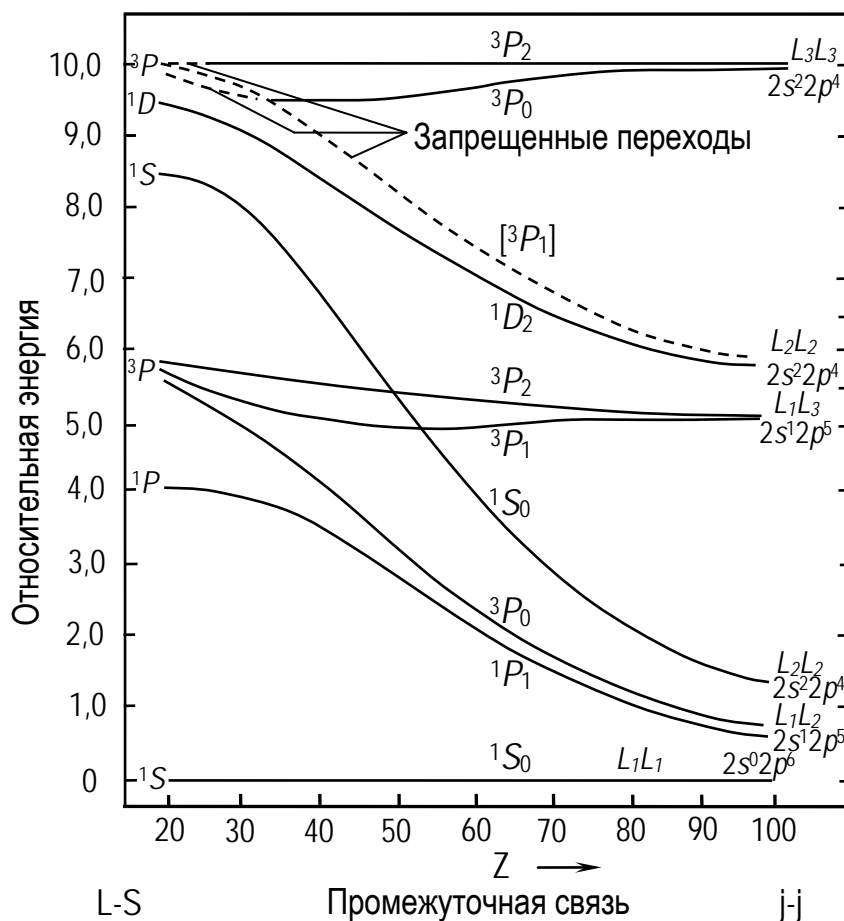


Рис. 2. Переход при движении по периодической системе от чистой LS -связи через промежуточную IC -связь к чистой jj -связи и влияние типа связи на относительные энергии в KLL оже-сериях [2].

1.3. Фотоионизация остоного уровня рентгеновским излучением

В методе РФЭС анализируется энергия связи электронов эмитированных с поверхности образца под воздействием ХРИ (обычно $Cu K_{\alpha}$, $Al K_{\alpha}$ или $Mg K_{\alpha}$).

Предположим на поверхность образца падает рентгеновское излучение источника с энергией $h\nu$ (Рис. 3). Излучение поглощается электронами внутренних оболочек атомов образца (например, электронами K -оболочки). Если их энергия после поглощения рентгеновского кванта превышает энергию связи в атоме, то электроны могут эмитировать из приповерхностного слоя образца. Их называют фотоэлектронами. Уравнение фотоэлектронной эмиссии может быть записано следующим образом [3]:

$$E_m = h\nu - E_K - \varphi_A, \quad (1)$$

где E_m – измеренная величина кинетической энергии ФЭ, E_K – энергия связи электрона на K -уровне атома в основном состоянии, а φ_A – совокупная работа выхода образца и первого электрода анализатора.

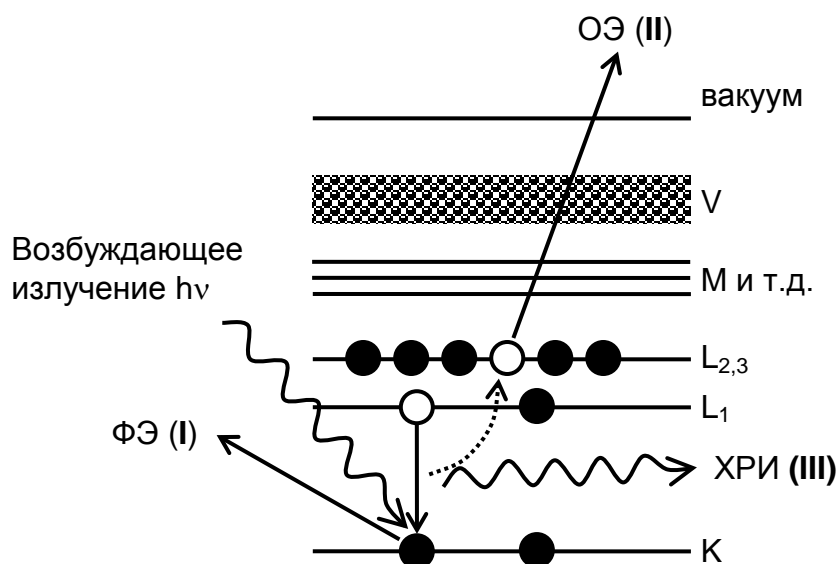


Рис. 3. Общая схема процесса возбуждения атома под действием первичного ХРИ, приводящего к образованию фотоэлектрона (I), оже-электрона (II) или характеристического рентгеновского излучения (III).

Образование фотоэлектронов происходит на всей глубине проникновения ХРИ в образец вплоть до нескольких микрометров. Эмиссия электронов происходит со значительных глубин вплоть до нескольких сот нанометров. Тем не менее, *характеристичные* ФЭ эмитируются с глубины 3 – 8 монослоев. Причиной этого является малая средняя длина свободного пробега электронов, вследствие их интенсивного неупругого рассеяния. ФЭ, отдавшие энергию на возбуждение внутренних оболочек, на межзонные переходы и пр., становятся частью почти однородного спектрального фона, на который накладываются фотоэлектронные, оже-пики, а также линии из тонкой структуры ФЭ-спектра, речь о которых пойдет ниже. Глубина выхода слабо зависит от вида матрицы, т.к. основные механизмы потерь включают в себя возбуждение электронов валентной зоны, а плотность валентных электронов не является сильно меняющейся функцией атомного номера. То есть, эмиссия за пределы твердого тела оказывается характеристичной только для ФЭ, испущенных атомами поверхности и приповерхностных слоев. В силу этого, метод РФЭС чувствителен к составу атомов на поверхности и нескольких приповерхностных слоев образца. Уже при наличии на поверхности исследуемого образца одного монослоя адсорбата, линии от атомов, составляющих адсорбат, доминируют в спектре, поэтому химический анализ твердых тел методом РФЭС необходимо проводить в условиях СВВ [4] при давлении $< 10^{-10}$ Торр, позволяющем исследовать атомно-чистые поверхности.

1.4. Оже-процесс в РФЭС

После эмиссии ФЭ на внутренней оболочке атома остается вакансия, которая через время релаксации $\tau \sim 10^{-14} - 10^{-16}$ с заполняется электроном одного из вышележащих уровней (рис. 3). Избыток энергии может быть передан

третьему электрону (ОЭ), кинетическая энергия которого зависит от разности энергий начального (уровень K), промежуточного (L_1) и конечного состояния ($L_{2,3}$). Спектр энергии таких электронов будет характеристичен для атомов каждого химического элемента. Характеристичные оже-электроны, как и фотоэлектроны, эмитируются с глубины 3 – 8 монослоев, вследствие их интенсивного неупругого рассеяния, приводящего к изменению энергии в случае, когда глубина эмиссии превышает длину свободного пробега.

Другим процессом может быть испускание рентгеновского кванта. При этом спектр эмиссии рентгеновских квантов будет также характеристичным, и может быть использован для химического анализа. Соответствующий метод называют рентгеновской эмиссионной спектроскопией.

Очевидно, что на ФЭ-спектре будут присутствовать оже-линии. Характерной особенностью оже-процесса является то, что энергия оже-электрона не зависит от энергии и природы возбуждающего излучения, а определяется исключительно разницей энергий электронных уровней атомов и их химическим окружением:

$$E_{KL_1^*L_2^*} = E_K - E_{L_1^*} - E_{L_{2,3}^*} - \varphi_A, \quad (2)$$

где E_K , $E_{L_1^*}$, $E_{L_{2,3}^*}$ – энергии соответствующих электронных уровней, а φ_A – совокупная работа выхода образца и первого электрода анализатора. Знак "*" означает, что рассматривается энергия связи не в основном, а в возбужденном ионизированном состоянии при наличии вакансий на внутренних оболочках.

На рис. 4 показаны безызлучательные процессы снятия возбуждения, в которых атом остается в конечном состоянии с двумя незанятыми электронными состояниями [5]. Если одна из вакансий конечного состояния лежит в той же самой оболочке, что и первичная вакансия (хотя и не в той же подоболочке), безызлучательный переход называется переходом Костера-Кронига. Этот переход имеет большое значение, поскольку скорости переходов Костера-Кронига намного превышают скорости классических оже-переходов и влияют на относительные интенсивности оже-линий. В примере приведенном на рис. 4, показано, что если L_1 -оболочка содержит вакансию, то будет происходить быстрый переход с $L_{2,3}$ на L_1 (переход Костера-Кронига), следовательно уменьшится интенсивность перехода с M -оболочки на вакансию L_1 . Запись линий перехода Костера-Кронига используется для решения некоторых нетривиальных, с точки зрения ЭОС, задач [6].

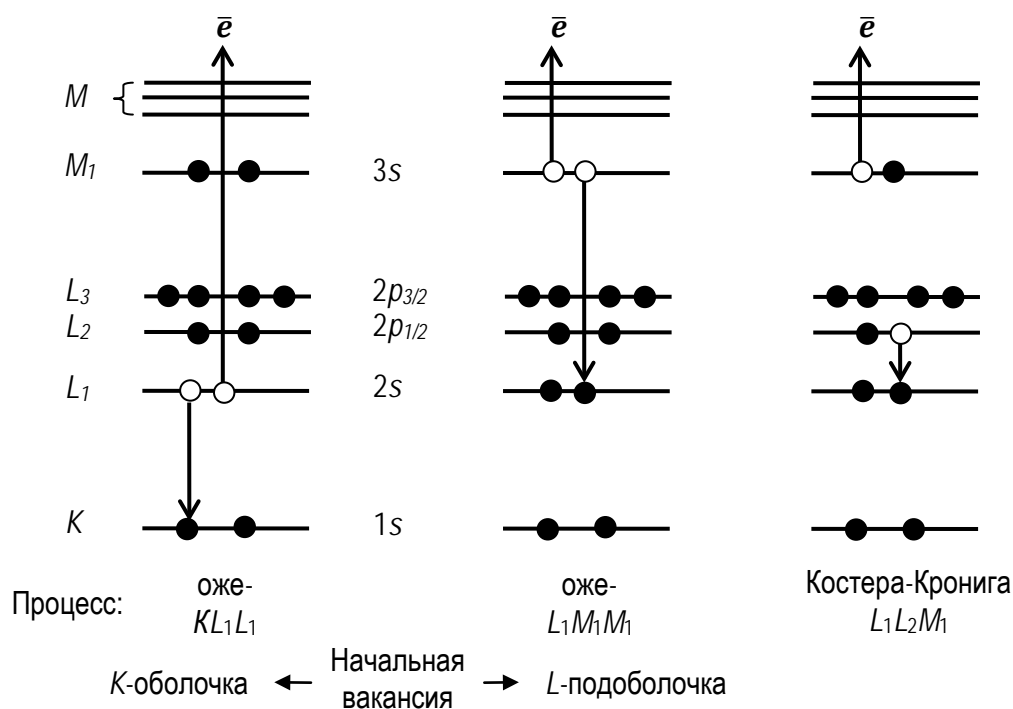


Рис. 4. Схематическое представление различных двухэлектронных процессов снятия возбуждения. Оже-переход KL_1L_1 соответствует первоначальной дырке в K -оболочке, которая заполняется электроном с L_1 -оболочки, и одновременно другой L_1 -электрон выбрасывается в вакуум. Оже-переход $L_1M_1M_1$ соответствует процессу с первоначальной $2s$ -вакансией. Переход Костера-Кронига $L_1L_2M_1$ отвечает первоначальной дырке в L_1 -оболочке, которая заполняется электроном с той же самой оболочки (но другой подоболочки L_2).

1.5. Фотоэлектронный спектр

Особенностью метода РФЭС является спектральная зависимость положения характеристических пиков ФЭ от энергии возбуждающего рентгеновского кванта $h\nu$. Поэтому спектры РФЭС принято записывать в виде зависимости количества электронов на выходе ВЭУ от энергии связи $N(E_b)$, исключающей неоднозначность в определении положений характеристических пиков (рис. 5).

Основное достоинство метода РФЭС перед ЭОС состоит в возможности детектировать химические сдвиги, обусловленные различием в химическом состоянии вещества. Именно поэтому вторым названием метода РФЭС является "Электронная спектроскопия для химического анализа", которое исторически возникло раньше, нежели "Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия". ЭОС также способна фиксировать химсдвиги, однако, их идентификация зачастую трудна и требует применения сложных математических подходов. Подробная информация об эффекте химсдвига представлена в п. 1.8.

На рис. 5 изображен обзорный энергетический спектр фотоэлектронов, возбуждаемых ХРИ Mg K_α ($E = 1253,6$ эВ) при облучении никеля. Приведенный спектр демонстрирует появление типичных острых ФЭ-пики. Пики

соответствуют энергиям характеристичных электронов, покидающих твердое тело без потерь энергии. Фотоэмиссия под действием ТРИ дает общий фон, преобладающий в высокоэнергетичной части спектра. Ступени характеристичных пиков со стороны большей энергии связи соответствуют электронам, претерпевшим неупругое рассеяние и выходящим с меньшей кинетической энергией.

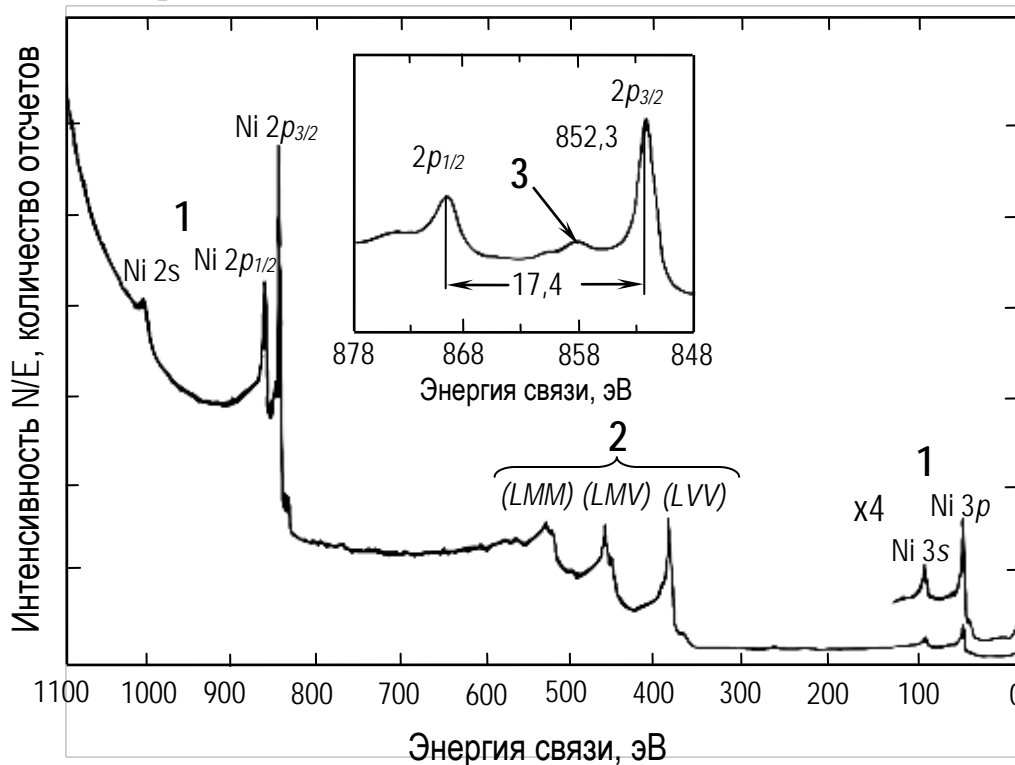


Рис. 5. Энергетический спектр электронов, эмитированных с никеля при облучении фотонами Mg K_{α} . Значения $N(E)/E$ на вертикальной шкале выбраны для компенсации восприимчивости спектрометра по закону $1/E$ [7]. Цифрами обозначены: 1 - пики фотоэмиссии с остовных уровней; 2 – оже-линии; 3 - пики плазмонных потерь.

Пики можно разделить на три основных типа (рис. 5): пики фотоэмиссии с *остовных* и *валентных* уровней, пики *оже-эмиссии* и пики *плазмонных* потерь (подробнее рассмотрены в 1.6).

Энергия линии Mg K_{α} недостаточна для вырывания электронов из K -оболочек Ni, но достаточна для создания вакансий в L - и M -оболочках. Линии $2s$ и $2p$, а также $3s$ и $3p$ отчетливо видны. Наиболее заметны линии $2p_{1/2}$ и $3p_{3/2}$. Фотоэмиссия из электронных состояний p , d и f с ненулевым орбитальным угловым моментом дает спин-орбитальные дублеты, как, например, линии $2p_{1/2}$ — $2p_{3/2}$, показанные на вставке рис. 5. Эти две линии (с $l=1$) соответствуют конечным состояниям с $j_{+}=1+m_s=3/2$ и $j_{-}=1-m_s=1/2$. Отношение интенсивностей этих линий определяется соотношением $(2j_{+}+1)/(2j_{-}+1)$, которое для отношения интенсивностей линий $p_{1/2}$ к $p_{3/2}$ дает 1:2 для $d_{3/2}$ к $d_{5/2}$ — 2:3, а для $f_{5/2}$ к $f_{7/2}$ - 3:4.

Также на спектре присутствуют оже-линии LMM , LMV и LVV . Как и в случае ФЭ линий, каждая оже-линия сопровождается низкоэнергетичным хвостом, соответствующим электронам, испытавшим неупругое рассеяние.

Кинетическая энергия ОЭ описывается уравнением (2), таким образом, в отличие от энергии ФЭ, определяемой уравнение (1), кинетическая энергия ОЭ не зависит от энергии возбуждающего излучения. Например, при переключении с источника Mg K_{α} ($E = 1253,6$ эВ) на Al K_{α} ($E = 1486,7$ эВ), кинетическая энергия ФЭ-пиков увеличивается на 233,1 эВ. Для спектров, построенных непосредственно в шкале энергии связи, фотоэлектронные линии не меняют своего положения, а оже-пики смещаются на 233,1 эВ в сторону меньшей кинетической энергии. При этом в программном обеспечении спектрометра задается точка отсчета с положением, определяемым энергией первичного ХРИ. Сделано это для удобства проведения анализа спектральных данных в методе РФЭС и сравнения спектров с эталонными при использовании источников различного рентгеновского излучения. Шкала энергий связи имеет отрицательный шаг, и максимальный диапазон измерений составляет область от энергии ХРИ до 0. То есть при движении вправо по шкале абсцисс энергия связи уменьшается, а кинетическая энергия увеличивается. При этом можно однозначно перейти от одного значения к другому.

1.6. Тонкая структура спектров РФЭС

Мультиплетное расщепление (также называемое обменным или электростатическим расщеплением) пиков остовных уровней может возникать, когда система имеет неспаренные электроны на валентных уровнях. В качестве примера рассмотрим случай $3s$ -электрона в ионе Mn^{2+} . В основном состоянии все пять $3d$ -электронов неспарены и имеют параллельные спины (обозначается, как 6S). После испускания $3s$ -электрона появляется еще один неспаренный электрон. Если спин этого электрона параллелен спином $3d$ -электронов (конечное состояние 7S), то может иметь место обменное взаимодействие, приводящее к более низкой энергии, чем в случае антипараллельных спинов (конечное состояние 5S). Таким образом, остовный уровень будет представлять собой дублет, и расстояние между этими пиками есть энергия обменного взаимодействия:

$$E = (2S + 1)K_{3s3d}, \quad (3)$$

где S - суммарный спин неспаренных электронов на валентных уровнях ($5/2$ в рассматриваемом случае), а K_{3s3d} - обменный интеграл ($3s - 3d$).

Отношение интенсивностей этих двух пиков равно:

$$\frac{I(S + \frac{1}{2})}{I(S - \frac{1}{2})} = \frac{S + 1}{S} \quad (4)$$

Мультиплетное расщепление уровней усложняется из-за взаимодействия электронной системы, связанного с орбитальным угловым моментом. Оно велико для $4s$ -уровней редкоземельных металлов (неспаренные электроны на

валентных $4f$ -уровнях) и его можно также наблюдать в спектрах органических радикалов, у которых свободный электрон относительно локализован.

Пики плазменных потерь вносят дополнительный сигнал в ФЭ-спектр. Любой электрон с достаточно высокой энергией, проходя через твердое тело, может возбудить одну из мод коллективных колебаний электронного газа. Эти колебания имеют частоты, характерные для данного вещества, и поэтому для их возбуждения необходима вполне определенная энергия. Если электрон потерял количество энергии, равное одному из этих характерных значений энергий, то говорят, что он испытал плазменные потери. Внутри твердого тела потери энергии называются "объемными" плазмонами, и если основная характерная частота объемного плазмона есть ω_b , то энергия плазменных потерь есть просто $\hbar\omega_b$. Поскольку электроны, испытавшие плазменные потери энергии, могут в дальнейшем еще терять энергию аналогичным способом, то в спектре будет виден ряд пиков потерь, равноудаленных на $\hbar\omega_b$, друг от друга, но с уменьшающейся интенсивностью.

На поверхности упорядоченная атомная решетка твердого тела обрывается, и условия возникновения колебаний с частотой ω_b больше не выполняются. Вместо этого может возбуждаться довольно локализованный тип коллективных колебаний, относящихся к поверхности с основной частотой ω_s , где ω_s меньше, чем ω_b . Например, для электронов проводимости в металле теоретически можно доказать, что ω_s равна $\omega_b/(1+\epsilon)^{1/2}$, где ϵ - диэлектрическая проницаемость.

Поэтому при анализе энергии электронов, испускаемых поверхностью, в спектре вблизи интенсивных ФЭ-пиков можно обнаружить ряд пиков плазменных потерь с большей энергией связи. Основной, или "первичный", плазменный пик всегда будет наблюдаться. В зависимости от вещества и экспериментальных условий можно также наблюдать несколько уменьшающихся по величине пиков кратных плазменных потерь. А в зависимости от условий на поверхности вещества и энергии рассматриваемого ФЭ-пика, могут быть заметны пики поверхностных плазмонов, но их интенсивность всегда будет меньше интенсивности соседнего пика объемного плазмона. Поверхностные плазменные потери оказываются полезными для диагностики чистоты поверхности.

Сателлиты встряски и стряхивания являются еще одними дополнительными характеристичными проявлениями на спектре в РФЭС. Удаление основного электрона вследствие фотоэмиссии для валентных электронов проявляется в увеличении эффективного заряда ядра. Этот основной возмущающий фактор приводит к существенной реорганизации валентных электронов (их релаксации), заключающейся в переносе одного из электронов на более высокий свободный уровень ("встряска"). Энергия, необходимая для этого перехода, не передается первичному ФЭ, таким образом, двухэлектронный процесс приводит к дискретной структуре ФЭ пика в области низкой кинетической энергии (т.н. сателлиты "встряски").

Интенсивные сателлиты наблюдаются для некоторых соединений переходных и редкоземельных металлов, которые имеют неспаренные электроны на $3d$ - и $4f$ -оболочках соответственно. Системы с заполненной оболочкой не дают сателлитов "встряски" в отличие от систем с незаполненной.

В процессе, аналогичном "встряске", валентные электроны могут переходить в несвязанное состояние непрерывного спектра. Этот процесс, называемый "стряхиванием", оставляет ион с вакансиями как на основном, так и на валентном уровне. Дискретные сателлиты "стряхивания" редко различимы в твердых телах, поскольку: а) энергетическое расстояние от основного ФЭ-пика, большее, чем для сателлитов "встряски", означает, что сателлиты "стряхивания" располагаются преимущественно в области широкого неупругого спада; б) переходы с дискретных уровней в континуум дают просто затянутый спад интенсивности вместо дискретных пиков.

Помимо особенностей тонкой структуры, обусловленной физическими процессами, необходимо идентифицировать источники "ложных" пиков низкой интенсивности (артефакты).

Рентгеновские дұхи возникают по двум причинам. Во-первых, стандартные рентгеновские источники немонохроматичны. Наряду с тормозным излучением, и, например, основной $K_{\alpha 1,2}$ -линией (неразрешенный дублет) магниевые и алюминиевые аноды дают также ряд линий низкой интенсивности, называемых рентгеновскими сателлитами. Сателлиты возникают от менее вероятных переходов (например, K_{β}) или переходов в многократно ионизованном атоме (например, $K_{\alpha 3,4}$).

Во-вторых, рентгеновские дұхи возникают вследствие возбуждения атомов примесных элементов в материале анода. Самыми распространенными духами в источнике Mg K_{α} являются Al K_{α} . Они возникают вследствие того, что вторичные электроны, образующиеся в рентгеновском источнике, бомбардируют тонкое алюминиевое окно, которое установлено для того, чтобы предотвратить бомбардировку образца этими же электронами. Таким образом, это излучение будет создавать слабые пики дұхов на расстоянии 233,1 эВ в сторону более высоких кинетических энергий от пиков, возбуждаемых основной Mg $K_{\alpha 1,2}$ -линией. Старые или поврежденные аноды могут давать дұхи, возбуждаемые основной Cu L_{α} -линией от незащищенного медного основания антикатада. Эти дұхи появляются при более низкой кинетической энергии на расстоянии 323,9 эВ (556,9 эВ) от пиков, возбуждаемых Mg $K_{\alpha 1,2}$ (Al $K_{\alpha 1,2}$).

Оксидные пленки на поверхности алюминиевого и магниевых анодов являются источником O K_{α} -дұхов. O K_{α} -пики появляются на расстоянии 728,7 эВ (961,7 эВ) от пиков, возбуждаемых Mg $K_{\alpha 1,2}$ (Al $K_{\alpha 1,2}$) в сторону более низких кинетических энергий.

1.7. Угловая зависимость интенсивности ФЭ-линий

В РФЭС важны два типа угловых эффектов. Первый состоит в увеличении чувствительности к приповерхностным слоям при анализе

электронов, выходящих под малыми углами к поверхности, второй проявляет себя в монокристаллических образцах, когда имеет место дифракция ФЭ.

Причина эффекта увеличения чувствительности к приповерхностным слоям проиллюстрирована на рис. 6.

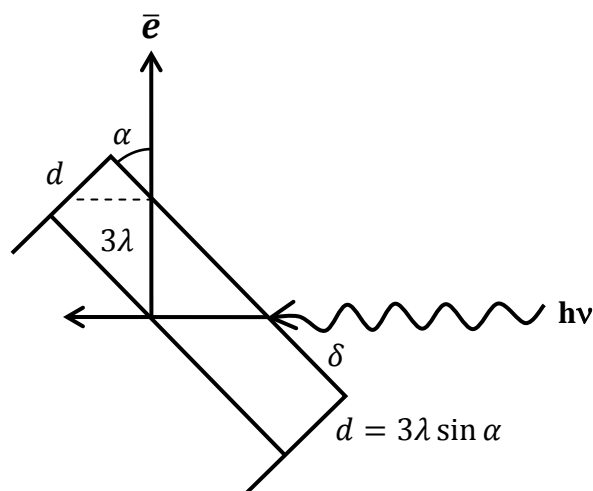


Рис. 6. Увеличение чувствительности к поверхности при изменении угла "сбора" электронов.

Если λ - средняя длина пробега эмитируемых электронов с учетом неупругих потерь, то 95 % суммарной интенсивности сигнала в твердом теле получается с расстояния 3λ . Однако толщина d анализируемого слоя по нормали к поверхности, очевидно, определяется соотношением:

$$d = 3\lambda \sin \alpha, \quad (5)$$

которое достигает максимума при угле $\alpha = 90^\circ$. В случае подложки (s) с однородным тонким поверхностным слоем (o) угловая зависимость интенсивности I определяется следующими уравнениями:

$$I_s^d = I_s \exp\left(-\frac{d}{\lambda \sin \alpha}\right), \quad (6)$$

$$I_o^d = I_o \left(1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda \sin \alpha}\right)\right). \quad (7)$$

В идеальной ситуации эти уравнения приводят к кривым, аналогичным изображенным на рис. 7.

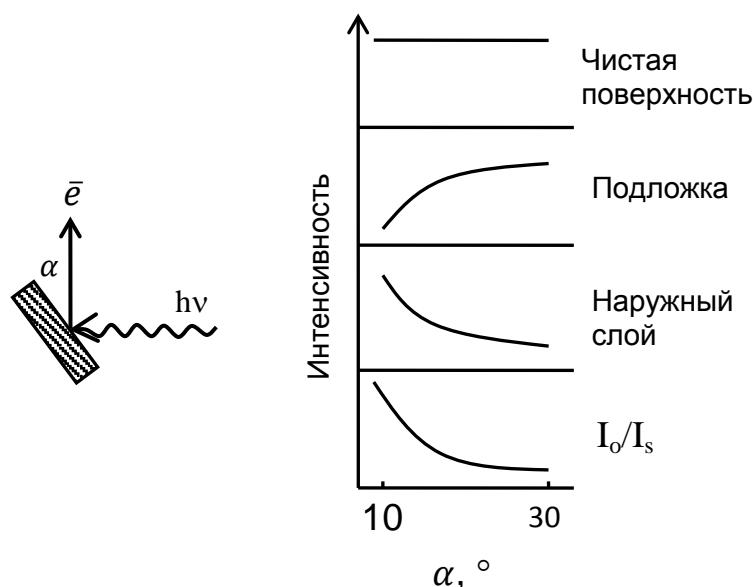


Рис. 7. Теоретические кривые угловой зависимости интенсивности сигнала для чистой плоской поверхности и плоской структуры поверхностьный слой/подложка.

Однако реальная ситуация обычно осложняется тем, что геометрия системы обуславливает интенсивность сигнала. Это преодолевается путем измерений относительных значений I_o/I_s , поэтому аппаратная функция отклика сокращается. Таким образом, при малых значениях α отношение I_o/I_s значительно увеличивается. Пример этого эффекта представлен на рис. 8.

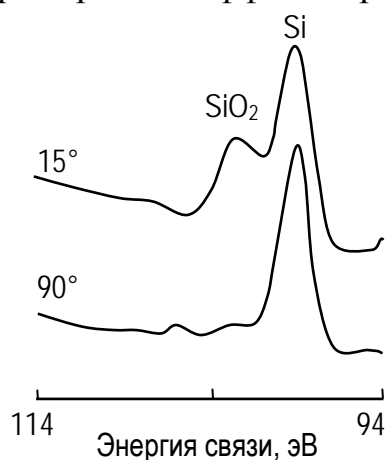


Рис. 8. Влияние изменения угла сбора на $2p$ -спектр кремния с оксидным слоем. Отметим относительное увеличение сигнала от оксидного слоя при малом угле падения [8].

Главные требования к поверхности для увеличения чувствительности состоят в том, чтобы поверхность являлась гладкой. Увеличение ее шероховатости приводит к усреднению углов выхода электронов, а также к эффектам затенения как для возбуждающего ХРИ рентгеновских лучей, так и для испускаемых электронов, и зачастую эффект увеличения чувствительности к поверхности не наблюдается.

При измерении функции интенсивности тока ФЭ от угла их сбора для монокристаллического образца можно наблюдать зависимость, изображенную на рис. 9.

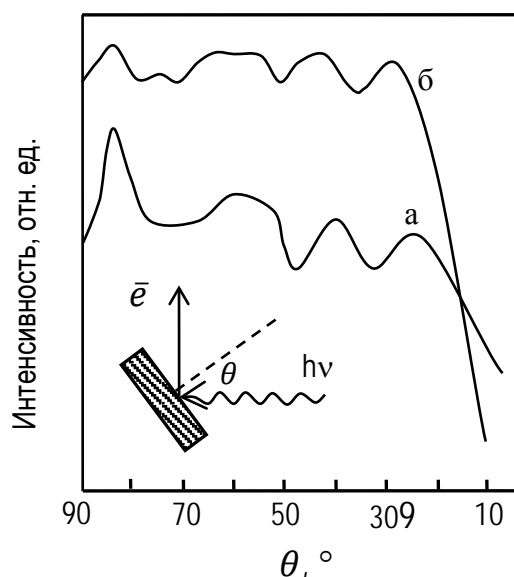


Рис. 9. Угловая зависимость интенсивности Ag $3d_{5/2}$ -линии с чистой поверхности (110): а — с химической полировкой; б - без химической полировки. В обоих случаях окончательная очистка достигалась несколькими циклами травления ионами аргона и отжига [9].

Тонкая структура, наложенная на аппаратную функцию, в данном случае обусловлена, прежде всего, дифракцией ФЭ на плоскостях монокристалла. Исследования родственных явлений каналирования высокоэнергетичных электронов в кристаллах и образования зоны Кикучи в дифракции медленных электронов (ДМЭ) указывают, что фотоэлектронная эмиссия в направлении, параллельном каждому набору плоскостей (hkl), под углом $\pm \theta_{hkl}$ (угол, соответствующий первому порядку брэгговской дифракции) будет приводить к увеличению интенсивности эмиссии, и θ_{hkl} определяется соотношением:

$$\lambda_e = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl}, \quad (8)$$

где λ_e - дебройлевская длина волны рассматриваемого основного электрона, d_{hkl} - расстояние между соседними плоскостями.

Эффекты ФЭ-дифракции усложняют количественный анализ данных по интенсивностям пиков от поверхностей монокристаллов, однако они уже с пользой применялись в аналитических приложениях, например, для демонстрации эпитаксиального роста пленки ZnSe на GaAs (100) рис. 10.

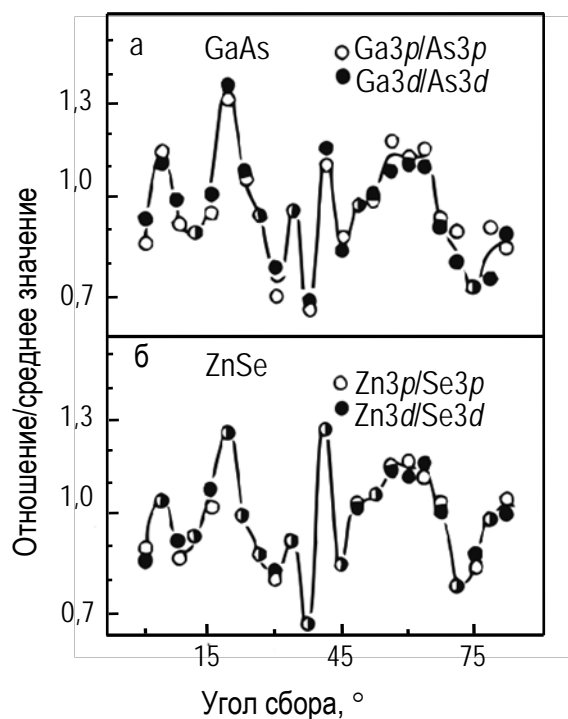


Рис. 10. Графики ФЭ дифракции: а – пластина (100) GaAs; б – слой ZnSe, выращенный на подложке GaAs. Угол сбора измеряется относительно нормали к поверхности [10].

1.8. Химический сдвиг фотоэлектронных и оже-линий

Возможность детектирования химического сдвига – одно из основных преимуществ метода РФЭС перед другими аналитическими методами. Простое объяснение эффекту химического сдвига можно дать, исходя из модели атома как сферы. Энергия электрона на остовных уровнях определяется кулоновским взаимодействием с другими электронами и ядрами, и любое изменение в химическом окружении элемента будет приводить к пространственному перераспределению заряда валентных электронов, т.е. к изменению потенциала на поверхности сферы в рассматриваемой модели. Это приведет к изменению потенциала внутри сферы, который определит сдвиг энергии всех остовных уровней и изменение энергии связи электронов [11].

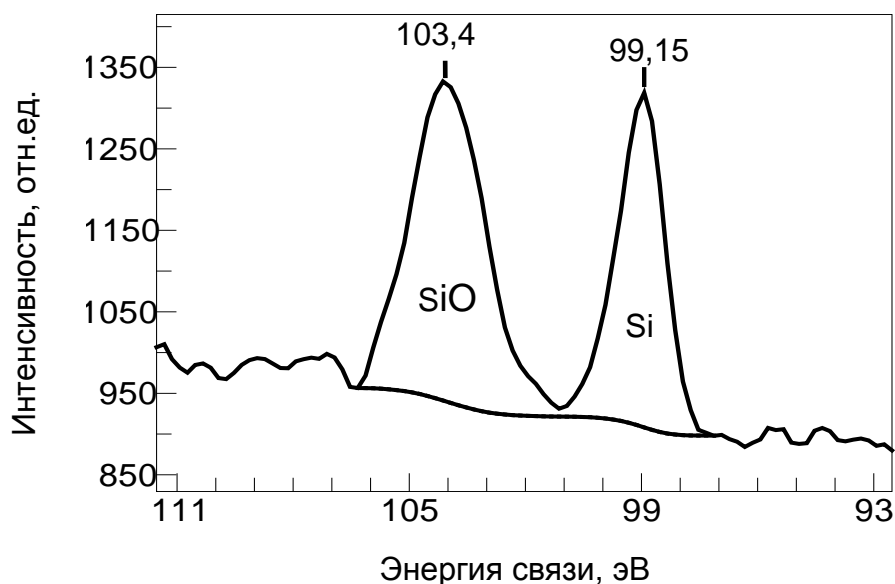


Рис. 11. Химический сдвиг энергии связи линии Si 2*p* в кремнии и диоксиде кремния.

Сдвиг энергий связи внутренних электронов в зависимости от химического окружения продемонстрирован на рис. 11 для линии Si 2*p*. Измеренная энергия связи Si 2*p* сдвигается более чем на 4 эВ при переходе от элементарного кремния к SiO₂. Существование химических сдвигов в РФЭС прямо привело к применению его для химического анализа веществ. В ранней работе группы исследователей [12] показано, что в энергиях связи внутренних электронов в молекулярных системах проявляются химические сдвиги, прямо связанные с ковалентностью связи. Электронная плотность валентных электронов смещается к ядру или от него в зависимости от типа связи. Чем больше электроотрицательность окружающих атомов, тем больше смещение электронного заряда от центра атома и тем выше наблюдаемые смещения энергии связи внутренних электронов.

Пример химсдвига для Ni 2*p* в результате образования Ni₂Si и NiSi показан на рис. 12. Сдвиг ФЭ-линии никеля при переходе от Ni к NiSi здесь равен 1,1 эВ. Падение интенсивности пика вызвано уменьшением количества атомов никеля, содержащегося в 1 см² на глубине выхода электронов Ni 2*p*, так как соединение обогащается кремнием. Это пример того, как информация об изменении стехиометрии получается непосредственно из вариаций интенсивности ФЭ-линий, при малых изменениях энергии химического сдвига.

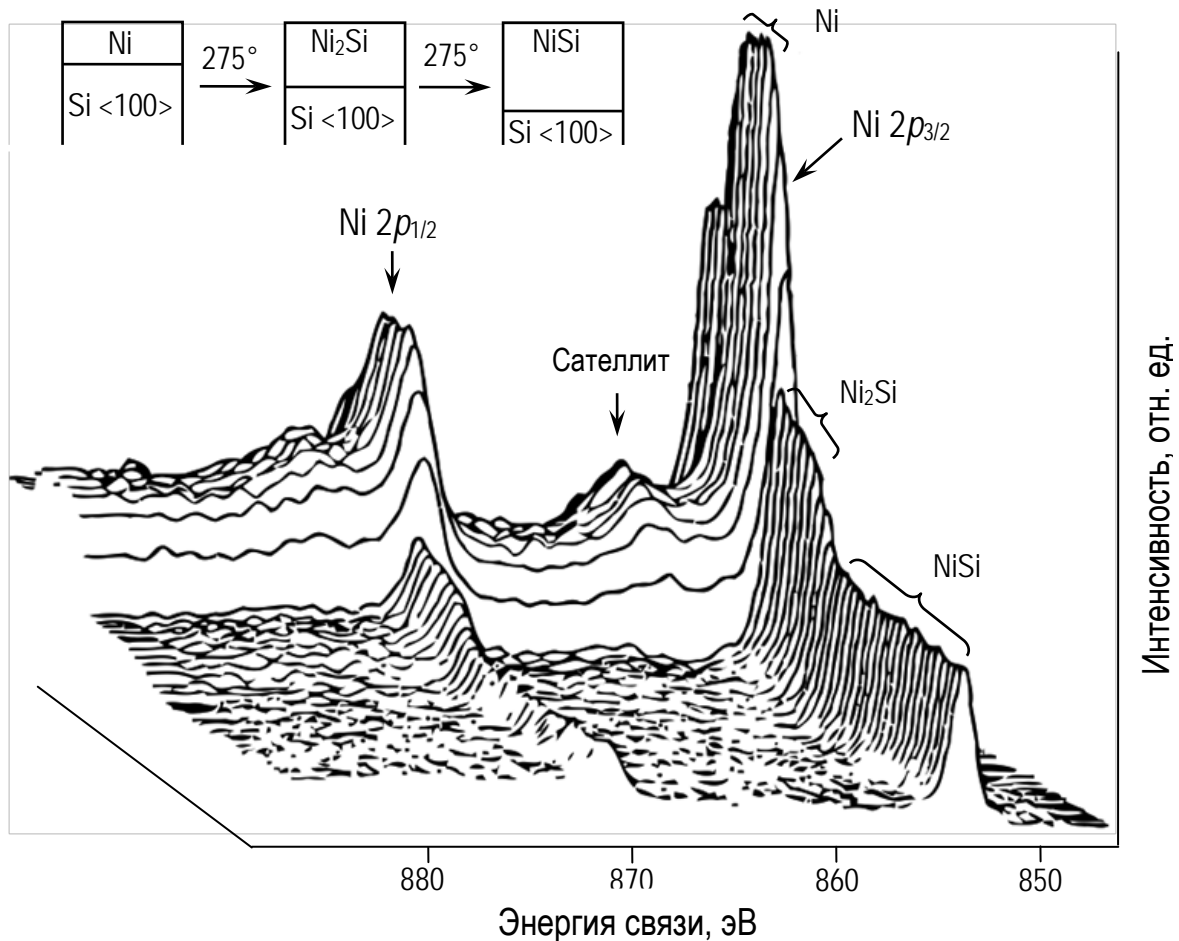


Рис. 12. Трансформация линии Ni 2p в процессе отжига. Спектры образования силицидов различного состава (на врезке вверху). Химические сдвиги здесь малы, и на различие фаз указывает изменение интенсивности [13].

Приняв в качестве A определенный элемент исследуемого материала, для численной оценки величины сдвига энергии связи линии $\Delta E_b(A)$ во многих работах [например, 14] используется формула:

$$\Delta E_b(A) = k\Delta q_A + \Delta Mad_A + \Delta E_A^{rel}, \quad (9)$$

где q_A - атомный заряд, Mad_A - энергия Маделунга, E_A^{rel} - энергия релаксации. Величина k рассчитывается из теории функционала плотности. Нелинейные члены во вкладе, связанном с переносом заряда kq_A , могут быть учтены, если определить зависимость k от валентного заряда и степени ионизации остова. Сложность определения этой зависимости ограничивает точность расчетов с использованием этой формулы. Энергия Маделунга для взаимодействия атомов A и B может быть записана для условия представления соседних атомов как точечных зарядов при отсутствии поляризации ионов:

$$Mad_A = -\sum_{B \neq A} \frac{q_B}{r_{A-B}}, \quad (10)$$

где q_B - заряд других атомов и r_{A-B} - межатомные расстояния. Изменение атомной энергии релаксации можно оценить, как половину изменения оже-параметра α . Он определяется, как разность между кинетической энергией оже-пика с максимальной интенсивностью и кинетической энергией самой интенсивной фотоэлектронной линии, является характеристикой химического состояния и в качестве примера при переходе KLL выражается в виде:

$$\alpha = E(KLL) - E(K), \quad (12)$$

что можно измерить с большей точностью, нежели энергию связи основного уровня или кинетическую энергию оже-пика. Неудобство вычисления этой разности состоит в появлении отрицательных значений, но можно ввести "модифицированный" оже-параметр:

$$\alpha' = \alpha + h\nu = E(KLL) - E_b(K), \quad (13),$$

где $E_b(K)$ - энергия связи ФЭ на уровне K .

Для оже-процессов в атоме изменение его химического состояния будет также приводить к сдвигам оже-линий вследствие изменения общей энергетической конфигурации электронных уровней атома. Однако, величина химического сдвига оже-линии часто значительно больше величины химического сдвига ФЭ линии [15]. Разность между оже- и фотоэлектронными химическими сдвигами возникает вследствие различия энергий релаксации в конечном состоянии различных химических соединений. Для перехода KLL можно записать:

$$\Delta E(KLL) - \Delta E(K) = 2\Delta R(K^+), \quad (11)$$

где $\Delta E(KLL)$ и $\Delta E(K)$ - химические сдвиги оже- и фотоэлектронной линии, данного компонента соответственно, а $\Delta R(K^+)$ - изменение энергий релаксации (в основном, внеатомной) в конечном однократно ионизованном состоянии.

1.9. Спектры валентной зоны

Валентными считаются уровни, на которых находятся электроны с энергией связи ниже 20 эВ и которые участвуют в образовании делокализованных или связывающих орбиталей. ФЭ-спектр этой области состоит из многих близко расположенных линий, характеризующих зонную структуру исследуемого материала, для описания формы которой можно выделить два случая: 1) спектр диэлектриков и 2) спектр металлов и полупроводников. На рис. 13 показана плотность электронных состояний для этих двух случаев. В случае диэлектриков заполненная валентная зона отделена от пустой зоны проводимости, находящейся без заполненных электронных состояний. В случае металлов эти зоны перекрываются с уровнем Ферми (E_F). Энергия E_F не является истинным нулем шкалы электронной энергии, -

реальным нулевым уровнем является уровень вакуума (E_{vac}), и в первом приближении, разность $E_F - E_{vac}$ равна работе выхода поверхности образца φ_A .

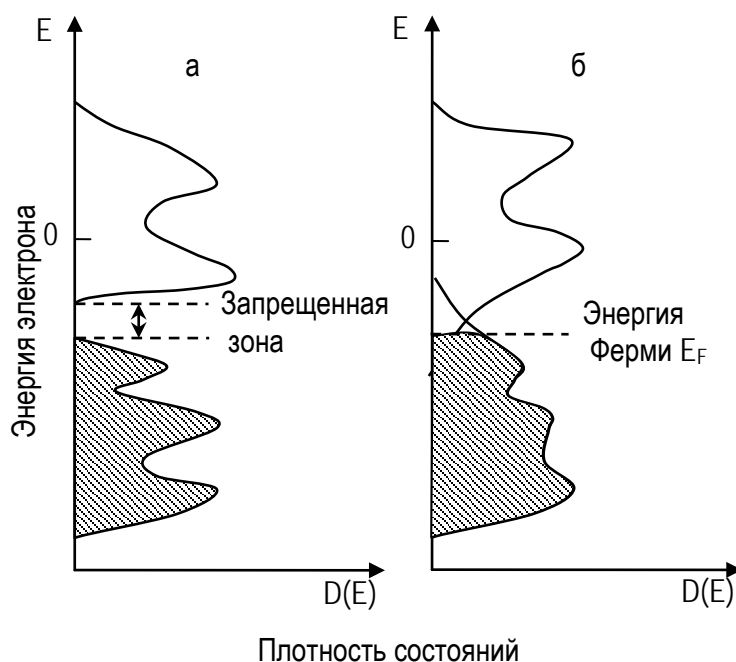


Рис. 13. Схематическое изображение плотности состояний для диэлектрика (а) и металла (б). Заштрихованные области отвечают занятым энергетическим уровням.

Электронная плотность свободных состояний обладает структурой, представленной на рис. 13. Энергетическое распределение испускаемых фотоэлектронов совпадает с конфигурацией заполненных электронных уровней. Наблюдаемая при этом интенсивность определяется сверткой плотности заполненных и свободных состояний совместно с матрицей вероятностей переходов. В этом случае для химического и фазового анализа наиболее подходящим является метод УФЭС, ввиду более эффективного возбуждения электронов на валентных уровнях, нежели в РФЭС, которое позволяет индцировать тонкие эффекты химической связи. Несмотря на низкое значение сечений рассеяния валентных уровней по сравнению с остовными, спектры валентных уровней при достаточной интенсивности аналитического сигнала представляют ценность при анализе электронной структуры исследуемых материалов.

1.10. Спектральное разрешение в методе РФЭС

Ширина пика ΔE , определяемая как полная ширина на полувысоте, является суммой нескольких компонентов и, допуская, что все составляющие имеют гауссово распределение, равна:

$$\Delta E = \sqrt{\Delta E_n^2 + \Delta E_p^2 + \Delta E_a^2}, \quad (14)$$

где ΔE_n - естественная или собственная ширина остоного уровня, ΔE_p - ширина линии ХРИ источника и ΔE_a - энергетическое разрешение анализатора. Собственная ширина линии ΔE_n , отражающая неопределенность времени жизни возбужденного состояния иона, образующегося после фотоэмиссии (в эВ), вычисляется, как

$$\Gamma = \frac{h}{\tau} = \frac{4,1 \cdot 10^{-15}}{\tau}, \quad (15)$$

в котором постоянная Планка h выражена в эВ·с, а время жизни τ - в секундах. Узкие остоные уровни имеют время жизни вакансий между 10^{-14} и 10^{-15} с, а самые широкие - менее 10^{-15} с. Время жизни определяется процессами, следующими за фотоэмиссией, когда рассеивается или уменьшается энергия возбужденного иона. Релаксация может происходить либо путем рентгеновской флюоресценции, либо эмиссией электрона в оже-процессе (в процессе Костера-Кронига). Вклад аппаратной функции анализатора ΔE_a одинаков для всех ФЭ-линий и определяется режимом его работы и, в первую очередь, размером выходной апертуры. Выбор материала анода для создания первичного ХРИ также влияет на энергетическое разрешение метода. Например, спектральные линии, записанные с использованием излучения Mg K_α (1253,6 эВ), имеющим полную ширину на полувысоте (FWHM – Full Width at Half Maximum) 0,75 эВ, будут уже линий, записанных с первичным источником Al K_α (1486,7 эВ), имеющем FWHM равную 0,85 эВ, при прочих равных условиях. В свою очередь использование алюминиевого анода оправдано для получения большего уровня аналитического сигнала, т.к. интенсивности Mg K_α к Al K_α соотносятся, как 1:2, и для снятия спектра в большем диапазоне энергий вплоть до 1486,7 эВ.

2. Оборудование для метода РФЭС

2.1. Рентгеновские источники

Устройства для генерации мощных потоков рентгеновских фотонов, обладающих характеристическими энергиями, применялись задолго до появления РФЭС - в основном в приборах, использующих дифракцию рентгеновских лучей. Но для рентгеновской дифракции обычно требуются характеристические энергии более 10 кэВ, тогда для химанализа поверхности методом РФЭС применяется мягкое рентгеновское излучение с характеристической энергией порядка нескольких килоэлектронвольт. ХРИ должно пройти из источника в аналитическую камеру к образцу через тонкостенное окно, преграждающее путь вторичным электронам, выполненное обычно из Al фольги толщиной в несколько десятков микрон. Катод при этом заземлен, как в классическом электронном источнике, а анод находится под высоким положительным потенциалом. На рис. 14 показана наиболее часто используемая конструкция источников мягкого рентгеновского излучения с двойным анодом, позволяющим использовать K_{α} -излучение Mg или Al.

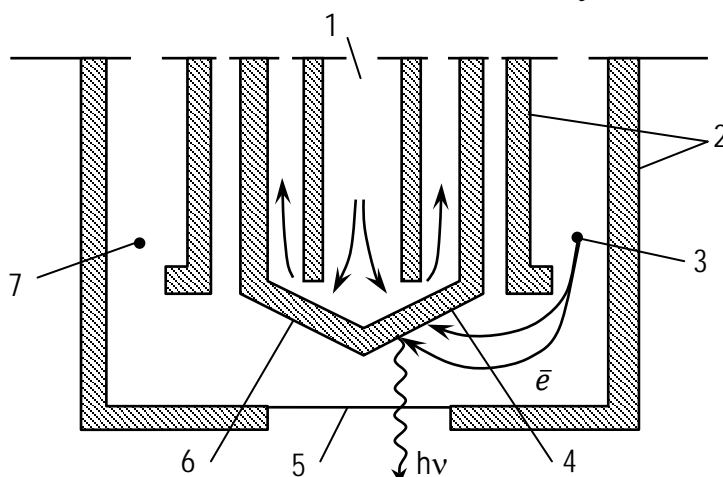


Рис. 14. Источник мягкого рентгеновского излучения с двойным анодом: 1 - вода для охлаждения; 2 - фокусирующие экраны; 3 - первый катод; 4 – алюминиевый анод; 5 - алюминиевое окно; 6 – магниевый анод; 7 - второй катод.

Медный стержень имеет обоюдоострый конец, образованный двумя наклонными плоскостями, разделенными канавкой, на одну из которых нанесена пленка магния, а на другую — алюминия толщинами около 350 – 400 мкм. Кольцо катода разомкнуто и два полукольца запитываются постоянным током отдельно, обеспечивая эмиссию электронов с потенциалом около 15 кВ и током около 10 мА (для включения Mg анода необходимо запитать катод 3, для Al анода – 7 на рис. 14). Переключение между анодами осуществляется с помощью внешней панели управления источника. В процессе измерений производится охлаждение системы анодов чистой водой во избежание перегрева стержня и испарения нанесенных слоев чистого магния и алюминия. Для целей охлаждения в остове медной трубки, обладающей

высокой теплопроводностью, выполнены отверстия для протекания охлаждающей жидкости. Насос для пропускания снабжен датчиком скорости потока охлаждающей жидкости, который в аварийном режиме способен отключать высокое напряжение и ток катода рентгеновского источника.

Использование того или иного анода определяется необходимым значением энергетического разрешения, интенсивности спектра и диапазоном измерений (очевидно, что в алюминиевой линии ХРИ диапазон можно расширить на 233,1 эВ в сторону больше энергий связи). Также переключением между анодами можно определить происхождение линий на спектре: ФЭ-линии остаются на месте, а оже-линии сдвигаются на 233,1 эВ (п. 1.5).

В РФЭС информация о химическом составе материала получается при детальном анализе химсдвигов отдельных фотоэлектронных линий, поэтому для достоверного определения фаз необходимо максимально возможное разрешение по энергии. На практике это означает, что оно не должно быть хуже 1,0 эВ. Лишь немногие элементы имеют узкие характеристические линии. Среди широкого многообразия материалов только K_{α} -линии магния, алюминия и кремния удовлетворяют приведенным требованиям. Хотя кремний иногда применяется, но его теплопроводность мала, что приводит к трудностям использования его в качестве анода.

Для источников на Mg и Al около половины рентгеновского излучения, возникающего при электронной бомбардировке с энергией порядка 15 кэВ, составляет излучение линии K_{α} , состоящей за счет спин-орбитального расщепления уровня $2p$ из двух компонентов: $K_{\alpha 1}$ соответствует переходам $2p_{3/2} \rightarrow 1s$ и $K_{\alpha 2}$ соответствует переходу $2p_{1/2} \rightarrow 1s$, которые показаны на рис. 15.

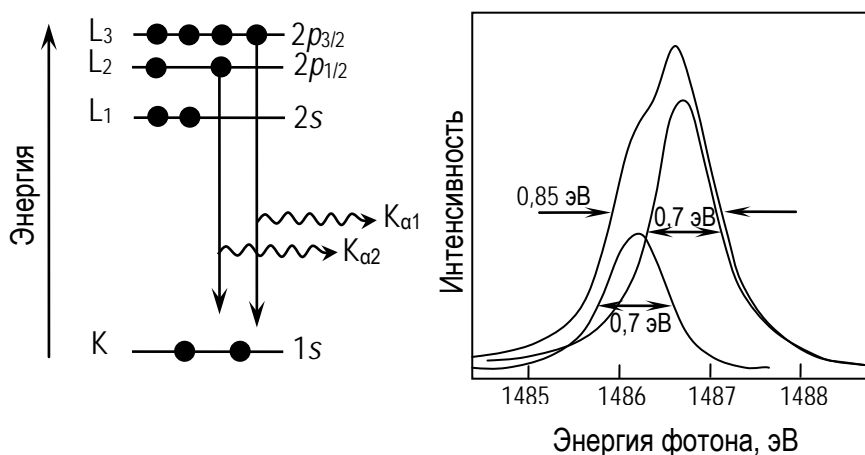


Рис. 15. Два компонента спектра линий K_{α} ($K_{\alpha 1} + K_{\alpha 2}$), содержащиеся в спектре Al.

Несмотря на то, что энергии характеристических K_{α} -линий магния и алюминия порядка 1250 – 1500 эВ, для возбуждения ХРИ необходимо использовать электроны с энергией на порядок выше для повышения эффективности генерации рентгеновского излучения. Во всех коммерческих спектрометрах максимальный ускоряющий потенциал равен 15 кВ, что вполне достаточно. Для улучшения чувствительности при данном разрешении по

энергии необходимо также использовать наибольший ток бомбардирующих электронов, какой только сможет выдержать источник, так как поток фотонов будет прямо пропорционален этому току. Однако этому препятствует то, что размеры источника должны быть малы, только тогда он может быть расположен близко к образцу. Интенсивность потока первичного ХРИ изменяется обратно пропорционально квадрату расстояния между анодом и поверхностью образца. Необходимость создания компактного источника приводит к тому, что максимальная рассеиваемая мощность достигает 1 кВт при условии, что обеспечивается соответствующее водяное охлаждение. Интенсивное водяное охлаждение анода необходимо, чтобы он не плавился, поэтому анод должен обладать хорошей теплопроводностью. Как было сказано в начале пункта, решением стало изготовление анода (и трубок охлаждения) из меди и нанесение на две плоскости пленок, выступающих в качестве эмитирующей поверхности, с толщинами в несколько сот микрометров. Такая толщина является компромиссной: она достаточно велика, чтобы исключить излучение L_{α} -линии меди, и достаточно мала для обеспечения нужного теплоотвода. В большинстве блоков питания таких источников электронный ток задается в виде набора фиксированных значений, например 5, 10, 20 мА и т.д. Ускоряющее напряжение может быть любым от 0 до 15 кВ, хотя обычно источник становится нестабильным при напряжении ниже 2 кВ.

Упомянутое тонкостенное окно между анодом и образцом необходимо, чтобы экранировать образец от случайных электронов, от нагрева и от всех возможных загрязнений, возникающих при работе источника. Для окна следует выбирать материал, который хорошо пропускает используемое рентгеновское излучение. Для $Mg K_{\alpha}$ и $Al K_{\alpha}$ удобно использовать алюминиевую фольгу толщиной приблизительно 2 мкм. При такой толщине излучение Mg анода ослабляется на 24 %, а излучение Al - на 15 %.

В дополнение к двум K_{α} -линиям имеются также менее интенсивные характеристические линии более высокой энергии, соответствующие двухэлектронному возбуждению (ионизация состояния $1s$ плюс $2p$) атомов алюминиевой мишени. Однако в большинстве приложений спектр является достаточно чистым для целей анализа. Если же требуется более высокое энергетическое разрешение, в источнике фотонов необходимо использовать монохроматор.

2.3. Монохроматизация рентгеновского излучения

Удаление сателлитов, улучшение отношения сигнала к шуму исключением тормозного излучения и выделением одной узкой линии из неразрешенного дублета первичного ХРИ могут быть достигнуты путем монохроматизации рентгеновского излучения. Для рентгеновских монохроматоров обычно используется селекция энергии пучка при дифракции на кристаллах, которая описывается известным соотношением Брэгга:

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (16)$$

где n - порядок дифракции, λ - длина волны рентгеновского излучения, d - постоянная кристаллической решетки, θ - брэгговский угол.

Для первого порядка дифракции K_{α} -линии Al, $\lambda = 0,83$ нм, очень удобен кристалл кварца, так как его постоянная решетки в плоскости $[10\bar{1}0]$ равна 0,425 нм и, следовательно, брэгговский угол равен $78,5^{\circ}$. Кварц обладает многими достоинствами, в частности можно получать идеальные монокристаллы кварца очень больших размеров, которые легко изгибать и шлифовать и которые можно отжигать при высоких температурах, не вызывая их разрушения или искажения структуры.

Принцип, лежащий в основе метода монохроматизации, широко используемого в коммерческом оборудовании, и носящий название тонкой фокусировки, иллюстрируется на рис. 16. Кристалл кварца помещают на поверхность сферы Роуланда, или фокусирующей сферы, при этом его аккуратно изгибают по форме сферы, т. е. искривляют по двум направлениям. При этом анод, облучаемый сфокусированным пучком электронов, также лежит на сфере. K_{α} -излучение диспергирует благодаря дифракции на кристалле и фокусируется в другом месте сферы Роуланда, где расположен образец.

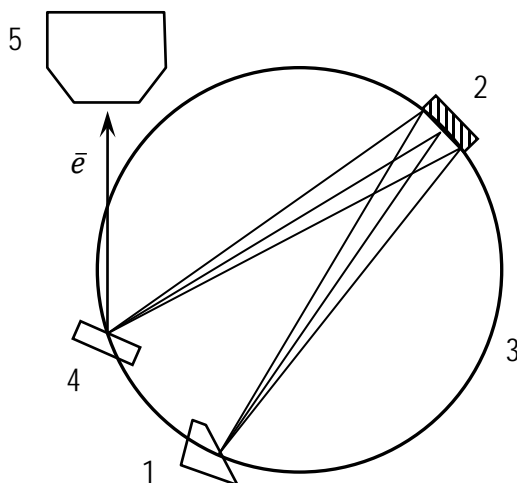


Рис. 16. Схема рентгеновского монохроматора. 1 - источник рентгеновского излучения; 2 - диспергирующий кристалл; 3 - круг Роуланда; 4 - образец; 5 - анализатор энергии.

Так как монохроматор обеспечивает попадание на образец лишь выделенной малой доли полного K_{α} -излучения, получаемый поток рентгеновских фотонов при одинаковой поглощаемой в аноде мощности будет значительно меньше, чем поток от немонхроматизованного источника. Например, для алюминиевого анода при использовании монохроматора поток уменьшится приблизительно в 40 раз по сравнению со стандартным источником. Таким образом, скорость счета ФЭ сильно уменьшится, но при этом возрастет детектирующая способность, т. е. отношение сигнала к шуму, так как фон в значительной мере удален, сателлиты отсутствуют, и мы получаем "чистый" спектр и великолепное до $\sim 0,2$ эВ разрешение. Многие

фирмы производят монохроматоры в качестве дополнительных устройств, но они всегда громоздки и дорогие.

2.3. Полусферический анализатор энергии

Полусферический анализатор энергий – ПСА (рис. 17) - состоит из двух частей: первая - полусферический концентрический анализатор и вторая – колонна с системой электростатических линз, позволяющей изменять площадь сбора электронов при помощи линз 1, 2 и 3. Диаметр области сбора вторичных электронов, составляет 1 – 5 мм. Детекторами являются несколько (1 - 7) канальных вторично-электронных умножителей (ВЭУ).

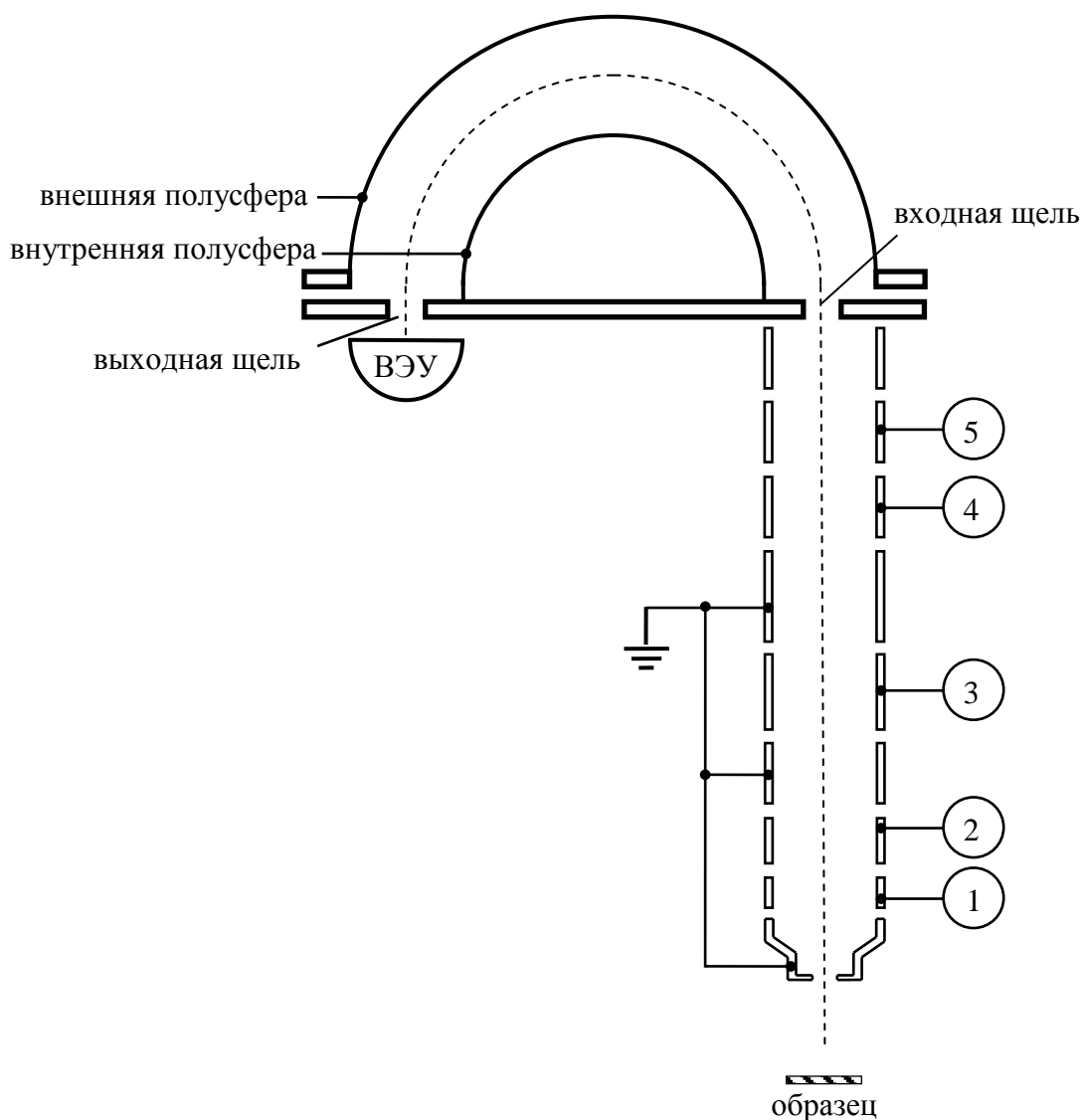


Рис. 17. Полусферический анализатор энергий электронов.

Сигнал с ВЭУ поступает на усилитель, после чего преобразуется в оптический сигнал и по оптоволоконному кабелю поступает в приемник-преобразователь и затем в ЦАП персонального компьютера.

Условием прохождения анализатора для электронов, движущихся по оси анализатора (на рис. 17 - штрихованная линия), которое связывает энергию электронов E , разность потенциалов V_0 полусфер и их радиусы R_1 (внутренний) и R_2 (внешний) является:

$$eV_0 = E \left(\frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2} \right). \quad (17)$$

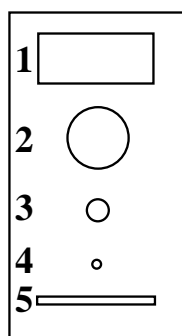
Полусферический анализатор кинетической энергии электронов имеет два режима работы: 1) режим постоянного задерживающего потенциала, когда относительное разрешение по энергии остается постоянным, и 2) режим постоянной энергии пропускания, в котором сохраняется абсолютное разрешение во всех диапазонах шкалы энергий.

Первый режим осуществляется приложением постоянного напряжения между линзами колонны (4, 5), а развертка осуществляется изменением напряжения между полусферическими электродами, при этом более ярко выражаются оже-линии с энергией менее 150 эВ за счет снижения фона, отсекаемого задерживающим напряжением. Второй режим реализуется путем подачи постоянной разности потенциалов на полусферические линзы, а развертка осуществляется изменением напряжения между линзами 4 и 5.

Оба режима анализатора имеют определенные, задающиеся программно коэффициенты (так называемые коэффициенты энергии пропускания). Они определяют площадь сбора вторичных электронов, отношение "сигнал/шум" и разрешение по энергии.

Разрешение полусферического анализатора по энергии определяется режимом работы с программно-заданными коэффициентами энергии пропускания, размером и формой входных и выходных щелей (Рис. 18). В приборе имеется 5 входных щелей с различной формой и размерами и 3 прямоугольные выходные щели.

входные щели



выходные щели для каждого из пяти ВЭУ

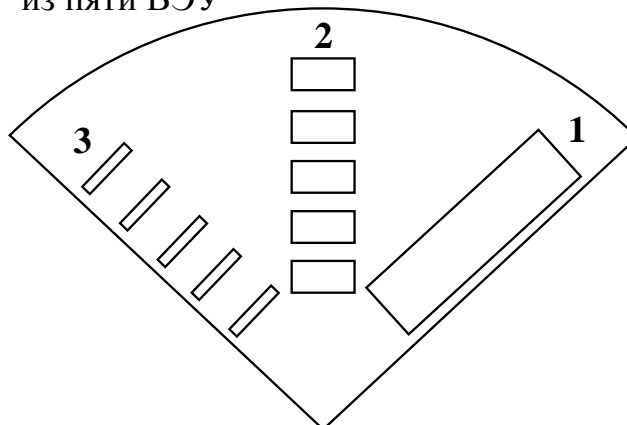


Рис. 18. Входные и выходные щели анализатора ЕА – 125.

Максимальное полученное разрешение прибора составляет 22 мэВ для режима постоянной энергии пропускания и 0,07 % для режима постоянного

задерживающего потенциала. Эти значения были получены путем анализа оже- и фотоэлектронных линий различных элементов (Ag, Au, Pd) тестовых образцов.

2.4. СВВ комплекс Omicron Multiprobe RM

Сверхвысоковакуумный комплекс Omicron Multiprobe RMTM (Рис. 18), производства немецкой компании Omicron Nanotechnology GmbH предназначен для изучения топографии, состава и структуры твердотельных наноразмерных систем методами: атомно-силовой/сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии; электронной оже-спектроскопии; растровой электронной микроскопии; сканирующей оже-микроскопии; рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии; дифракции быстрых электронов на отражение.

Комплекс позволяет проводить изучение созданных в ростовой камере структур *in situ*, т.е. без выноса выращенной структуры в атмосферу. Доступные методы создания наноструктурированных систем: молекулярно-лучевая эпитаксия; эпитаксия из газовой среды; импульсное лазерное осаждение с использованием Nd:YAG лазера.

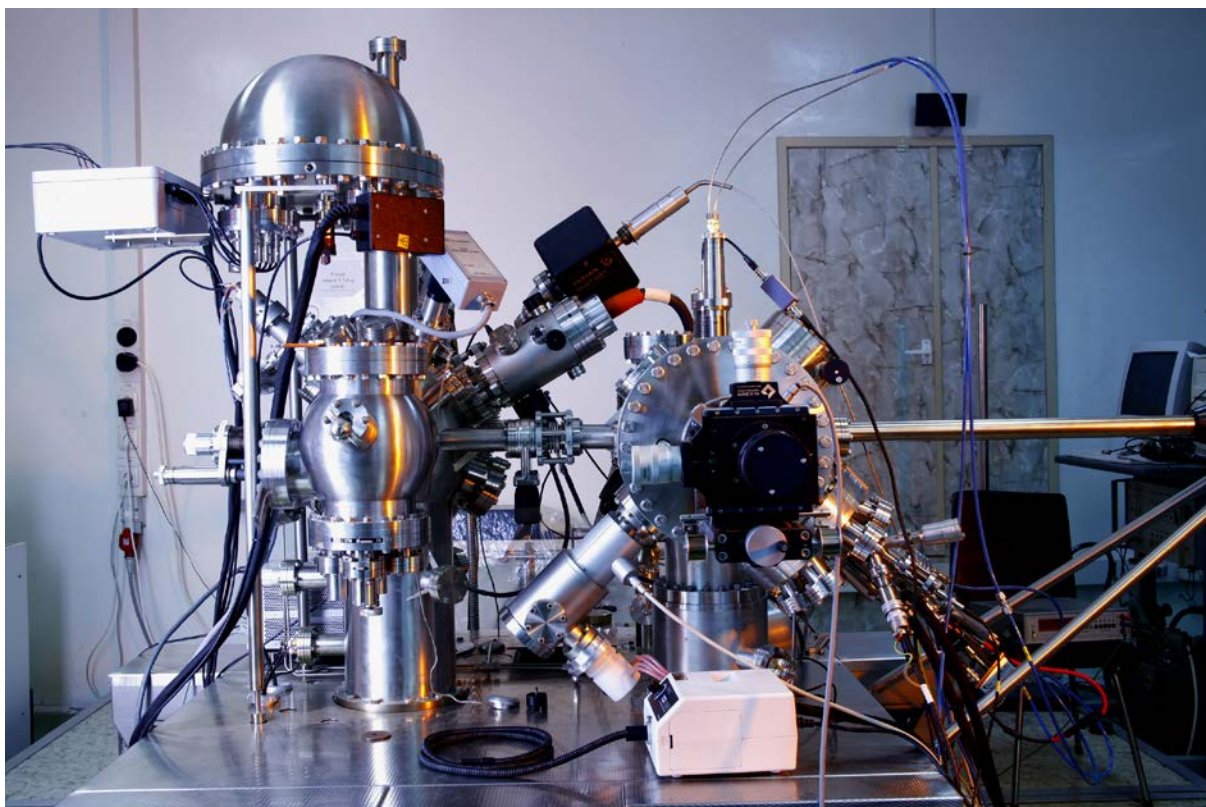


Рис. 19. Фотография сверхвысоковакуумного комплекса Omicron Multiprobe RM (Фотохудожник Д. Штыров ©).

Аналитическая камера комплекса имеет объем ~150 л (Рис. 20, поз. 5) и изготовлена из немагнитной нержавеющей стали, как и другие элементы системы. Комплекс имеет давление остаточных газов менее 10^{-10} Торр, что

позволяет анализировать поверхность твердотельных структур независимо от сигналов, вносимых оксидированием. Сверхвысокий вакуум в системе обеспечивается и поддерживается ионно-гетерным и титановым сублимационным насосами (Рис. 20, поз. 15, 6). Для определения степени вакуума применяют ионный вакуумметр (Рис. 20, поз. 7), рабочий диапазон которого составляет от 10^{-3} до 10^{-11} Торр. Откачка системы при ионном травлении, вакуумировании и загрузке образца осуществляется при помощи турбомолекулярного и роторно-пластинчатого форвакуумного насосов (Рис. 20, поз. 16, 17). Минимальное давление, создаваемое этой парой насосов, составляет 10^{-8} Торр. Предварительный вакуум в системе создается роторно-пластинчатым форвакуумным насосом через ловушку из активированного алюминия, которая предотвращает попадание паров масла из форвакуумного насоса в турбо-молекулярный насос. Для вакуумирования комплекса применяется общий отжиг всей вакуумной системы до 150°C . В системе предусмотрена возможность быстрой смены загруженных образцов ("карусель" имеет шесть мест), что позволяет сравнивать полученные спектры с калибровочным образцом в процессе эксперимента.

Ростовая камера содержит электронный испаритель EFM 3 с Mo, Ta и C тиглями. Скорость роста от 0,1 до 1000 монослоев/мин, температурный диапазон от 160°C до 3300°C , диаметр подложек 5 – 20 мм. Имеет датчик потока и встроенную заслонку. Предназначен для испарения материалов из тигля под действием электронного удара в методе молекулярно лучевой эпитаксии при создании наноструктурированных материалов и тонких пленок на поверхности подложек различных типов. Сублимационный источник кремния SUSI предназначен для выращивания Si слоев и допирования кремнием других материалов в процессе роста.

Аналитическая камера комплекса включает комбинированный АСМ/СТМ/СТС модуль предназначен для получения топографии поверхности твердотельных структур с атомным разрешением.

Источник рентгеновского излучения DAR 400 с Al и Mg анодами (Рис. 20, поз. 9) предназначен для возбуждения фотоэлектронов линиями Al K_{α} и Mg K_{α} в методе РФЭС.

Манипулятор с 4-мя степенями свободы предназначен для перемещения и позиционирования держателя с образцом в вакуумном объеме. Имеет возможность нагревать образец до 800°C косвенным нагревом с использованием встроенной печи и до 1300°C прямым нагревом при пропускании тока.

Полусферический анализатор энергий электронов EA-125 (Рис. 20, поз. 4) с пятиканальным детектором на основе вторично-электронных умножителей (Channeltron™) имеет разрешение по энергии 20 мэВ и предназначен для сепарации вторичных электронов по энергии в методах РФЭС и ЭОС.

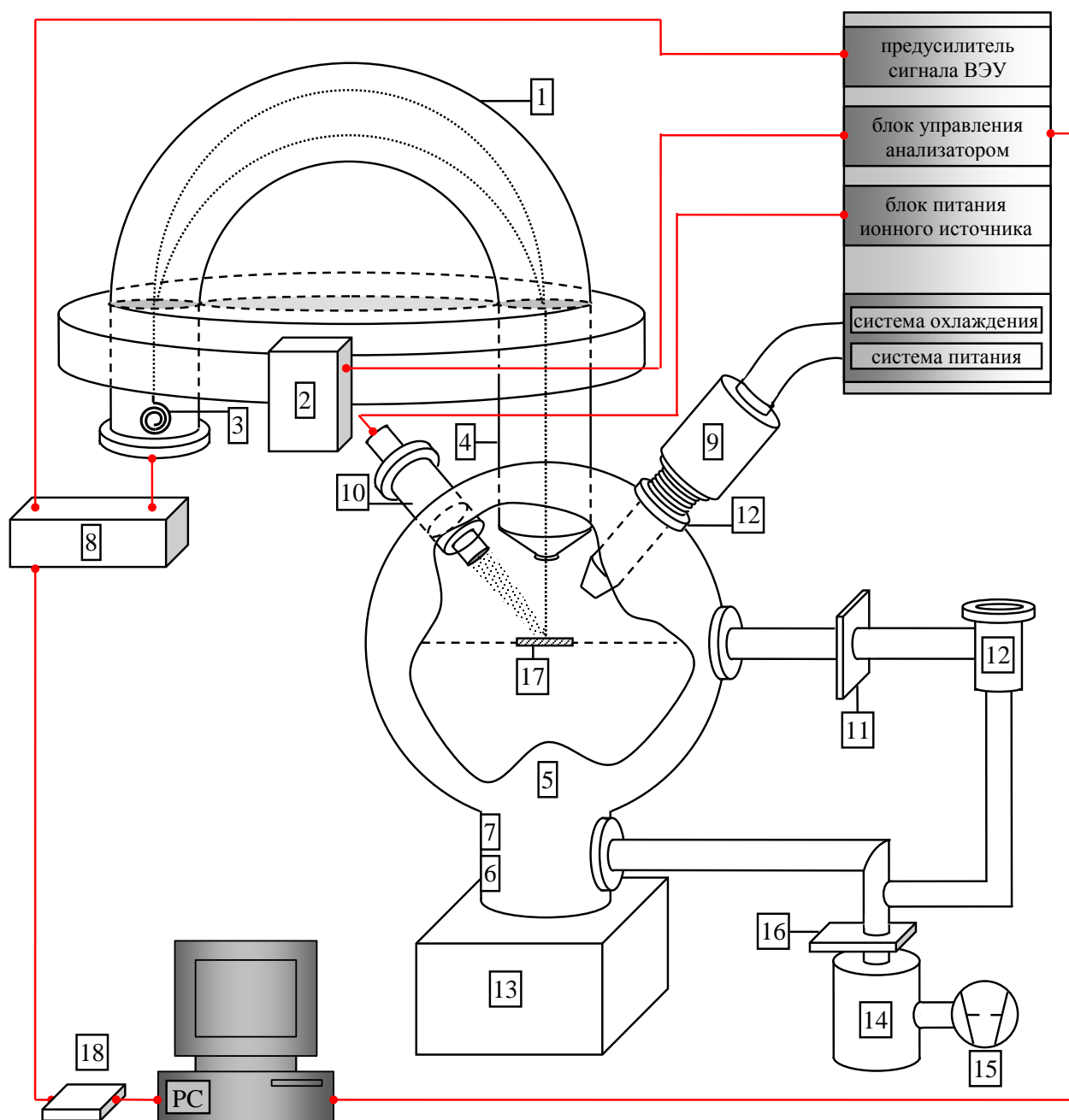


Рис. 20. Общая схема сверхвысоковакуумного комплекса Omicron Multiprobe RM.

1 - полусферический анализатор энергии электронов, 2 – предусилитель/фильтр питания линз анализатора, 3 – каналный вторично-электронный умножитель, 4 – колонна анализатора с системой электростатических линз, 5 – вакуумная камера, 6 – титановый сублимационный насос, 7 – ионизационная лампа вакуумметра, 8 - усилитель сигнала с ВЭУ, 9 – рентгеновский источник, 10 – источник ионов Ag+, 11 – клапан между загрузочной и аналитической камерами, 12 – камера загрузки, 13 – ионно-гетерный насос, 14 – турбомолекулярный насос, 15 – роторный форвакуумный насос, 16 – электромагнитный клапан между насосом и вакуумным объемом, 17 – образец, 18 – приемник-преобразователь сигнала с усилителя ВЭУ.

Система включает в себя ионную пушку Ar^+ ISE-10 (Рис. 20, поз. 11) для очистки поверхности образцов ионным распылением и профилирования состава по глубине. Характеристики пушки: ускоряющее напряжение до 5 кВ, ток пучка до 10 мкА, – диаметр пучка может варьироваться в пределах 1-25 мм. Отклоняющая система в данной конструкции ионного источника отсутствует, поэтому позиционирование ионного пучка в необходимой области образца производится с помощью манипулятора образца.

Особенностью конструкции пушки ISE-10 является то, что газ, используемый для травления, подается из резервуара через клапан-напекатель непосредственно в ионизационную камеру пушки, а не в вакуумный объем. При ионном распылении поверхности образца одновременно происходит напуск газа через клапан в объем пушки и его откачка при помощи турбомолекулярного насоса из объема камеры. Поэтому во время травления в вакуумной камере сохраняется динамическое равновесие – режим дифференциальной откачки. Преимуществами такого режима являются меньшее загрязнение вакуумного объема, меньшее давление в вакуумной камере, а также большая эффективность ионизации газа. Все это позволяет использовать различные, не только инертные, газы, включая кислород.

3. Методика анализа спектров в методе РФЭС

Методы обработки спектральных данных включают в себя проведение качественного и количественного анализа. Качественный анализ – это определение химической природы компонентов исследуемой пробы. На практике задачей качественного анализа является определение положения спектральной линии, спутанных пиков и пиков тонкой структуры спектра с последующей их идентификацией по эталонным атласам [16, 17, 18].

Количественный анализ методом РФЭС решает задачу определения концентрации присутствующих на исследуемой поверхности элементов с указанием границ доверительного интервала или стандартного отклонения для измеренной величины содержания компонента. Точность элементного анализа определяется возможностями используемой методики анализа.

Интерпретация спектров объединяет в себе задачи по математической обработке спектральных данных, таких как вычитание фона, фильтрация шума, дифференцирование спектра $N(E)$, сглаживание, усреднение, аппроксимация формы линии функциями Гаусса и/или Лоренца и разделение близко расположенных пиков. Программные средства обработки обычно включают основные методы численного анализа, часто используемые в спектроскопии, а также базы данных об энергиях и относительной интенсивности ФЭ-линий.

3.1. Математическая обработка спектров

Сглаживание спектров

Сглаживание спектральных линий (Рис. 21) применяется для того, чтобы сбалансировать уровень шума по отношению к полезному сигналу. Оно может производиться по нескольким точкам (обычно 3 - 5), а также с использованием преобразования Фурье для удаления быстроизменяющегося сигнала или гармоник периодического шума. К операции сглаживания нужно подходить крайне внимательно, так как неизбежно происходит потеря первичной информации, что может привести к ошибочным результатам.

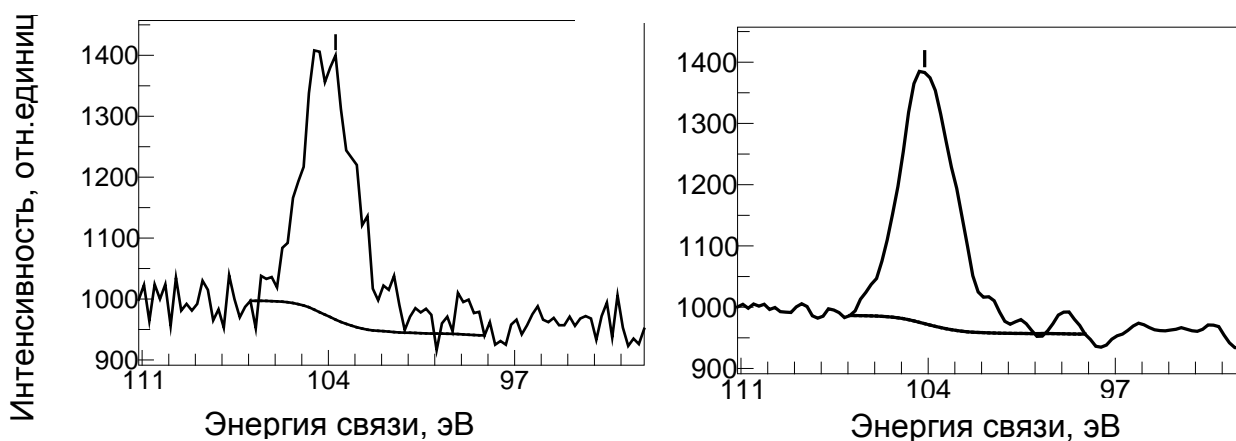


Рис. 21. Пример применения операции сглаживания (б) по 5-ти точкам для Si 2p линии (а)

Вычитание фоновой составляющей. Линейный фон. Метод Ширли

Простейшей операцией удаления фоновой составляющей является вычитание линейного фона, представляющего собой прямую, проведенную через начальную и конечную точку спектра. При этом критичным является правильный выбор начального и конечного значений энергии, так как это влияет на площадь фотоэлектронной линии, которая, в свою очередь, определяет концентрацию соответствующего элемента в образце.

В сложных случаях, когда неупругие процессы приводят к появлению ступеньки с низкоэнергетичной стороны ФЭ-линии, необходимо применять специальные функции для построения математической модели неупругого фона. Широкое распространение получил, например, метод Ширли (Рис. 22). Фон в каждой точке связывается с неупругорассеянными электронами. Они, в свою очередь, возникают из-за рассеяния электронов больших энергий. И фон оказывается пропорциональным интегральной интенсивности электронов с большей кинетической энергией. Задача усложняется тем, что связанные с наличием фона процессы неупругой эмиссии электронов необходимо отличать от трудноидентифицируемых (обычно широких) сателлитных пиков, связанных с упругими процессами. Вычитание нелинейного фона требует понимания процессов, приводящих к его появлению.

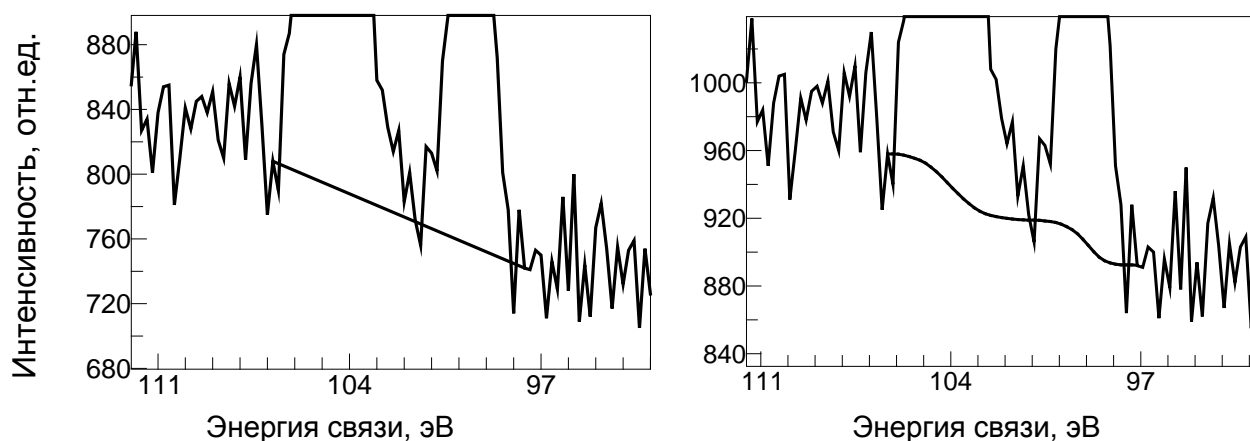


Рис. 22. Пример вычитания фоновой составляющей Si 2p линии: а – линейный фон; б – метод Ширли.

Аппроксимация фотоэлектронных линий функциями Гаусса и Лоренца

Вычитание фона, присутствующего вследствие различных неупругих взаимодействий регистрируемых электронов с материалом пробы, необходимо для корректного разложения спектральных линий на функции Гаусса и Лоренца (или их суперпозиции). Разложение необходимо для изучения тонкой структуры ФЭ-линии. Химия исследуемой структуры и физические процессы, происходящие при эмиссии вторичных электронов, будут определять конструкцию пика: его положение, интенсивность, ширину и коэффициенты в суперпозиции функций Гаусса и Лоренца). Пример разложения сложной линии кислорода 1s при наличии 5 различных его соединений приведен на рис. 23.

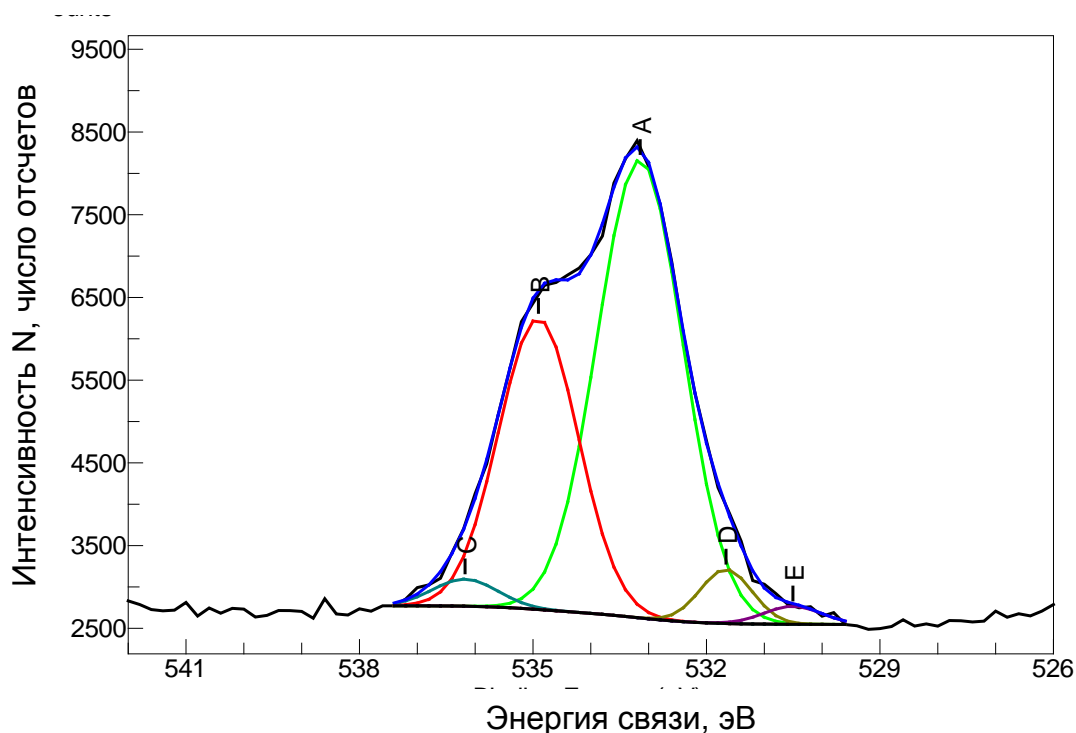


Рис. 23. Пятикомпонентная 1s-линия кислорода и ее разложение.

При использовании функции Гаусса для описания линий в интегральных спектрах $N(E)$ под энергией максимума E_m понимают положение максимума подгоночной гауссианы (рис. 23). В качестве интенсивности ФЭ-линий обычно берут площадь ограниченную пиком и фоновой кривой. Иногда, непосредственно в процессе снятия спектра, за интенсивность принимают высоту пика для ускорения оценки концентрации элементов в образце.

В результате измерений и математической обработки полученных спектров по интенсивности и положению пиков, не проводя дополнительных измерений, можно качественно определить наличие того или иного элемента на поверхности и его приблизительную концентрацию. В ряде случаев, при регистрации химсдвигов можно определить химическое состояние компонента.

Вычитание спектров

Получение разностного спектра (один спектр вычитается из другого): позволяет определить химические сдвиги в спектрах двух образцов, содержащих один и тот же анализируемый элемент, но в разном химическом состоянии. При этом необходимо учитывать сдвиг спектров друг относительно друга за счет зарядки поверхности образца. Это возможно сделать по фотоэлектронным линиям Ar, который попадает на поверхность при травлении, либо C, который зачастую присутствует во внешних слоях образца.

Дифференцирование спектров

В ряде случаев дифференцирование спектров позволяет экспрессно определять наличие плеча на ФЭ-линии, соответствующего другому химическому состоянию элемента. В ряде случаев для обнаружения

особенностей на ФЭ-линии приходится применять двойное дифференцирование.

3.2. Интегральная интенсивность ФЭ-линии

Для проведения количественного анализа методом РФЭС необходимо установить связь между током фотоэлектронов данного компонента и его концентрацией в поверхностной области. Выражение для тока характеристичных электронов в РФЭС можно записать как:

$$I_{\alpha} = \sigma_{\alpha}(h\nu)D(E_{\alpha}) \int_{\gamma=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} L_{\alpha}(\gamma) \int_{y=-\infty}^{\infty} \int_{x=-\infty}^{\infty} J_0(xy)T(xy\gamma\varphi E_{\alpha}) \times \int_{z=0}^{\infty} N_{\alpha}(xyz) \exp\left(-\frac{Z}{\lambda(E_{\alpha}) \cos\theta}\right) dz dx dy d\varphi d\gamma \quad (18)$$

Здесь $\lambda(E_{\alpha}) \cos\theta$ – средняя длина свободного пробега характеристических РФЭС-электронов, обладающих энергией E_{α} и эмитированных с уровня x элемента α , а угол θ – угол эмиссии электронов относительно нормали к поверхности (рис. 24); $\sigma_{\alpha}(h\nu)$ – сечение фотоионизации внутренней оболочки атома α фотоном с энергией $h\nu$; $D(E_{\alpha})$ – эффективность детектирования каждого электрона, прошедшего через спектрометр; $L_{\alpha}(\gamma)$ – угловая асимметрия интенсивности фотоэмиссии каждого атома; $J_0(xy)$ – интенсивность характеристической линии потока рентгеновского излучения в точке (x,y) образца; $T(xy\gamma\varphi E_{\alpha})$ – коэффициент пропускания анализатора; $N_{\alpha}(xyz)$ – атомная плотность атомов α в точке (x,y,z) .

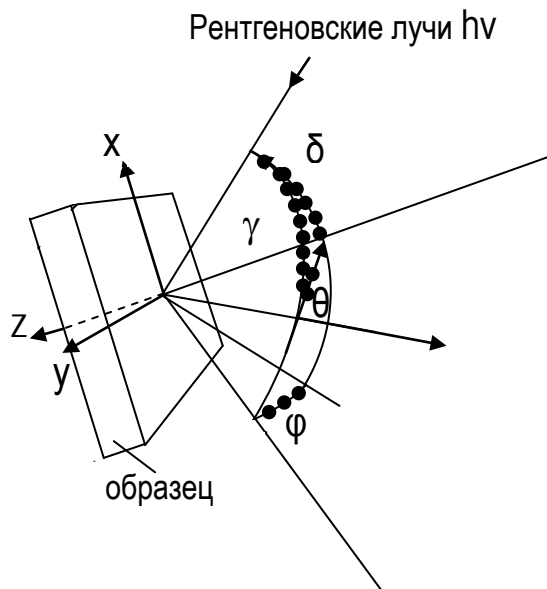


Рис. 24. Геометрическая схема РФЭС.

В отличие от ЭОС рентгеновскими лучами засвечивается значительная площадь образца, отсутствует обратное рассеяние, но существует угловая анизотропия эмиссии ФЭ.

Коэффициент угловой асимметрии $L(\gamma)$, который описывает распределение интенсивности ФЭ, эмитированных под действием неполяризованного рентгеновского излучения из атомов или молекул, определяется как:

$$L_{\alpha}(\gamma) = 1 + \frac{1}{2} \beta_{\alpha} \left(\frac{3}{2} \sin^2 \gamma - 1 \right), \quad (19)$$

где β_{α} - величина постоянная для данной подболочки данного атома и рентгеновского фотона.

Таким образом, для расчетов по теоретическим формулам необходимо знать целый набор характеристик. Их определение является нетривиальной задачей и не может быть выполнено в условиях обычного лабораторного анализа, что делает количественный анализ практически невозможным. Тем не менее, существует целый ряд довольно точных практических методов.

3.3. Методы расчета концентрации элементов

В *методе внешних эталонов* РФЭС-спектры исследуемого образца сравнивают со спектрами эталона, содержащего интересующий элемент с известной концентрацией. Концентрацию элемента α в исследуемом образце N_{α}^P можно определить по концентрации этого элемента в эталоне N_{α}^S , пользуясь общей для электронной спектроскопии формулой:

$$\frac{N_{\alpha}^P}{N_{\alpha}^S} = \frac{I_{\alpha}^P}{I_{\alpha}^S} \frac{\lambda^S}{\lambda^P} \left(\frac{1 + R_B^S}{1 + R_B^P} \right), \quad (20)$$

где N_{α}^P и N_{α}^S – концентрации элемента α в исследуемом и эталонном образцах, I_{α}^P и I_{α}^S – плотности потока оже-электронов от исследуемого и эталонного образцов, λ^P и λ^S – глубина выхода оже-электронов в исследуемом и эталонном образцах, R_B^P и R_B^S – коэффициенты обратного рассеяния для исследуемого и эталонного образцов. Так как обратное рассеяние отсутствует, то формула существенно упрощается:

$$\frac{N_{\alpha}^P}{N_{\alpha}^S} = \frac{I_{\alpha}^P}{I_{\alpha}^S} \left(\frac{a_{\alpha}^S}{a_{\alpha}^P} \right)^{3/2}, \quad (21)$$

где a – параметр решетки, возникший из-за влияния матрицы исследуемого и эталонного образцов на длину свободного пробега электронов.

Менее точным, но экспрессным, является метод, основанный на введении эмпирически полученных *факторов относительной чувствительности* (ФОЧ). Полагая, что для каждого элемента можно ввести определенный коэффициент, нивелирующий (приводящий к общему знаменателю) различные

интенсивности ФЭ-линий, записанных от различных элементов, можно рассчитать атомную концентрацию элемента x как:

$$N_x = \frac{I_x}{S_x \sum_{\alpha=1}^N \frac{I_\alpha}{S_\alpha}}, \quad (22)$$

где S_α , S_x – факторы относительной чувствительности к элементу α и x , соответственно. Очевидно, что, вводя факторы чувствительности, не зависящие от матрицы, мы пренебрегаем изменением глубины выхода в зависимости от материала, и, следовательно, метод, в общем, является полуколичественным. Два важных преимущества такого метода – отсутствие эталонов и нечувствительность к шероховатости поверхности. Последнее объясняется тем, что все ФЭ-пики одинаковым образом зависят от топографии поверхности.

Применение всех вышеназванных методов ведет к достаточно большой относительной погрешности при определении концентрации, достигающей до 20 %. Тем не менее, существует методика количественного анализа, позволяющая определять концентрации компонентов проб с достаточно высокой точностью (до 4 ат. %). Эта методика основана на использовании стандартизированного метода определения концентрации с последующим построением *градуировочной характеристики* (ГХ) – зависимости интенсивности ФЭ-линии от известной концентрации компонента в эталонных образцах.

4. Послойный анализ в методе РФЭС

Анализ, направленный на выявление распределения компонентов по глубине образца, обычно называется послойным анализом. В принципе для решения подобной задачи необходимо провести анализ состава тонких сечений, задаваемых по шкале измерения глубины. Ее можно решить с помощью как неразрушающих, так и разрушающих методов анализа. Разрушающие методы послойного анализа схожи с классическими методами механического послойного анализа и химического послойного отбора проб.

4.1. Ионное распыление

Универсальным методом профилирования, т.е. послойного анализа, является удаление материала образца с помощью ионного распыления. Использование этого метода в сочетании с любым из методов анализа поверхности (РФЭС, ЭОС, ВИМС) позволяет получать профили распределения содержания элементов по глубине структуры с нанометровым разрешением. Эта возможность является особо ценной в случае изучения химического состава планарных наносистем в тонких пленках, квантовых ямах и на гетерограницах.

Распыление является разрушающим методом: образец бомбардируют ионами инертного газа, исключаящего образования химических соединений на поверхности (часто используют Ar^+). В ионизационной камере источника под воздействием бомбардировки электронами атомы аргона ионизируются, затем ускоряются до энергий 0,5 – 5 кэВ и фокусируются. При попадании в материал образца ион передает свою энергию его атомам, которые, в свою очередь, отражаются с энергией, достаточной для образования других атомов отдачи (рис. 25). Некоторые из таких вторичных атомов отдачи имеют обратный вектор направления и достигают поверхности с энергией, позволяющей им покинуть твердое тело. Вторичный процесс многократных столкновений и образует основную часть "выхода материала" при распылении. Ионное травление включает сложную последовательность соударений (каскад столкновений) с изменением направления движения и обменом энергией между большим числом атомов твердого тела.

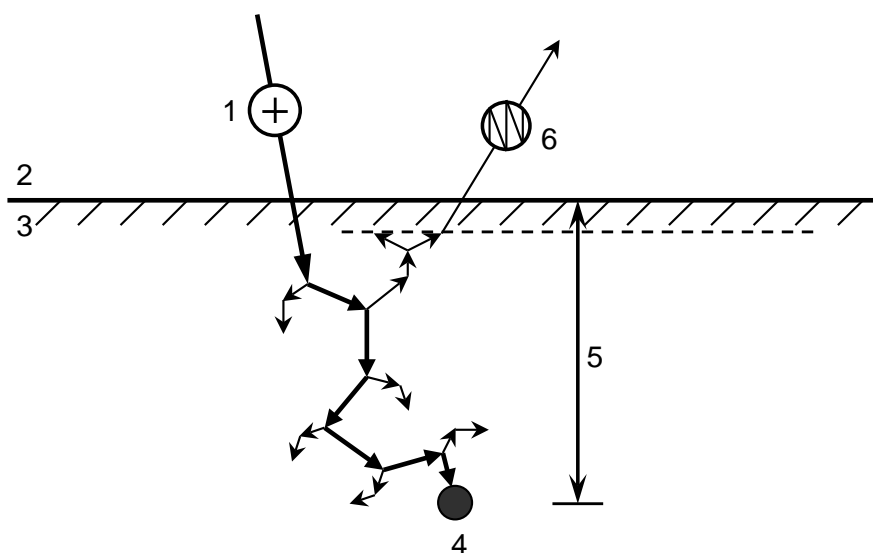


Рис. 25. Схема взаимодействия иона с твердым телом в процессе распыления. 1 — первичный ион; 2 — вакуум; 3 — твердое тело; 4 — имплантированный ион; 5 — глубина проникновения первичного иона R_p ; 6 — продукт распыления (ион или нейтральная частица).

К основным преимуществам послойного анализа, выполненного с использованием РФЭС в сочетании с ионным травлением, в первую очередь относятся: высокое разрешение по глубине, достигающее единиц нанометров и чистота процесса, проходящего в условиях вакуума.

4.2. Разрешение по глубине при послойном анализе

При профилировании структур, содержащих различные тонкие слои всегда возникает вопрос о том, насколько полученный профиль распределения концентрации по глубине совпадает с реальным. Определение глубины залегания и толщины анализируемого слоя является одной из важнейших проблем профилирования состава. От решения этой задачи зависит пространственное разрешение по глубине и, следовательно, точность применения метода РФЭС. Формула, описывающая ошибку при профилировании ΔD , выражается, как:

$$\Delta D = \sqrt{\Delta D_{\lambda}^2 + \Delta D_{surf}^2 + \Delta D_{mix}^2 + \Delta D_{app}^2}, \quad (23)$$

где различные ошибки связаны с:

ΔD_{λ}^2 - конечной глубиной выхода фотоэлектронов;

ΔD_{surf}^2 - шероховатостью поверхности;

ΔD_{mix}^2 - глубиной ионного перемешивания;

ΔD_{app}^2 - аппаратной погрешностью.

Конечная глубина выхода характеристичных электронов, равная длине их свободного пробега, определяется, в первом приближении, их энергией.

Очевидно, что для получения наиболее резкого профиля необходимо выбирать ФЭ-линии с энергией, отвечающей меньшим значениям λ .

Шероховатость поверхности определяет дальнейшее развитие рельефа в процессе ионного распыления. При сильноразвитой поверхности образца проявляются эффекты, когда области (плоскости) оказываются под разными углами к направлению ионного пучка. Как известно, скорость травления существенно зависит от взаимной геометрии направления ионов и плоскости травления. В результате травления неровной поверхности, при переходе от одной глубины к другой на отдельных областях будет оставаться материал от предыдущего слоя, а на других может вскрываться последующий, увеличивая, тем самым, размытие профиля. Перед проведением профилирования полезным считается измерение топографии поверхности для оценки ее шероховатости, например, методами сканирующей зондовой микроскопии.

Глубиной ионного перемешивания считается толщина слоя, в котором присутствуют радиационные дефекты, вызванные взаимодействием материала структуры с ионным пучком. Толщина поврежденного слоя прямо пропорциональна углу между вектором ионов и плоскостью образца, а также существенно увеличивается с возрастанием энергии ионов. При использовании геометрии 45° и энергии 1 – 5 кэВ сигнал от материала следующего слоя может проявиться при глубине анализа ранее ожидаемой - за 3 – 10 нм до реальной глубины. Во многих спектрометрических системах невозможно регулировать угол падения пучка ионов, поэтому единственным способом сохранять приемлемое разрешение по глубине является уменьшение энергии ионов. При этом большинство ионных источников демонстрирует резкое падение скорости распыления, что неизбежно приводит к увеличению времени эксперимента.

Аппаратная погрешность и аппаратное уширение профилей возникает вследствие несоблюдения правильной геометрии измерительной системы спектрометра. Радиальное распределение тока ионного пучка сильно влияет на размытие профиля распределения содержания элементов. На рис. 26 изображена схема травления многослойной структуры. При разных положениях проекции входной щели анализатора относительно кратера травления профиль распределения концентрации имеет различную ошибку. В случае попадания проекции щели на край кратера (позиция 2) в область сбора попадают электроны, эмитированные с большего интервала глубин, нежели в случае позиционирования области сбора на дно кратера (позиция 1). Ионные источники позволяют создавать плоский профиль кратера травления (пунктирная линия на рисунке), при этом однородное радиальное распределение интенсивности ионов будет уменьшать аппаратную ошибку профилирования состава. Таким образом, при разных режимах работы ионного профилометра необходима предварительная тщательная юстировка фокуса анализатора относительно кратера ионного травления.

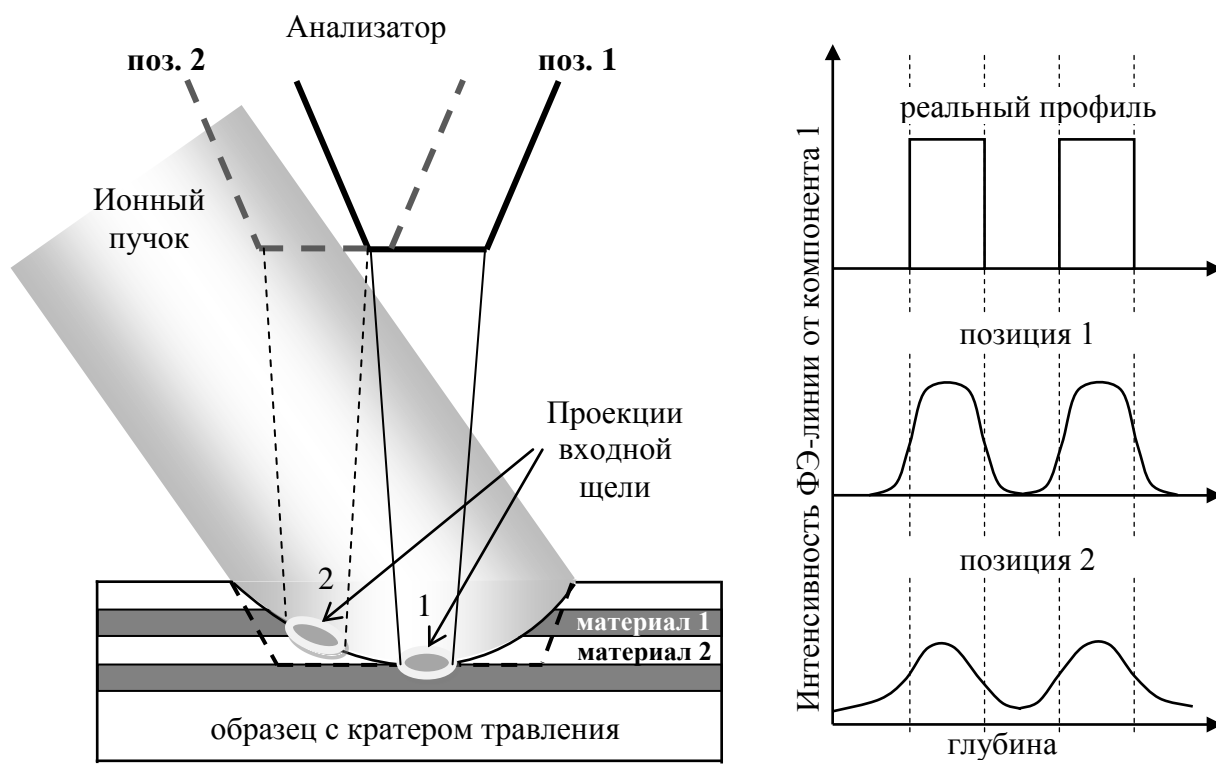


Рис. 26. Схема травления многослойной структуры, возможные положения проекций входной щели анализатора и профили распределения при различных положениях электронного зонда относительно кратера травления.

Деконволюция (обратная свертка) при профилировании состава по глубине – иной метод, предполагающий математическую обработку полученных зависимостей содержания компонентов от глубины. Эффекты, вызванные распылением, при регистрации профиля проявляются в виде дополнительного уширения, которое можно математически описать с помощью функции разрешения $g(z, z')$ рис. 27.

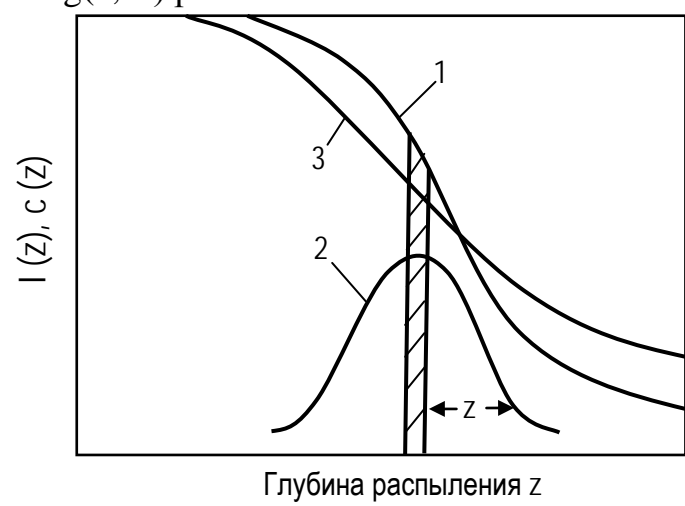


Рис. 27. Изображение свертки при послойном анализе с использованием ионного распыления: каждый тонкий слой истинного профиля $c(z)$ (кривая 1) уширяется при свертке с $g(z - z')$ (кривая 2). Измеряемый профиль $I(z)$ (кривая 3) получается при суммировании вкладов всех подобных слоев.

Любой бесконечно тонкий сегмент, содержащий истинную концентрацию исследуемого элемента, при записи распределения концентрации по глубине $c(z')$ будет уширен, и сумма всех таких уширений даст нормированную интенсивность сигнала на глубине распыления z , при нормировке функции пространственного разрешения по глубине:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g(z - z') dz' = 1. \quad (24)$$

Нормированная интенсивность $I(z)$ может быть выражена в виде свертки:

$$I_i(z) = \int_{-\infty}^{+\infty} c_i(z') g(z - z') dz. \quad (25)$$

Во многих экспериментах по послойному анализу было замечено, что измеренный профиль может быть аппроксимирован функцией ошибок. Этой функцией для $g(z - z')$ является функция ошибок Гаусса, которая определяется одним параметром - стандартным отклонением σ . Наиболее общим определением пространственного разрешения по глубине является соотношение $\Delta z = 2\sigma$ (для резких гетерограниц), что соответствует разности координат по глубине z при изменении интенсивности сигнала на границе раздела от 16 до 84 %.

Эффекты ионной бомбардировки детектируются при различии в коэффициентах распыления элементов и чаще всего проявляются при травлении многокомпонентных систем. Частицы, претерпевшие первичные столкновения, перемещаются и "вбиваются" в более глубокие слои, а вторично столкнувшиеся усиливают случайный характер распределения смещенных атомов мишени. При этом поверхность оказывается обогащенной элементами с меньшим коэффициентом распыления. Из-за таких различий состав поверхностного слоя многокомпонентного образца обычно меняется в процессе распыления. Ионное воздействие также может вызвать усиленную диффузию в сочетании с возбуждением других транспортных процессов (электроперенос и сегрегация). При этом поверхностная диффузия может несколько сгладить ионно-индуцированные неровности и улучшить разрешение по глубине, однако усиление объемной диффузии приводит к уширению профилей концентраций при послойном анализе.

5. Примеры применения метода РФЭС для химического анализа твердотельных структур

5.1. Исследование химического состава наноструктур на основе оксида кремния с нанокристаллами.

К квантоворазмерным системам на основе кремния проявляется огромный интерес, поскольку они открывают новые возможности дизайна, интеграции и эффективности функционирования кремниевых устройств нового поколения. С этим направлением, в частности, связаны надежды на включение кремния - основного материала современной микроэлектроники - в число светоизлучающих материалов.

Один из типов таких структур - многослойные наносистемы "нанокристаллический кремний - оксид" (nc-Si - оксид), полученные путем высокотемпературного отжига аморфных МНС $a\text{-SiO}_x$ /оксид. Формирование наноструктур данного типа связано со структурно-фазовыми превращениями при ВТО.

Многослойные системы nc-Si - оксид обладают гибкими возможностями управления люминесцентными свойствами. Во-первых, можно изменять спектр и интенсивность полос фотолюминесценции путем вариации соответственно толщины кремнийсодержащих слоев (т.е. размеров НК) и полной толщины МНС (суммарной слоевой плотности НК). Во-вторых, можно варьировать параметры энергетической диаграммы и характер движения носителей путем выбора материала барьерного слоя (SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 и др.) и его толщины.

Особый интерес вызывают структуры с использованием слоев, так называемых, high-k-диэлектриков – оксидов металлов с высокой диэлектрической проницаемостью ($k = 10 - 30$).

При рассмотрении таких структур принципиально важным становится вопрос о влиянии состава и структуры оксидной матрицы на процессы формирования и свойства НК Si. Во-первых, оксиды металлов обладают ограниченной термодинамической стабильностью в контакте с кремнием, и при высоких температурах возможно формирование силицидных или силикатных фаз. Во-вторых, даже если при определенных условиях выделение фазы Si в оксидном слое будет энергетически выгодно, существенное влияние на процесс их формирования может оказать сопутствующий процесс рекристаллизации оксидной матрицы. Это вероятно, поскольку термообработка формирующейся гетерофазной системы может привести к возникновению напряжений и разрыву связей на границах раздела НК/матрица, что сопровождается деградацией люминесцентных свойств. Для установления оптимальных условий формирования наноструктур и корректной интерпретации люминесцентных свойств требуется получение информации об их химическом и фазовом составе, в частности составе на гетерограницах, на границе раздела НК / матрица и составе самих НК. Так как структуры являются слоевыми, важная информация может быть получена при профилировании состава по глубине. Это обстоятельство обуславливает выбор метода РФЭС в

совокупности с ионным травлением в качестве основного для решения данной задачи.

МНС $\alpha\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ были получены последовательным осаждением соответствующих материалов на подложки из кремния р-типа (2000 Ом·см) методом испарения в вакууме: ультратонкие пленки $\alpha\text{-SiO}_x$ осаждались резистивным испарением из танталовой ячейки Кнудсена, а слои ZrO_2 – методом электронно-лучевого испарения.

Проводился химический анализ МНС-структур с переменной величиной периода. Один из образцов был исследован до отжига, а два других после воздействия термического отжига при температурах 1000 и 1100°C. Записывались фотоэлектронные линии $\text{Zr } 3d$ (≈ 184 эВ), $\text{Si } 2p$ (99,4 эВ), $\text{Si } 2s$ ($\approx 150,4$ эВ), $\text{C } 1s$ (284,8 эВ) и $\text{O } 1s$ ($\approx 532,1$ эВ). Концентрация элементов в слоях определялась методом факторов относительной чувствительности. Проверкой достоверности результатов количественного анализа химического состава являлось получение на каждой глубине анализа равенства суммы концентраций всех химических соединений, определенных по разным ФЭ-линиям, величине 100 %. При этом должно выполняться равенство концентраций одного и того же химического соединения, определенных из интенсивности ФЭ-линий разных элементов.

Определение химического состояния элементов и расчет их концентраций представляли собой нетривиальную задачу из-за дополнительных спектральных сдвигов ФЭ-линий за счет нестационарной зарядки анализируемой поверхности, различной на разных глубинах анализа. Для учета зарядового сдвига фотоэлектронных линий проводилось сравнение положения пяти-шести пиков, лежащих в разных областях спектра, с положением эталонных линий из атласов [16, 17], и определялось поправочное смещение, которое является одинаковым для всего спектра. Тонкая структура фотоэлектронных линий, обусловленная химическими сдвигами, анализировалась с использованием математических пакетов [19, 20] для обработки спектральных данных совместно с атласами эталонных спектров и литературными источниками.

В ходе анализа образцов, были получены профили распределения компонентов в структуре, а также их распределение по химическим состояниям. Пример синтеза фотоэлектронных линий циркония, кремния и кислорода, записанных на глубине травления (анализа) 14 нм для образца, отожженного при 1100°C, представлен на рис. 28 - 30.

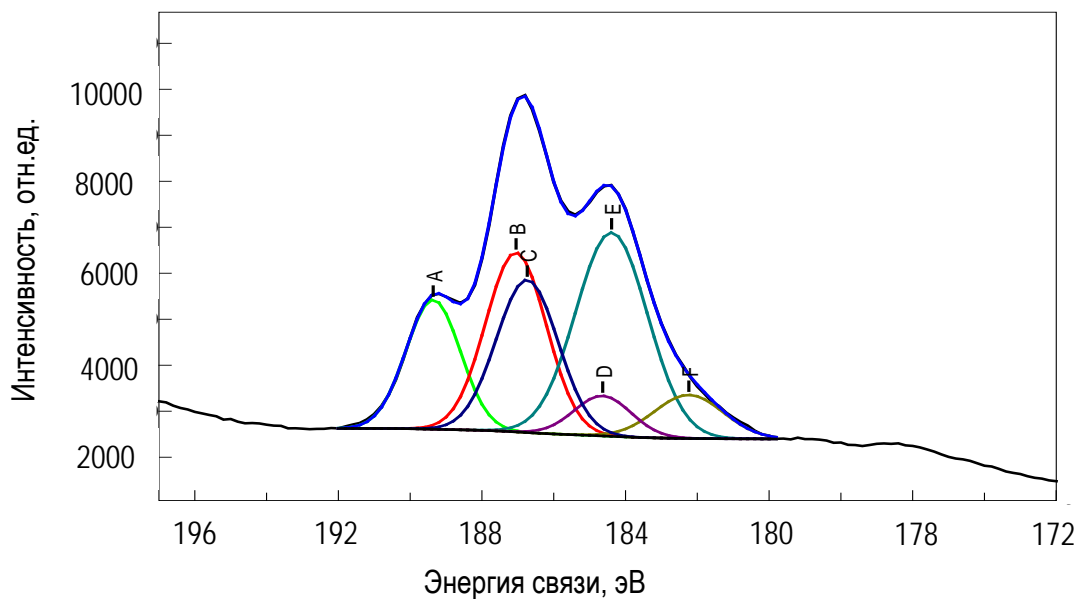


Рис. 28. Разложение $3d$ -дублета Zr, записанного на глубине 14 нм, на гауссианы. А и В – $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$ дублет Zr в состоянии $ZrSiO_4$; аналогично: С и Е – Zr в состоянии ZrO_2 , D и F – Zr в состоянии ZrO . $T_{отж}=1100^\circ C$.

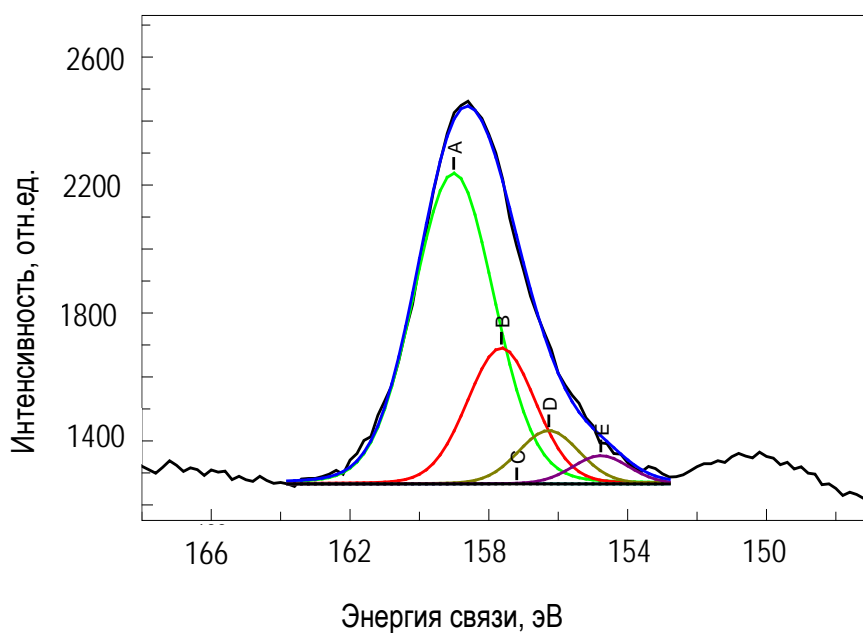


Рис. 29. Разложение ФЭ-линии Si $2s$, записанной на глубине 14 нм, на гауссианы. А - Si в состоянии SiO_2 ; В – Si в состоянии $ZrSiO_4$, С – Si в состоянии SiO , D – Si в состоянии Si_2O , Е – элементарный Si. $T_{отж}=1100^\circ C$.

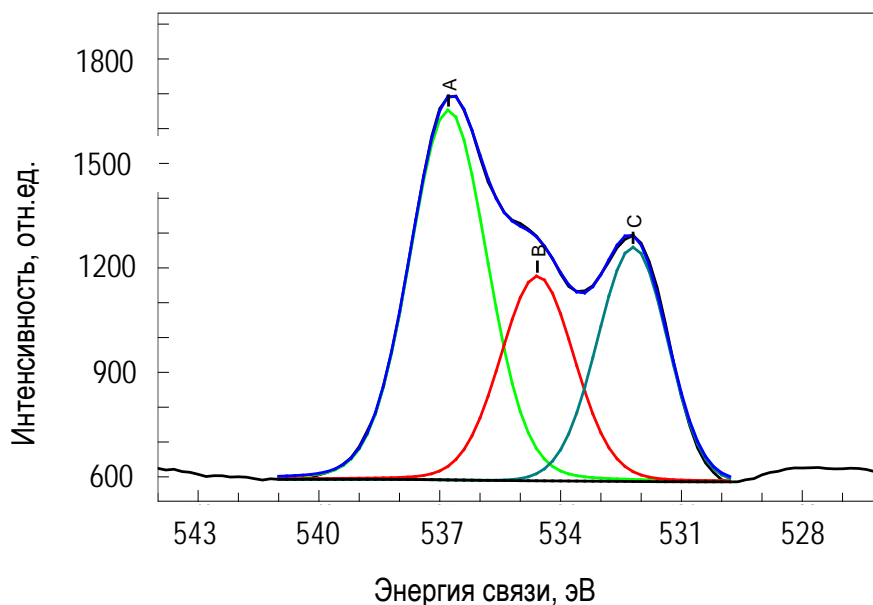


Рис. 30. Разложение ФЭ-линии O 1s, записанной на глубине 14 нм, на гауссианы. А - кислород в состоянии SiO₂; В – кислород в состоянии ZrSiO₄, С – кислород в состоянии ZrO₂. T_{отж}=1100°C.

На профиле распределения содержания элементов по глубине для неотожженного образца (рис. 31) можно отметить четкую периодизацию слоев, однако гетерограницы размыты, что связано с конечным разрешением (около 3 нм) метода РФЭС при профилировании, неидеальностью гетеропереходов вследствие диффузии атомов и исходной шероховатостью поверхности.

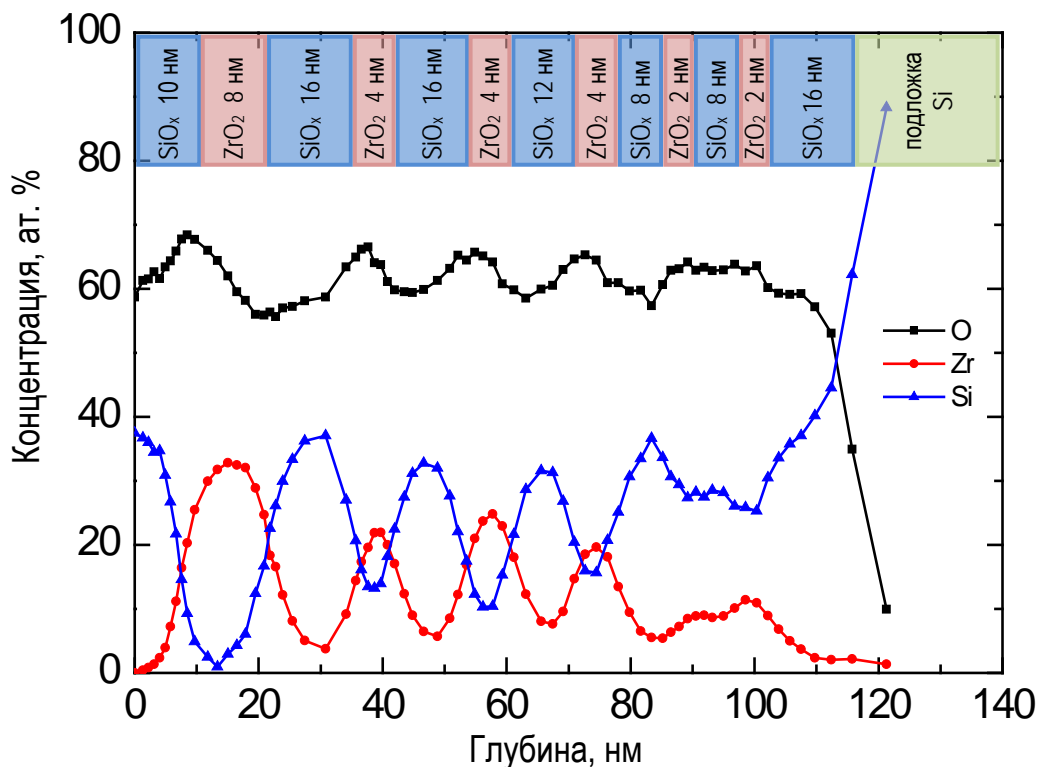


Рис. 31. Профиль распределения концентрации элементов в неотожженной структуре.

Химический анализ неотожженного образца (рис. 32, 33) показал, что цирконий преимущественно находится в состоянии ZrO_2 , а кремний в SiO_2 и различных субоксидах с общей долей кислорода $\approx 1,5$, что соответствует стехиометрии испаряемых источников. Выявлены компоненты ФЭ-линий, отвечающие промежуточным оксидам (SiO , Si_2O , ZrO и Zr_2O), максимумы которых находятся в слоях с минимальным содержанием основных (стабильных) оксидов. Не выявлено фаз элементарного кремния, как и смешанных кремний-циркониевых оксидов.

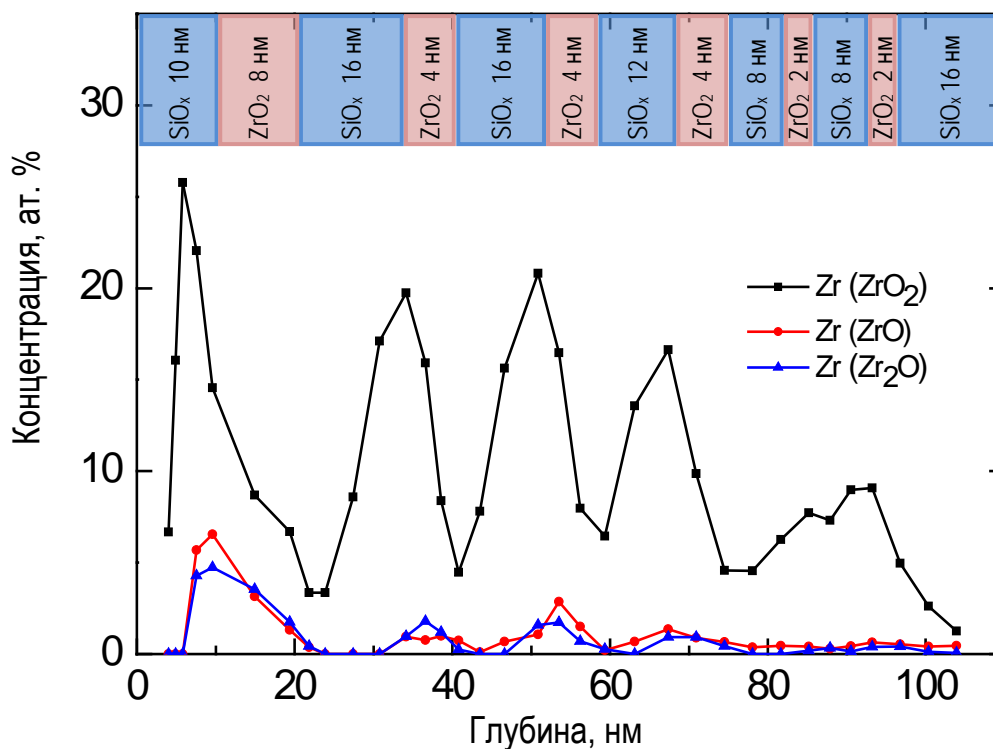


Рис. 32. Профиль распределения концентрации оксидов циркония по глубине анализа для неотожженной структуры.

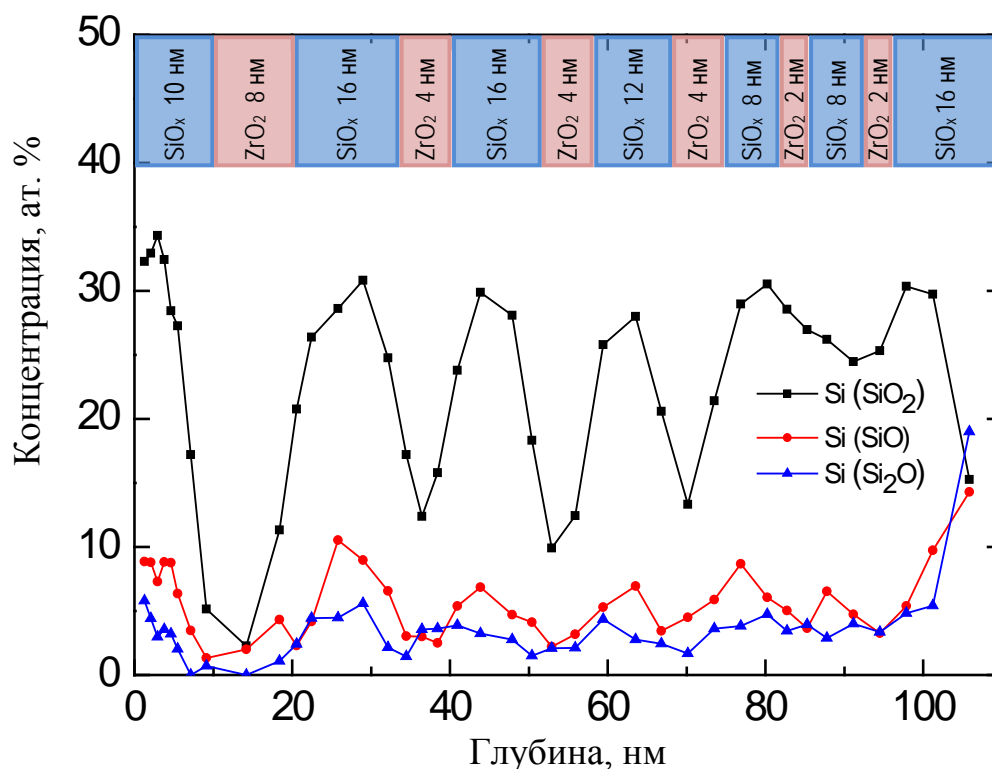


Рис. 33. Профиль распределения концентрации оксидов кремния по глубине анализа для неотожженной структуры.

Из профиля распределения концентрации элементов по глубине образца, подвергнутого ВТО при температуре 1000°С (рис. 34), видно, что значительного размытия профиля при отжиге не произошло, за исключением профиля кислорода, который несколько сгладился, что свидетельствует об ускорении процесса его диффузии при отжиге. Его концентрация осталась на прежнем уровне, следовательно, атмосфера отжига достаточно чиста и дополнительного окисления слоев, а также их загрязнения примесями не произошло.

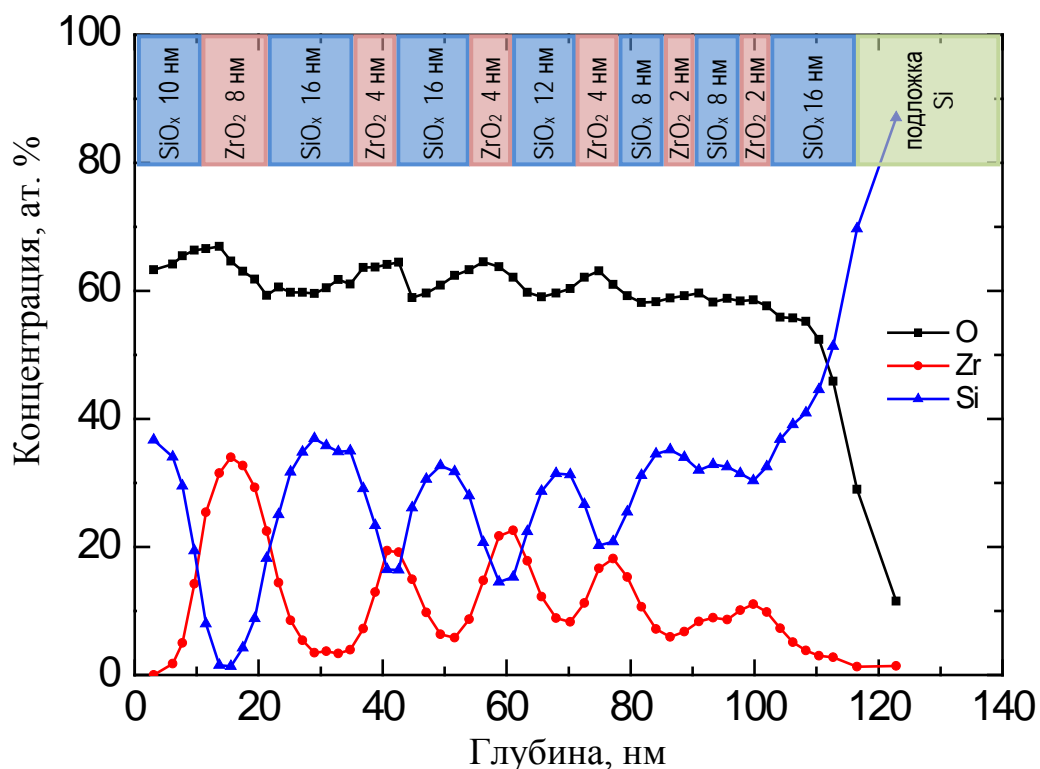


Рис. 34. Профиль распределения компонентов в структуре, подвергнутой ВТО при температуре 1000°C.

Химический анализ образца, отожженного при 1000°C (рис. 35, 36), показал, что помимо оксидов Si и Zr, в структуре при отжиге сформировалось значительное количество (~ 3-5 ат. %) силиката циркония $ZrSiO_4$, профиль которого повторяет периодичность слоев диоксида циркония. Покровный слой SiO_x доокислился при отжиге до состояния диоксида за счет кислорода протиффундировавшего из слоев диоксида циркония. Элементарный кремний выделяется наиболее эффективно вблизи гетеропереходов ZrO_2/SiO_x (до 5 ат. %), а в области гетероперехода SiO_x/ZrO_2 его концентрация достигает минимума (менее 1 ат. %). Это связано с особенностями процесса диффузии в системе. То есть, вблизи гетерограницы ZrO_2/SiO_x образуется область пониженной концентрации кислорода, что подтверждается анализом атомного состава (рис. 34), и, как следствие, из-за недостатка кислорода для окисления всех атомов кремния происходит выделение кристаллической фазы элементарного кремния. Показано, что наиболее эффективно фаза элементарного кремния выделяется в слоях ZrO_2 с толщиной – 2 нм и SiO_x – 8 нм.

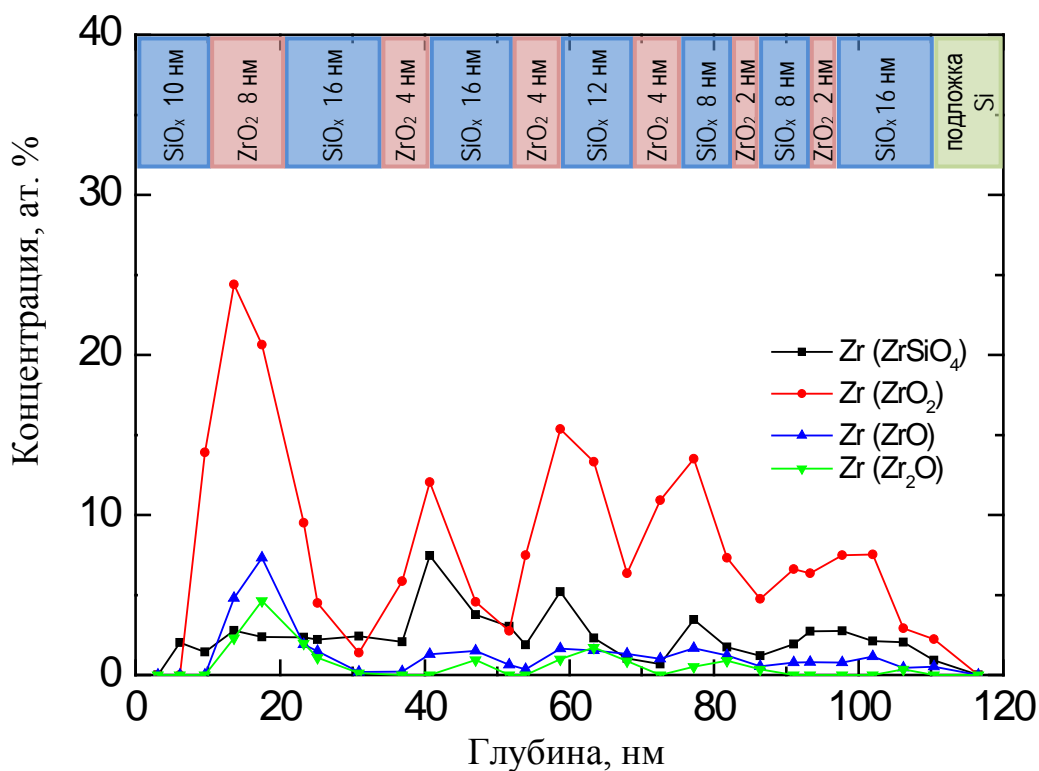


Рис. 35. Профиль распределения концентрации оксидов циркония и его силиката по глубине анализа.

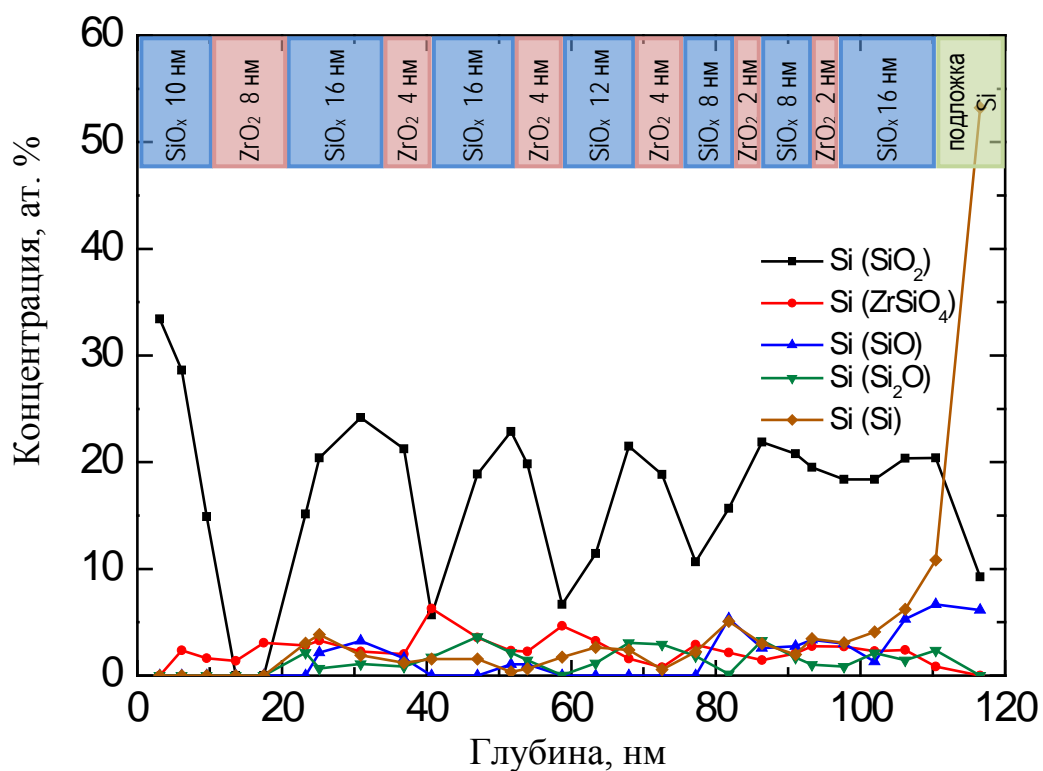


Рис. 36. Профиль распределения концентрации оксидов кремния, силиката циркония и элементарного кремния по глубине анализа.

На рис. 37 представлен профиль распределения концентрации элементов в МНС, подвергнутой отжигу при 1100°C. При этом произошло значительное размытие профиля распределения вследствие диффузии всех компонентов.

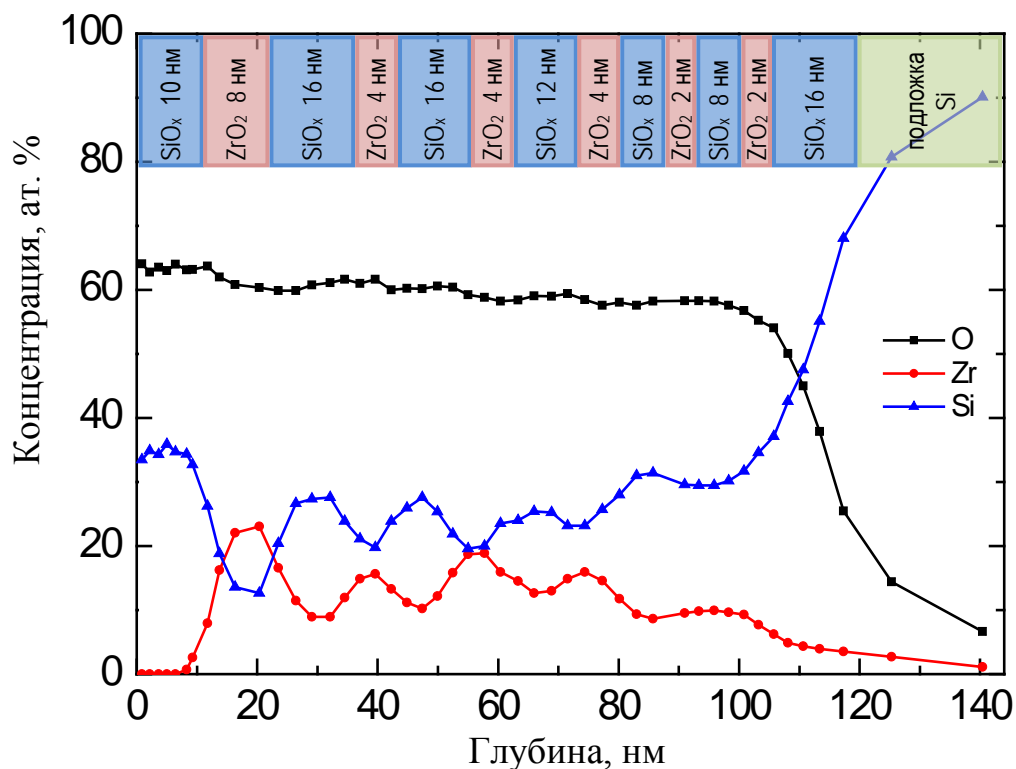


Рис. 37. Профиль распределения компонентов в структуре, подвергнутой ВТО при температуре 1100°C.

В результате химического анализа установлено, что при температуре отжига 1100°C возрастает концентрация силиката циркония (рис. 38, 39), особенно вблизи гетерограниц (до 9 ат. %). Концентрация элементарного кремния достигает 5 ат. % в тонких слоях. Концентрация кремния в химических состояниях промежуточных оксидов, определенная для обеих отожженных структур остается на одном уровне. Процесс образования силиката подавляет процесс выделения фазы кристаллического кремния, а ускорение процесса диффузии приводит к тому, что слои диоксида циркония перестают играть роль барьеров лимитирующих размеры нанокристаллов. Это приводит к выводу, что температура 1100°C слишком высока для отжига таких систем.

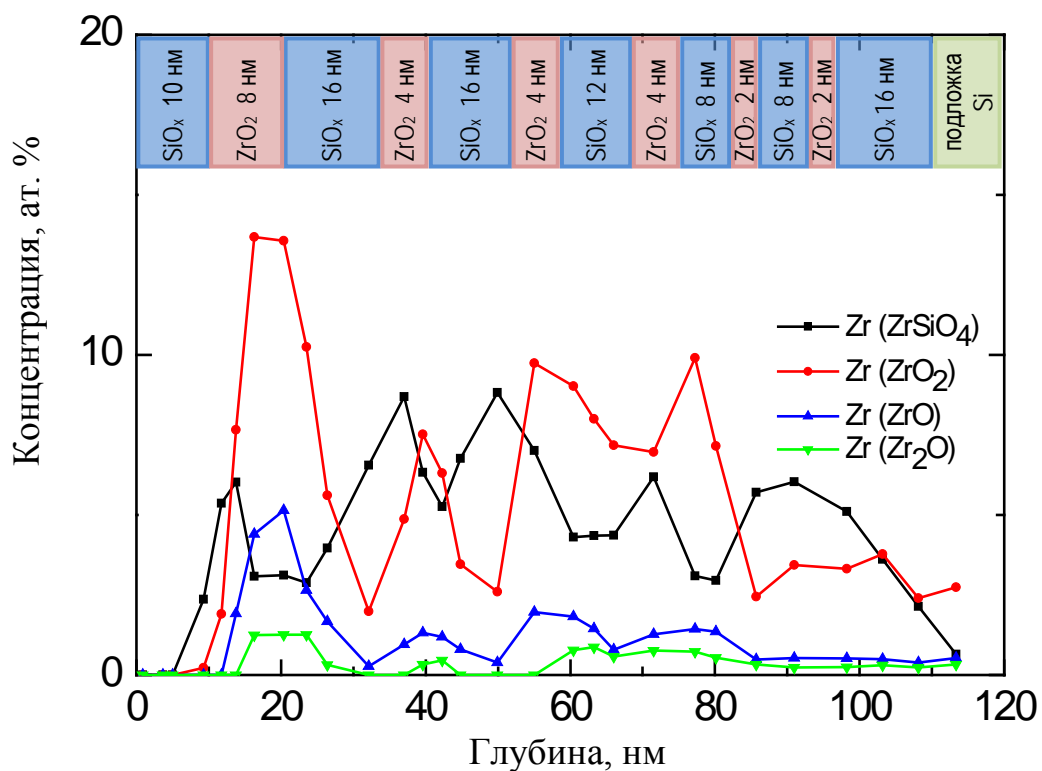


Рис. 38. Профиль распределения концентрации оксидов циркония и его силиката по глубине анализа.

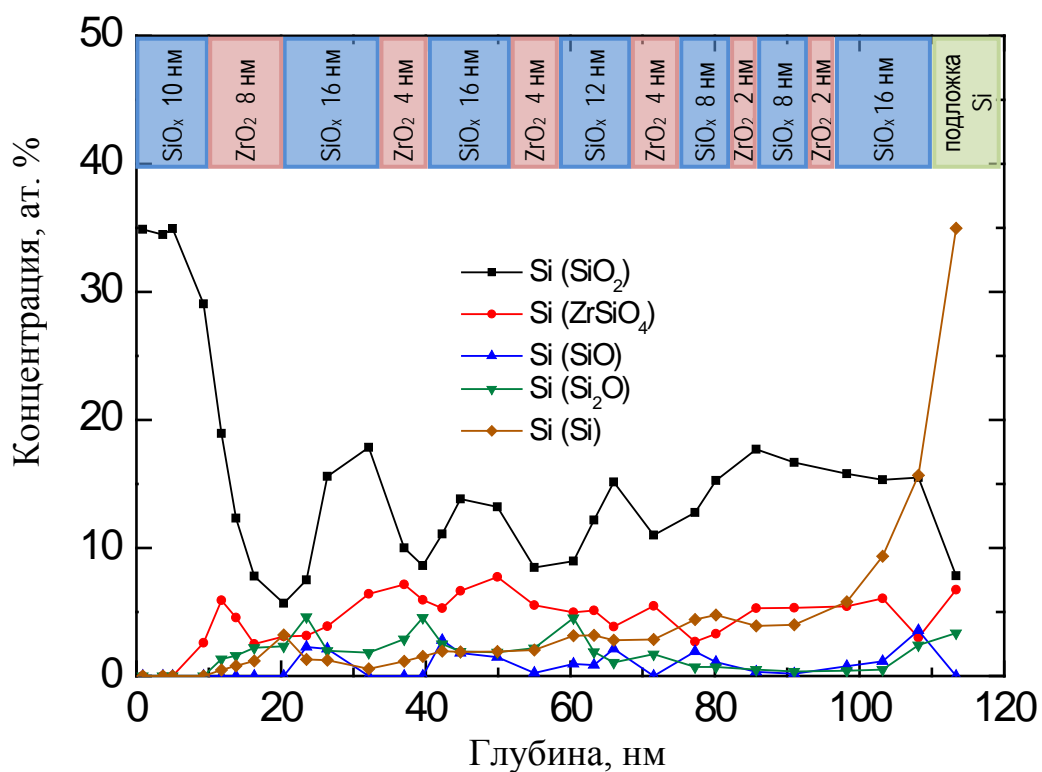
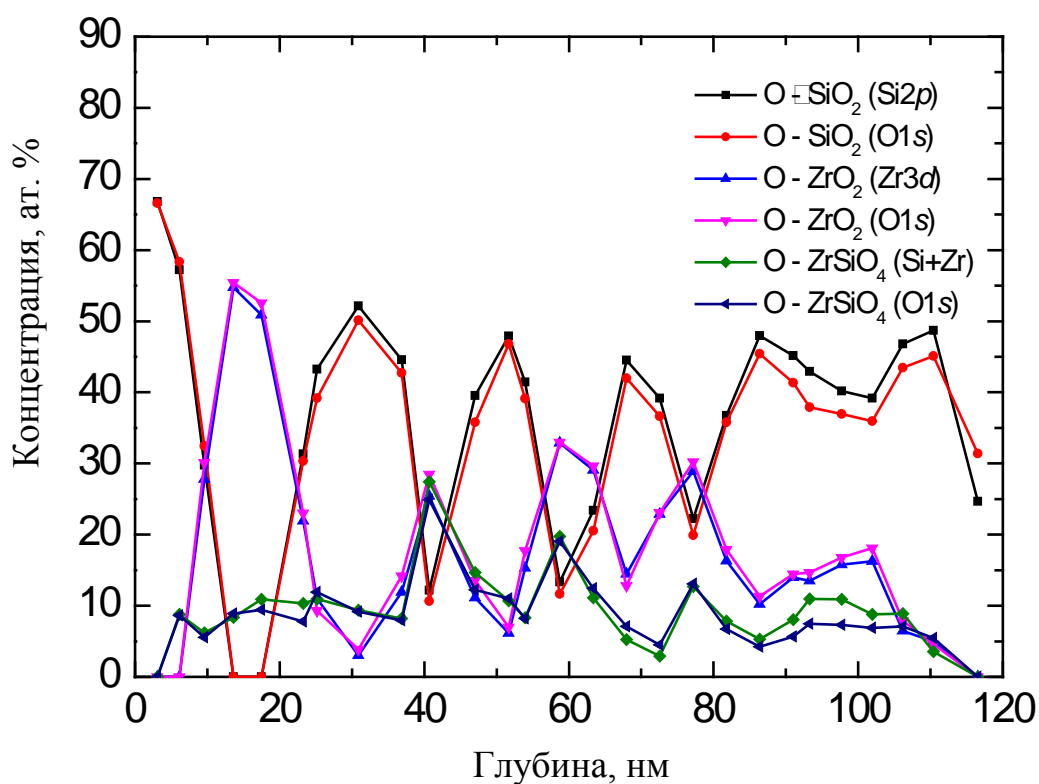


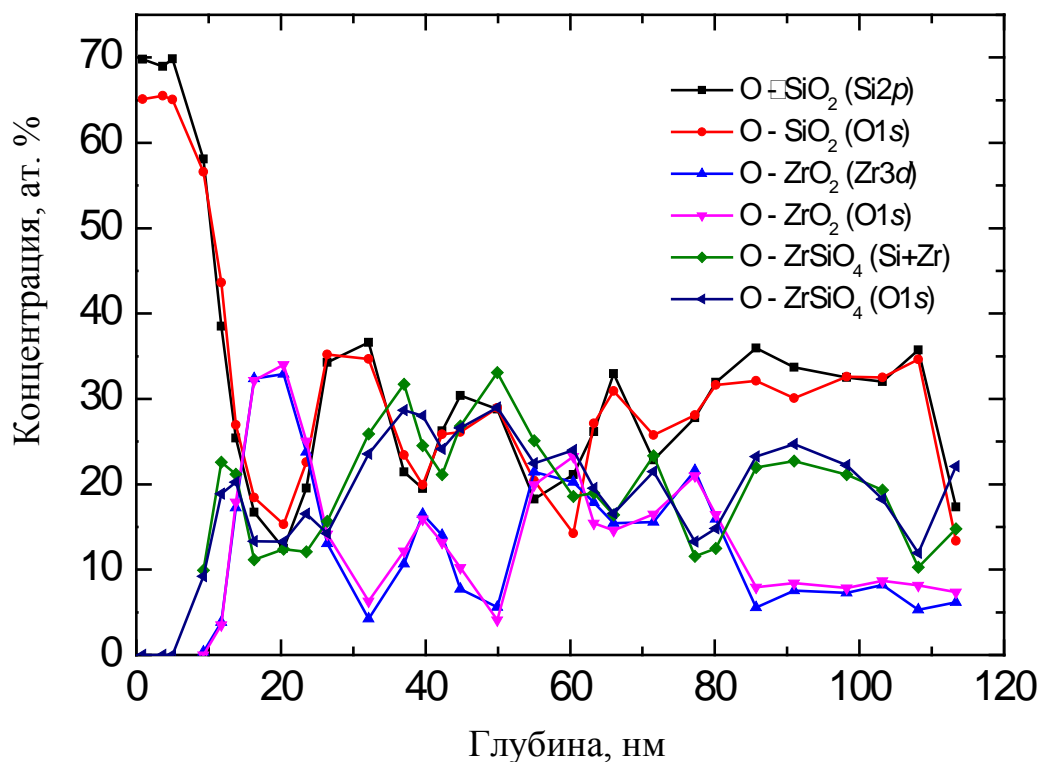
Рис. 39. Профиль распределения концентрации оксидов кремния, силиката циркония и элементарного кремния по глубине анализа.

Доля примесного углерода в составе всех образцов не превышает 1 ат. %, что свидетельствует о достаточной чистоте технологии их получения.

Дополнительной проверкой корректности разложения ФЭ-линий на составляющие может выступать численное сравнение концентраций кислорода в различных химических состояниях, определенных независимо по двум ФЭ-линиям. Например, рассчитав концентрацию кремния в состоянии диоксида по Si(2*s*), можно, удвоив ее (из стехиометрии SiO₂), с достаточной точностью (погрешность ≤ 2 %) вычислить концентрацию кислорода в состоянии SiO₂. Полученное значение необходимо сравнить с содержанием кислорода в состоянии диоксида кремния, определенной непосредственно из ФЭ-линии O(1*s*). Данная процедура была успешно применена ко всем выявленным окисленным состояниям кремния и циркония и позволила оценить корректность проведенного фазового анализа. Суммарные концентрации кислорода (рис. 40) взятые по идентифицированным химическим состояниям O, Si и Zr, совпадают (с погрешностью ≤ 3 %).



a)



б)

Рис. 40. Сравнение концентраций кислорода в оксидах Si, Zr, а также силикате, определенных по ФЭ-линиям Si, Zr и O: а) $T_{отж}=1000^{\circ}\text{C}$; б) $T_{отж}=1100^{\circ}\text{C}$.

Образец МНС, отожженный при 1100°C был дополнительно исследован методом РЭМ [21] на глубине травления 86 нм. При этом на однородном фоне материала дна кратера травления были обнаружены крупные (~ 80 нм и более) включения (рис. 41).

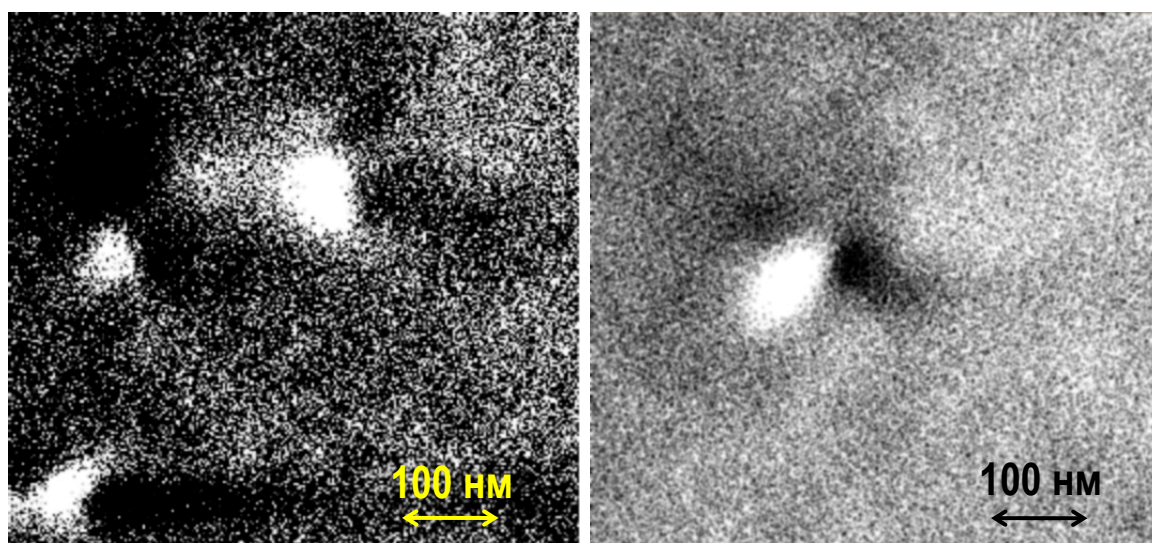


Рис. 41. РЭМ-изображения дна кратера травления с крупными включениями на глубине 86 нм. $T_{отж}=1100^{\circ}\text{C}$.

Анализ методом СОМ (рис. 42) показал, что включения преимущественно состоят из элементарного кремния. Было установлено, что на долю включений приходится менее половины концентрации элементарного кремния (по данным РФЭС) в слое, что позволяет утверждать, что в структуре формируются также мелкие (менее 50 нм) кристаллы кремния. Нанокристаллы такого размера не разрешались в методах РЭМ и СОМ для данной структуры ввиду существенного влияния поверхностной статической зарядки при воздействии первичными электронами.

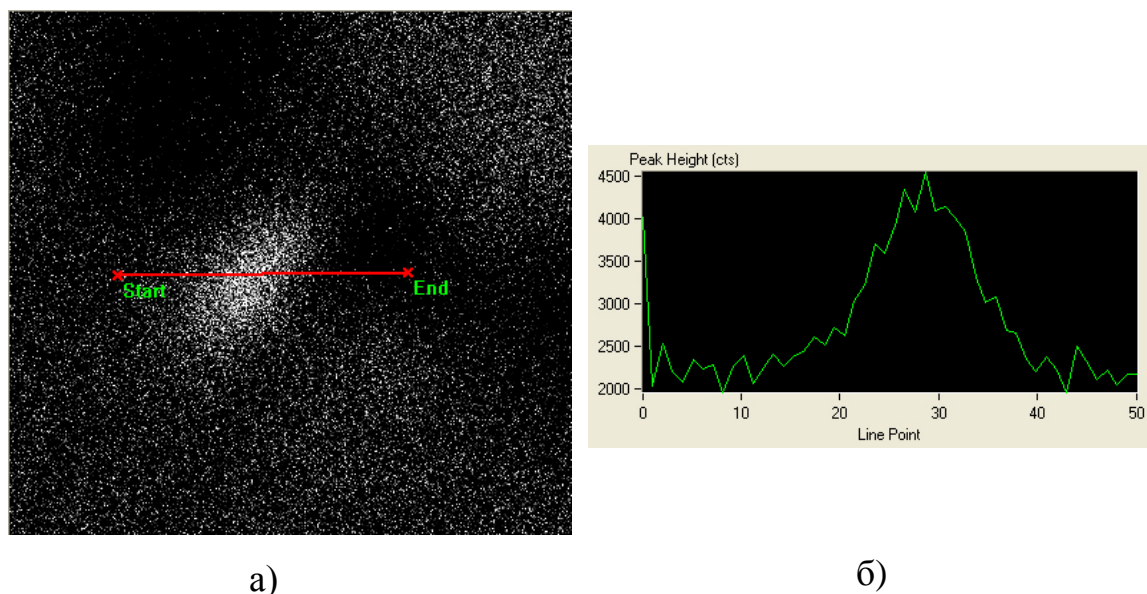


Рис. 42. СОМ-анализ: а) СОМ-изображение в энергии Si(LMM); б) распределение интенсивности сигнала элементарного кремния при сканировании по линии, пересекающей включение.

Факт формирования крупных включений фазы элементарного кремния также указывает на то, что температура 1100°C превышает оптимальную при отжиге МНС.

Таким образом, в ходе исследования методом РФЭС установлена оптимальная температура отжига МНС, равная 1000°C, и толщины слоев, составляющие для ZrO_2 – 2 нм, а для SiO_x – 8 нм. Эти параметры позволяют получать многослойные структуры с максимальной интенсивностью фотолюминесценции.

5.2. Диагностика состава структур спинтроники

Широкое распространение в настоящее время получила спинтроника, занимающаяся созданием приборов, принцип работы которых основан на управлении собственным магнитным моментом электрона. В рамках этого направления проводятся исследования по созданию инновационных приборов: спинового клапана[22, 23], спинового светоизлучающего диода [24, 25] и спинового полевого транзистора[26, 27]. Эти приборы можно реализовать в

рамках планарной технологии с применением методов ГФЭМОС и ИЛО [28, 29].

ССИД представляет собой многослойную структуру со слоем ФМП (например, GaMnAs). Свойства такой системы зависят от химического состава слоев, поэтому при изучении свойств таких структур необходимо знать послойное распределение концентрации компонентов. Данная задача решалась с применением метода РФЭС.

На рис. 43 приведено схематичное изображение исследованного образца, представляющего собой ССИД. Он представляет собой подложку n-GaAs, на которую наращен слой GaAs:Si толщиной 0,5 мкм. Далее создан буферный слой i-GaAs и КЯ InGaAs (10 нм), где происходит рекомбинация носителей с излучением поляризованного света. Затем выращен спейсерный слой GaAs (30 нм), слой ФМП GaMnAs (3 нм), который обеспечивает упорядоченность носителей по спину, и покровная тонкая (6 нм) пленка i-GaAs, выполняющая защитную функцию - препятствующая воздействию внешней среды.

В ходе эксперимента производилась запись областей спектра, содержащих наиболее интенсивные ФЭ-линии компонентов структуры: Ga $2p_{3/2}$ (≈ 1116 эВ), As $2p_{3/2}$ ($\approx 1323,9$ эВ), As $3d$ ($\approx 41,9$ эВ), Mn $2p_{3/2}$ ($\approx 638,67$ эВ), In $3d_{5/2}$ ($\approx 443,8$ эВ), O $1s$ ($\approx 531,7$ эВ) и C $1s$ ($\approx 284,5$ эВ).

Результирующий профиль, полученный при элементном анализе спектров, первого образца представлен на рис. 43.

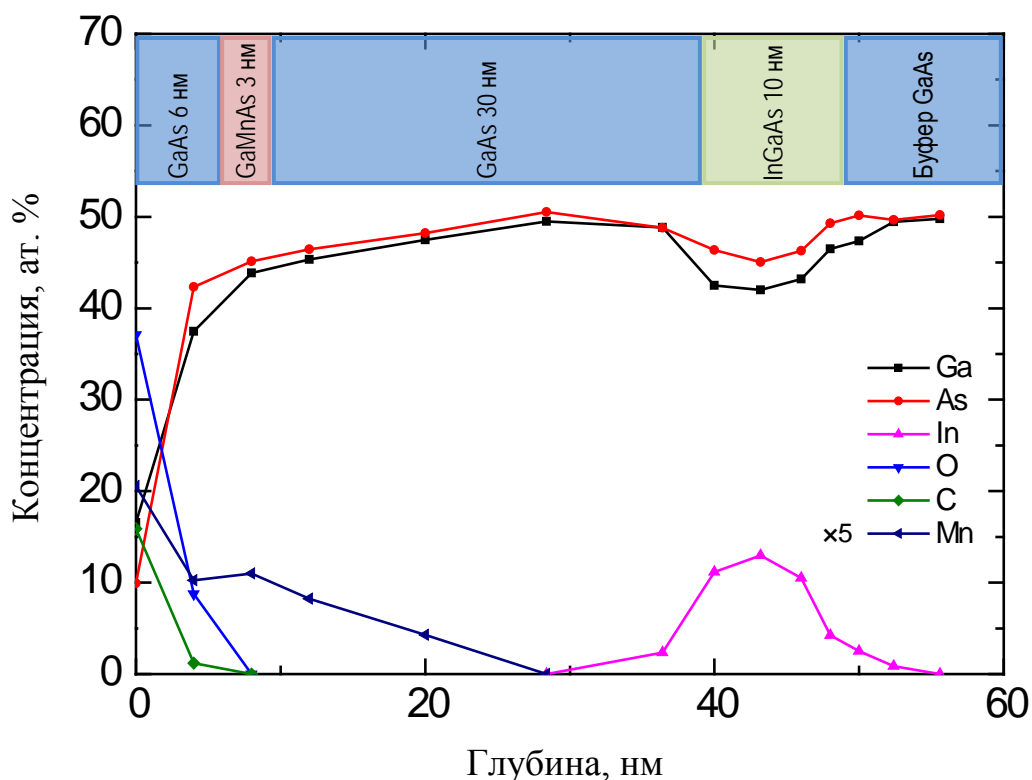


Рис. 43. Профиль распределения концентрации элементов в образце № 1 (концентрация марганца увеличена в 5 раз для наглядного отображения).

Как можно видеть по профилю распределения марганца, его концентрация в слое ФМП составляет порядка 10 ат. %. В покровном слое это значение возрастает до 20 ат. %, а в спейсере падает от 10 до 0 ат. %. КЯ отчетливо детектируется на профиле на глубинах залегания 39 – 49 нм по возрастанию концентрации индия. Гетеропереходы на границах КЯ оказались резкими, что говорит о высоком качестве проводимой МОС-гидридной эпитаксии и правильности выбора режима послойного анализа методом РФЭС. Концентрация индия в КЯ не превышает 13 ат. %. Углерод, как видно из профиля, содержится только в приповерхностных слоях исследуемой системы, что говорит о чистоте технологии, с помощью которой была выращена структура. Кислород также присутствует только вблизи поверхности на уровне ~ 38 ат. %

Образец № 2 отличается от предыдущего не только геометрическими параметрами слоев системы и отсутствием покровного слоя, но и тем, что в процессе его выращивания при проведении ИЛО использовался прессованный порошок марганца, а в образце № 1 цельнометаллический марганец.

Результаты элементного анализа представлены на рис. 44. Как видно из этого профиля, кислород детектируется на больших глубинах (до 50 нм). Увеличение содержания кислорода и его глубокое проникновение в слои связывается с оксидированной изначально мишенью Mn. На других образцах дополнительное окисление вызывается длительной выдержкой структур в нормальных условиях, когда происходит доокисление приповерхностной области за счет диффузии кислорода из внешней среды в глубину структуры и связыванием его с марганецсодержащими фазами.

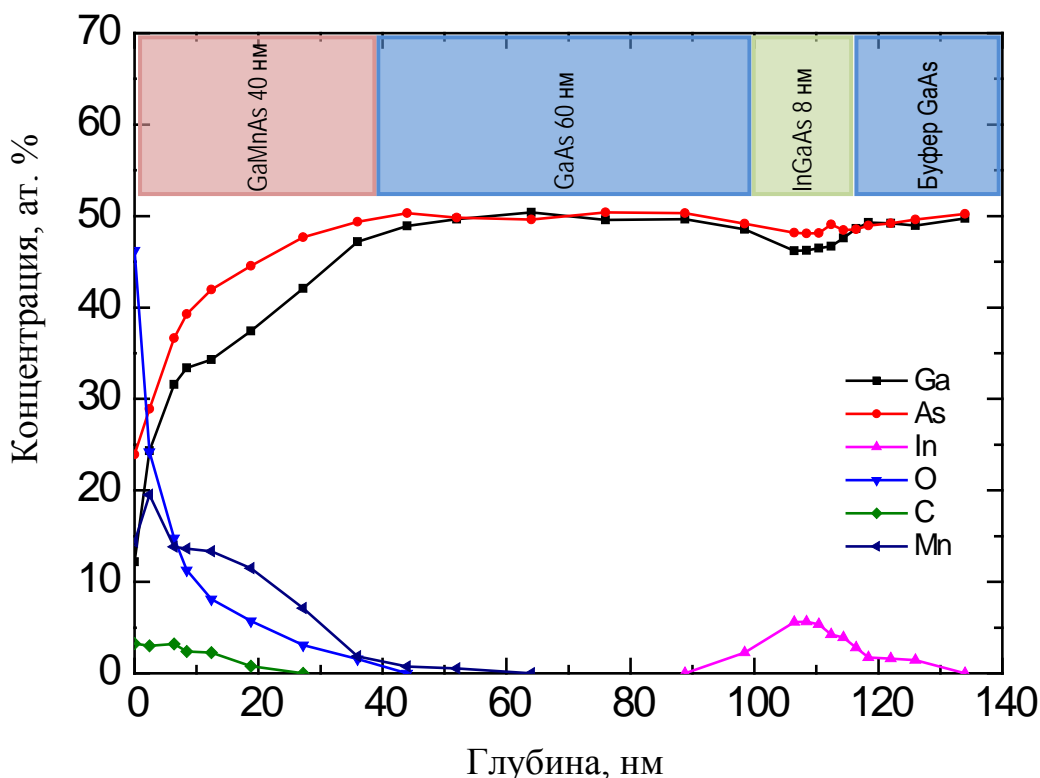


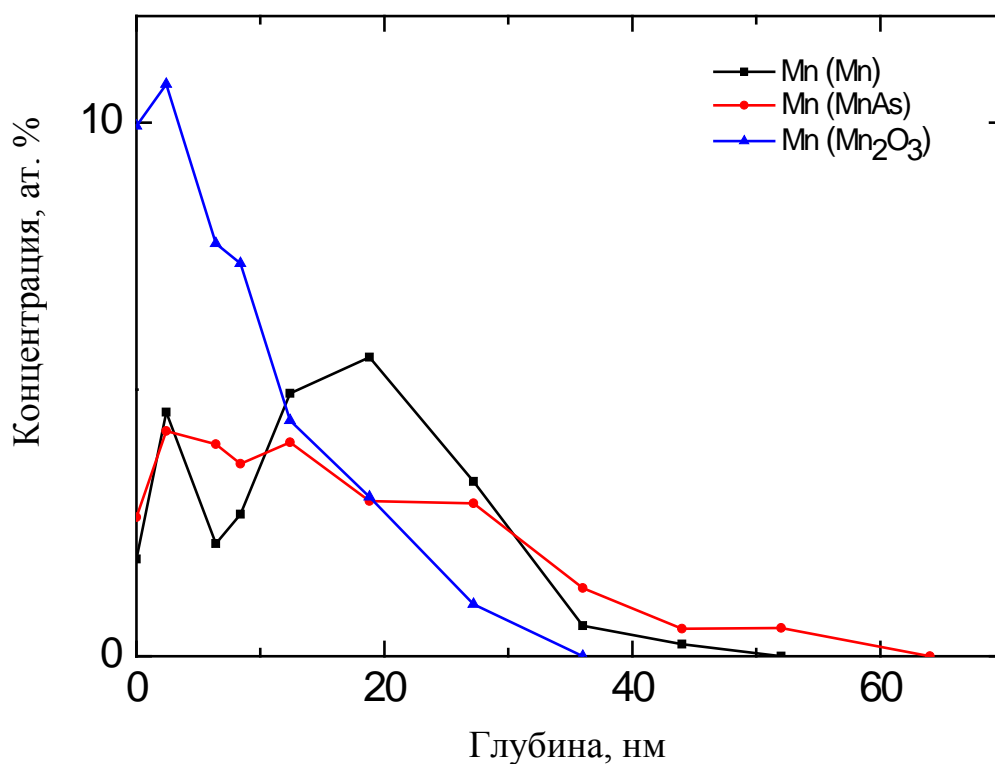
Рис. 44. Профиль распределения концентрации элементов в образце № 2.

Квантовая яма детектируется на глубинах 90 – 130 нм по возрастанию концентрации индия. Из профиля распределения индия можно сказать, что границы квантовой ямы не являются резкими, что негативно сказалось на фотолюминесцентных свойствах исследованной системы.

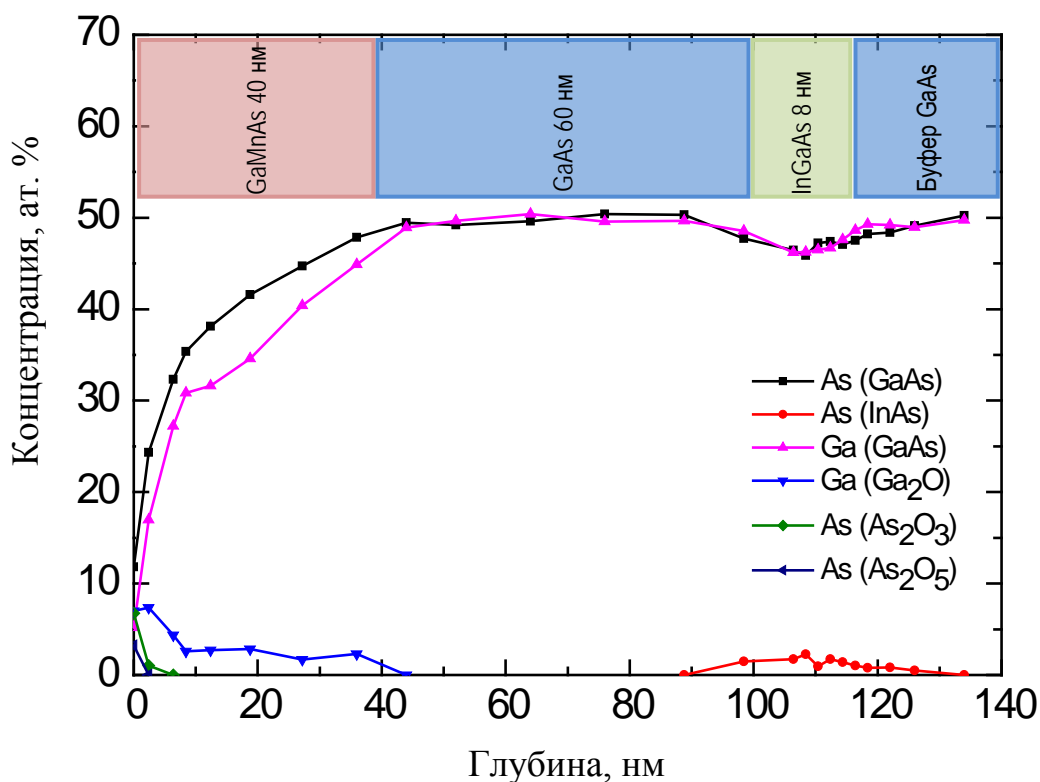
Из анализа рис. 43 и 44 следует, что большая часть атомов марганца встраивается в кристаллическую решетку GaAs, замещая атомы Ga [30]. При этом Mn в матрице является не только источником локального магнитного момента, но и электрически активной примесью.

В этих двух образцах отмечается диффузия марганца из слоя ФМП как в сторону поверхности, что является характерным явлением для атомов марганца, называемым сегрегацией, так и в сторону КЯ - в слой спейсера. Это все приводит к изменению магнитных и, как следствие, оптоэлектронных свойств системы.

Наряду с элементным анализом был проведен химический анализ спектров образца № 2, результаты которого представлены на рис. 45.



а)



б)

Рис. 45. Результаты химического анализа системы: а – химические состояния марганца; б – химические состояния галлия и мышьяка.

В данной системе марганец находился в трех химических состояниях: металлический марганец, арсенид и оксид марганца. Оксид марганца детектируется на глубинах вплоть до 40 нм (т.е. в слое ФМП). Концентрация металлического марганца на поверхности довольно высока, что вызвано его сегрегацией, но из-за высокой концентрации кислорода на профиле это малозаметно. Большая часть атомов марганца находится в соединении с кислородом. Концентрация пниктида на достаточно больших глубинах остается в пределах 3 – 4 ат. %. Продиффундировавший в спейсерную область марганец находится в фазовых состояниях: металлический марганец (Mn^0) и $MnAs$, от содержания этих фаз и зависят магнитные и оптоэлектронные свойства системы, точнее, от их соотношения. Оба вещества имеют магнитные свойства, но Mn^0 является антиферромагнетиком, а $MnAs$ ферромагнитным материалом. Как результат поляризация носителей заряда будет изменяться в зависимости от концентрации того и другого вещества.

На поверхности помимо оксида марганца есть оксидные формы других элементов: мышьяка и галлия, но оксид галлия прослеживается до глубины 40 нм. Задача разложения усложнялась тем, что линии марганца имеют мультиплетную структуру. В ходе анализа эта проблема была решена заменой, относящихся к одному фазовому состоянию линий одним гауссовым колоколом (рис. 46) с коэффициентов асимметрии равным 21,2 %. Это значение было

получено эмпирическим путем, заключающемся в подборе его значения на эталонном спектре соответствующего чистого вещества.

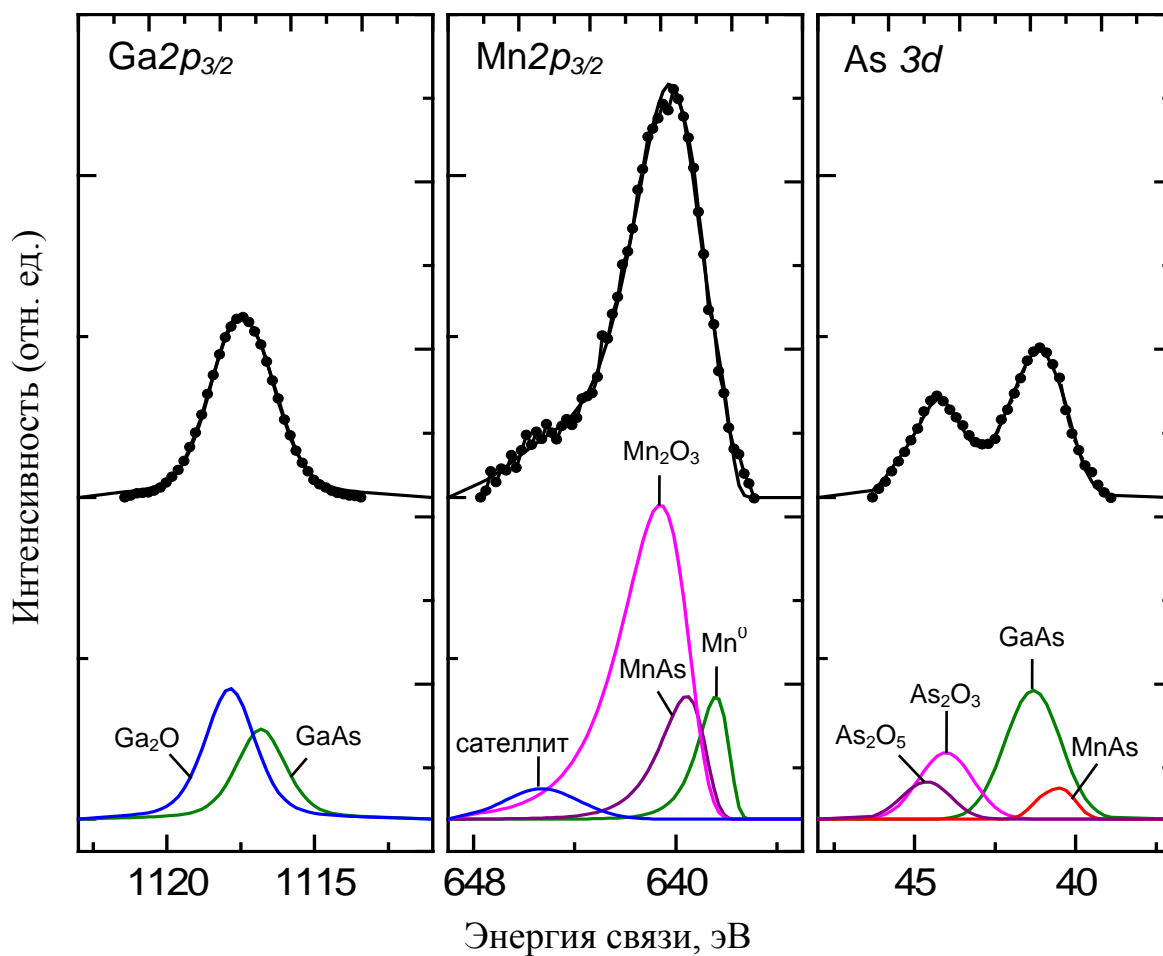


Рис. 46. Разложение линий: Mn 2p_{3/2}, Ga 2p_{3/2}, As 3d.

Не отрицается возможность наличия в образце фаз чистого мышьяка и соединений MnGa_x, но решение задачи поиска этих фаз является сложной поскольку данные, полученные в ходе работы не позволяют это сделать. Причина в том, что линия Ga 2p_{3/2} является очень интенсивной с высоким FWHM, и как следствие выделить в ней компоненты, относящиеся к разным веществам, очень сложно. Работа же с линией Ga 3s также затруднена из-за перекрытия этой линии плазмоном от соседней линии As 3p (рис. 47).

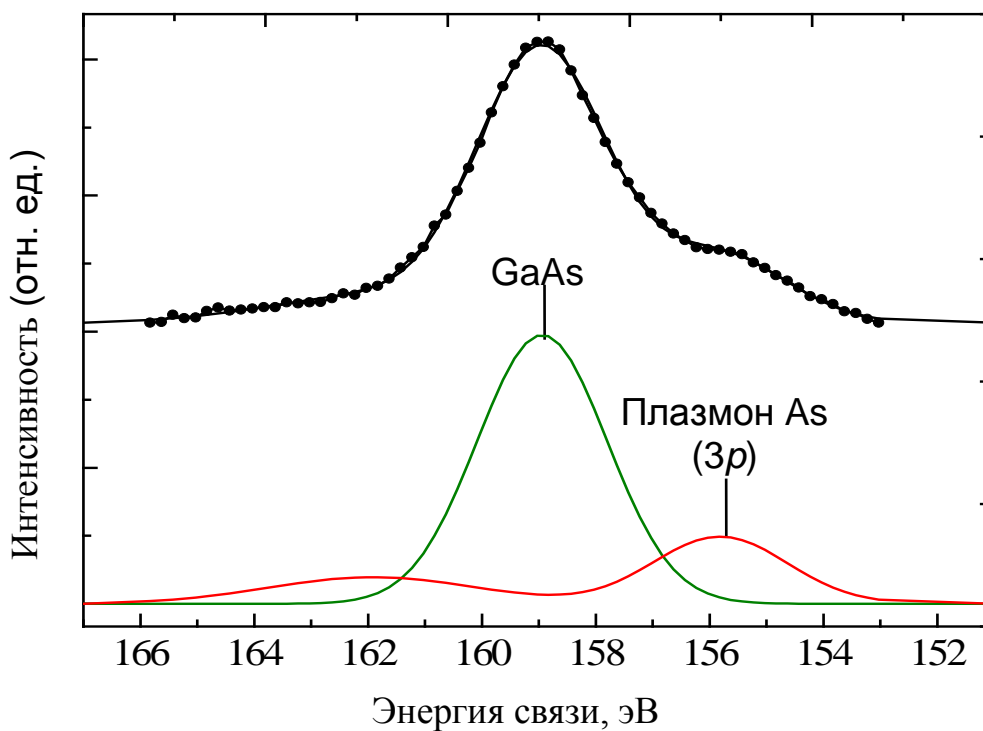
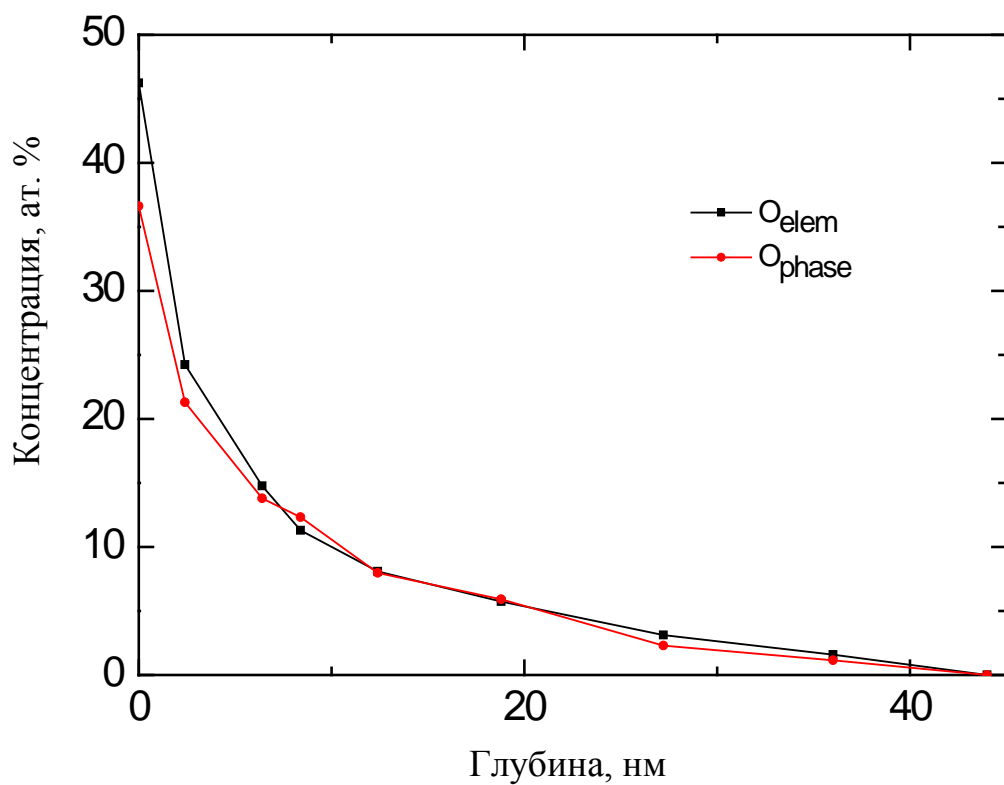
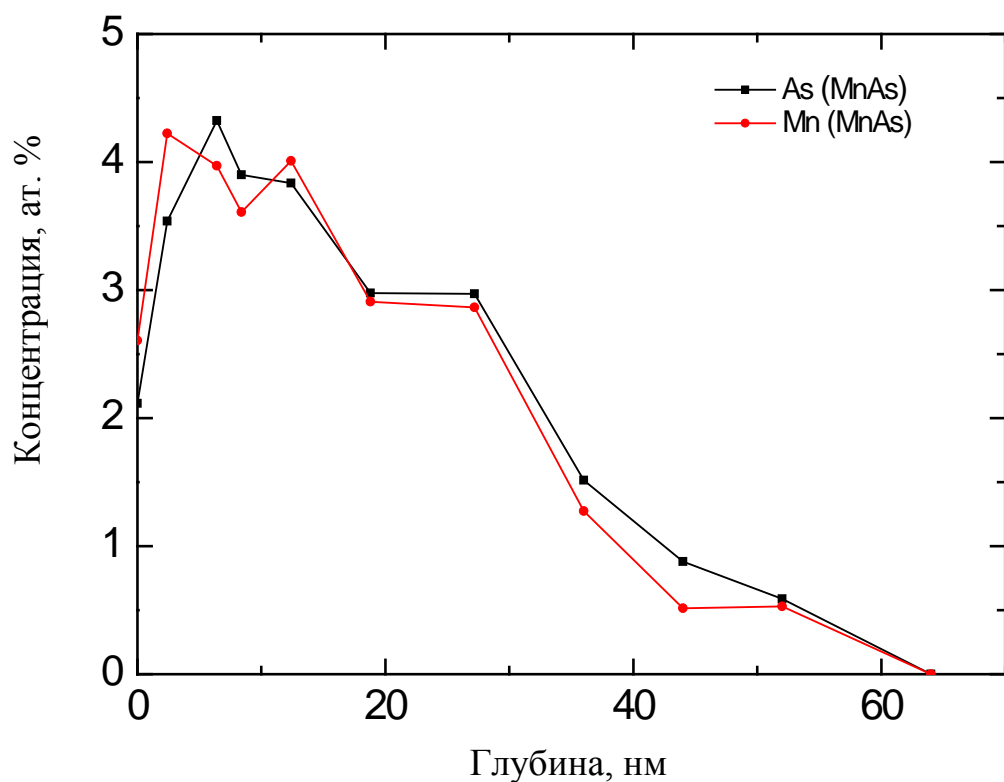


Рис. 47. Возможное разложение линии Ga 3s.

Аналогично п. 5.1. была проведена проверка на согласованность решения задачи химического анализа. Проверка заключалась в сравнении концентрации кислорода, полученной в ходе элементного и химического анализов. Результат последнего получался путем сложения количества кислорода, входящего во все оксиды, обнаруженные в ходе разложения полученных спектров, то есть As_2O_3 , Mn_2O_3 , Ga_2O , As_2O_5 . Например, при определении концентрации кислорода в оксиде дигаллия бралась концентрация галлия и делилась на 2. Так как на каждый атом кислорода, исходя из стехиометрии формулы, приходится 2 атома галлия. Для соединения же Mn_2O_3 концентрацию марганца нужно было умножить на $3/2$. Результаты проверки представлены на рис. 48.



а



б

Рис. 48. Согласованность результатов разложения: а – сравнение концентраций кислорода; б – сравнение концентраций Mn и As, входящие в MnAs.

Видно, что концентрация кислорода, полученная в ходе элементного анализа совпадает с погрешностью $< 2\%$ с концентрацией этого же элемента, полученной в результате сложения концентраций кислорода, входящего в оксиды марганца, галлия и мышьяка. Также концентрации марганца и мышьяка, входящих в состав MnAs совпадают с погрешностью не хуже 3% . Все это говорит в пользу правильности решения задачи химического анализа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия – это эффективный метод анализа химического состояния элементов твердотельных гетеронаноструктур по химическим сдвигам фотоэлектронных линий. Актуальным представляется диагностика фазового состава современных твердотельных структур нано-, оптоэлектроники и спинтроники с целью определения влияния фазового состава на электрические, магнитные и оптические свойства структур. Учебное пособие объединяет опыт, накопленный авторами при чтении лекционного курса "Методы диагностики и анализа микро- и наносистем" на физическом факультете и при научно-исследовательской работе лаборатории "Сканирующей зондовой микроскопии" НОЦ ФТНС ННГУ им. Н.И. Лобачевского. Материал, обобщенный в данном пособии, актуален и способствует закреплению знаний и навыков научной работы при применении метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Авторы пособия искренне надеются, что студенты старших курсов, слушающие дисциплины по методам электронной спектроскопии, с использованием этого материала учебно-методического пособия приобретут необходимые навыки и опыт работы на современном научно-исследовательском оборудовании при использовании математических средств анализа получаемых спектральных данных.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Назовите основные методы изучения элементного, химического и фазового состава структур, дайте их сравнительную характеристику.
2. Охарактеризуйте подходы к нахождению полного момента количества движения в рамках концепции jj и LS .
3. К каким явлениям в образце приводит воздействие рентгеновского излучения?
4. Какими факторами определяется глубина выхода фотоэлектронов?
5. Какие особенности наблюдаются на всех фотоэлектронных спектрах?
6. Тонкая структура фотоэлектронных спектров.
7. Угловые эффекты в методе РФЭС.
8. Химические сдвиги в РФЭС. Оже-параметр.
9. Какие данные могут быть получены при исследовании фотоэлектронного спектра валентной зоны материала?
10. Чем определяется спектральное разрешение в методе РФЭС?
11. Рентгеновские источники. Чем обусловлен выбор Mg и Al в качестве основных материалов при изготовлении анодов?
12. Монохроматизация рентгеновского излучения.
13. Полусферический анализатор кинетических энергий электронов.
14. Оборудование для РФЭС. СВВ комплекс Omicron Multiprobe RM.
15. Методы численного анализа экспериментальных данных используются при обработке ФЭ-спектров.
16. Методы расчета концентрации элементов структуры по ФЭ-спектру.
17. Методы количественного анализа в электронной оже-спектроскопии.
18. Разрешение по глубине при послойном анализе структур.
19. Чем обусловлены отклонения получаемого профиля распределения содержания элементов от истинного? Ошибка профилирования.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Фаддеев, М.А. Лекции по атомной физике. Учебник для вузов / М.А. Фаддеев, Е.В. Чупрунов // Москва, Физматлит, 2008.
- [2] Sevier, K.D. Low Energy Electron Spectrometry / K.D. Sevier // New York, John Wiley & Sons, 1972. –55 p.
- [3] Бриггс, Д. Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бриггса и М.П. Сиха [пер. с англ. под ред. В.И. Раховского и И.С. Реза] // М.: Мир, 1984.
- [4] Розанов, Л.Н. Вакуумная техника / Л.Н. Розанов // М.: Советское радио, 1982.
- [5] Фелдман, Л. Основы анализа поверхности и тонких пленок / Л. Фелдман, Д. Майер // М.: Мир, 1989.
- [6] Борман, В.Д. Об использовании процесса Костера-Кронига для исследования перехода нанокластеров металла в неметаллическое состояние / В.Д. Борман, С.Ч. Лай, М.А. Пушкин и др. // Письма в ЖЭТФ. – 2002. - Т. 76, В. 7.- С. 520 - 525.
- [7] Бриггс, Д. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // М.: Мир, 1984, – 140 с.
- [8] Wagner, C. D. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy / C. D. Wagner, W. M. Rigus, L.E. Davis // Physical electronics Div., Perkin-Elmer Corp., Eden Prairie, 1979.
- [9] Briggs, D Photoelectron spectroscopy and surface order: Some UPS and XPS observations on Ag(110) / D. Briggs, R.A. Marbrow, R.M. Lambert // Solid State Comm. – 1978. – Vol. 26. – P 1– 2.
- [10] Evans, S. Chemical and structural characterization of epitaxial compound semiconductor layers using X-ray photoelectron diffraction / S. Evans, M.D. Scott // Surf. InterfaceAnal. – 1981. – Vol. 3. –P.269.
- [11] Siegbahn, K. ESCA - Atomic, Molecular, and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy / K. Siegbahn, C.N. Nordling, A. Fahlman et al //Uppsala, Almqvist and Wiksells, 1967. [Имеется перевод: Зигбан, К. Электронная спектроскопия / К. Зигбан, К. Нордлинг, А.Фальман и др. // М.: Мир, 1971.]
- [12] Ghosh, P.K. Introduction to Photoelectron Spectroscopy / P.K. Ghosh //New York, Wiley-Interscience Publishers, 1983.
- [13] Grunthaner, P.J. Thesis / P.J. Grunthaner // Caltech., 1980.
- [14] Guittet, M.J. Bonding and XPS chemical shifts in ZrSiO₄ versus SiO₂ and ZrO₂: Charge transfer and electrostatic effects / M.J. Guittet, J.P. Crocombette, M. Gautier-Soyer// Phys. Review –2001. – Vol. 63. – P. 125117.
- [15] Wagner, C.D.X-ray excited Auger and photoelectron spectra of partially oxidized magnesium surfaces: The observation of abnormal chemical shifts / C.D. Wagner, P.Biloen // Surf.Sci. – 1973.– Vol. 35. –P. 82.
- [16] Crist, B.V. Handbooks of monochromatic XPS spectra. Volume 1.The elements and native oxides. / Ed. by B.V. Crist // XPS International Inc., 1999.
- [17] Crist, B.V. Handbooks of monochromatic XPS spectra. Volume 2.Commercially pure binary oxides and a few common carbonates and hydroxides. / Ed by B.V. Crist // XPS International LLC, 2005.
- [18] NIST Standard Reference Database 20, Version 4.1. / Data comp. and eval. by A.V. Naumkin, A. Kraut-Vass, S.W. Gaarenstroom, C.J. Powell [электронный ресурс] // NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database [<http://srdata.nist.gov/xps/>].
- [19] XPS/AES software. <http://www.xpsdata.com/>.
- [20] CasaXPS: Processing Software for XPS, AES, SIMS and More. <http://www.casaxps.com/>.

-
- [21] Николичев Д.Е. Локальная диагностика состава полупроводниковых наносистем методом сканирующей оже-микроскопии / Д.Е. Николичев, А.В Боряков // Учебно-методическое пособие. Издательство Нижегородского госуниверситета, 2009.
- [18] Gregg J.F., Petej I., Jouguelet E., et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2002. V. 35. P. 121–155.
- [23] Huang B., Monsma D.J., Appelbaum I. // Phys. Rev. Lett. 99, 177209 (2007).
- [24] Огнев А.В., Самардак А.С. // Вестник ДВО РАН, 2006, №4, с. 70 -80.
- [25] Данилов Ю.А. // Журнал Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского, 2010, № 5(2), с.339 – 346.
- [26] Данилов Ю.А. // Журнал Вестник РГРТУ, 2009, № 4.
- [27] Баграев Н.Т., Гимбицкая О.Н., Клячкин Л.Е. // Физика и техника полупроводников, 2009, т. 43, вып.1, с. 85 – 94.
- [28] Багмут А.Г., Багмут И.А., Жучков В.А.//ФИП, 2010, т.8, №1(8), с. 36 – 42.
- [29] Неволин В.Н., Фоминский В.Ю., Гнедовец А.Г., Романов Р.И.// ЖТФ, 2009, т.79, №11, с. 120 – 127.
- [30] Liu X., Furdyna J.K.// J.of Phys.: Condensed Matter 18 ,2006, P. R245 – R279.